

## LC. 13. STÉREOCHIMIE ET MOLÉCULES DU VIVANT.

### I. Introduction.

■. Nous avons vu en classe de seconde la notion d'isomérisie, c'est à dire qu'une formule brute peut correspondre à différentes molécules.

→ Diapo. tableau récapitulatif (le construire au fur et à mesure)

Et nous avons notamment vu que cela pouvait se traduire par des formules semi-développées différentes.

Dans ce cas nous parlons d'isomères de constitution.

→ Diapo. (savoir, isomérisie de fonction, de chaîne, de position).  
(tableau récap.)

mais dans la plupart de cas, les molécules que nous rencontrons doivent être représentées à trois dimensions et les formules semi-développées ne permettent pas de prendre en compte cette troisième dimension.

Nous allons voir que c'est en prenant compte de cette ~~troisième dimension~~ spatialité que la notion de stéréoisomères intervient.

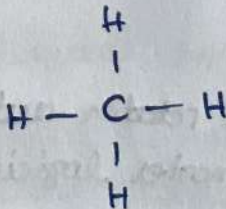
Pour cela nous avons d'abord besoin d'une représentation spatiale des molécules.



## I. Représentation spatiale des molécules : représentation de Cram.

molécule de méthane:

À savoir ce sont les chimistes français Le Bel et néerlandais Van't Hoff, qui émettent l'hypothèse que la structure d'un atome de carbone engagé dans 4 liaisons  $\rightarrow$  tétraédrique.



formule développée

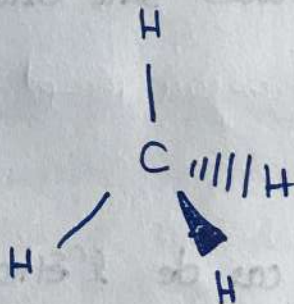
$\text{CH}_4$  : formule semi-développée

$\rightarrow$  Avogadro montre molécule 3D.

Représentation qui nous permet prendre compte de cette info:

CRAM.

$\rightarrow$  Faire au tableau



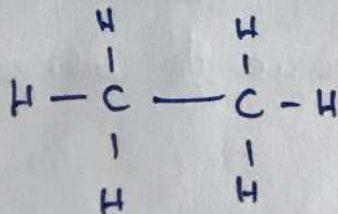
— plan du tableau  
(max de liaisons)

$\blacktriangle$  plan devant

$\text{||||}$  plan derrière.

$\rightarrow$  montrer dans le logiciel

molécule d'éthane :  $\text{C}_2\text{H}_6$ .



formule développée

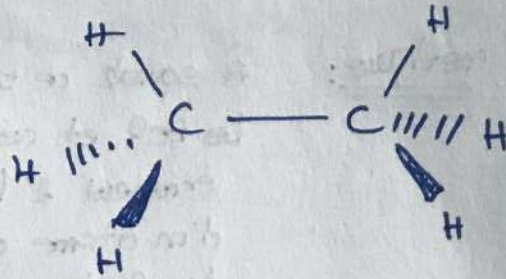
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$  formule semi-développée

mettre diapo



→ monter dans le logiciel

Faire au tableau:



mais ici rien n'est empêché de faire une rotation autour de la liaison entre les deux carbones. → monter logiciel.

~~Alors comment sont placés les 3 hydrogènes par rapport aux autres 3 ?~~ Alors je peux avoir différentes molécules en fonction de la position des 3 hydrogènes p/r aux autres 3 !  
présenter 2 conf ! Eclipsée et décalée

Dans ce cas, on voit qu'on a la même formule brute, la même formule semi-développée mais les deux molécules diffèrent par la position de leurs atomes dans l'espace.

Ces types de molécules sont dites stéréoisomères.

→ diapo (tableau récap)

Si on revient au cas de l'éthane, les 2 stéréoisomères que l'on a présentés diffèrent par une rotation autour d'une liaison: Stéréoisomère de conformation.

→ diapo. (tableau récap)

Bien mettre la définition de stéréoisomérie de conformation



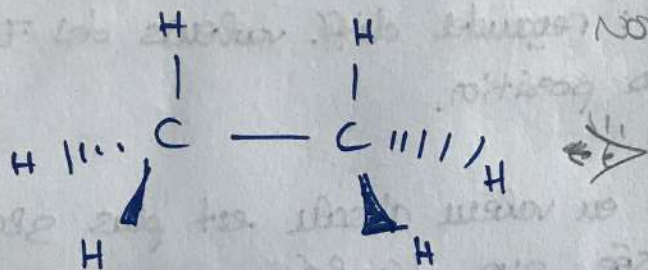
## II. Stéréoisomérisie de conformation

Pour bien voir les différentes conformations → représentation de Newman.

### II.4. Représentation de Newman

→ logiciel Avogadro

Expliquer qu'on regarde la molécule dans l'axe de la liaison carbone-carbone autour de laquelle on effectue la rotation. On choisit le côté

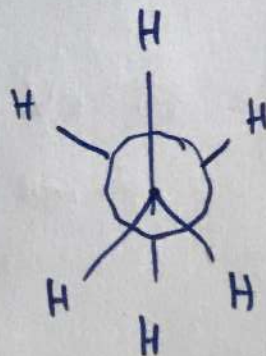
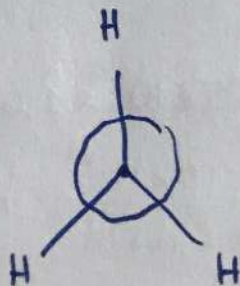
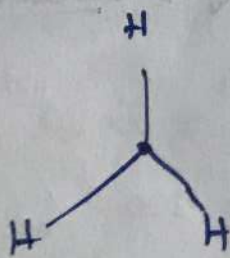


Normalement dessin au tableau ou sur diapo.

→ logiciel essayer de tourner la molécule pour la voir de face!

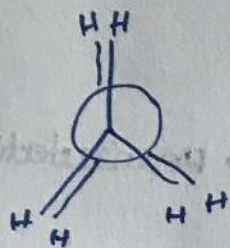
Dire que pour la liaison C-C on imagine qu'il y a un disque opaque qui empêche de voir une partie des liaisons placées derrière le disque ou dire que le deuxième C est dessiné comme un  $\bigcirc$  (cercle).

→ Faire au tableau une fois qu'on a montré avec Avogadro comment ça tourne.

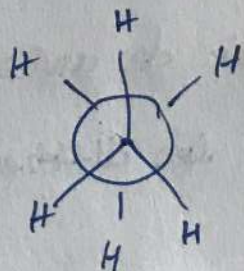


représenter comme ça pour plus de visibilité ③





éclipsée



décalée

Infinité de positions.

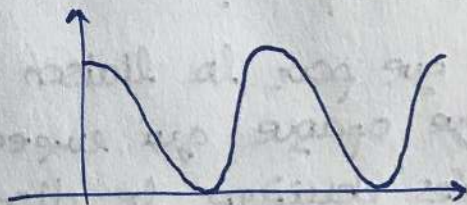
Interaction entre les substituants du carbone (ici les atomes d'hydrogène). Quelle est la conformation la plus stable?

## II:2 Étude énergétique: stabilité

→ logiciel avogadro: regarder diff. valeurs des  $E_p$  en fonction de la position.

montrer que l' $E_p$  en valeur absolue est plus grande quand conf. éclipsée que décalée.

montrer la courbe d'énergie potentielle en fct de l'angle  $\omega$  de rotation. → Diapo



pas faire le totale.

Ne pas faire l'exemple d'autres molécules, pas le temps!

À savoir: ordg barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conf. à l'autre  $E \sim 10 \text{ kJ/mol}$

Conclusion: conformation la plus stable:  $E_p \downarrow \rightarrow$  décalée

$$E_{(T_{\text{amb}})} \approx \frac{3}{2} k_B T \approx 25 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \approx 25 \times 10^{-3} \times 1,6 \times 10^{-19} \approx 5 \times 10^{-21} \text{ J}$$

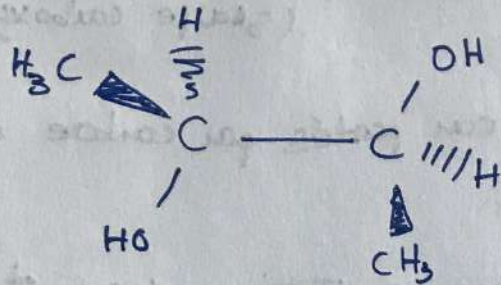
par mol?

$$\frac{5 \times 10^{-21}}{6,02 \times 10^{-23}} = 10^2 = 100 \text{ J/mol}$$

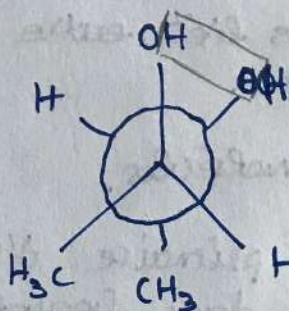
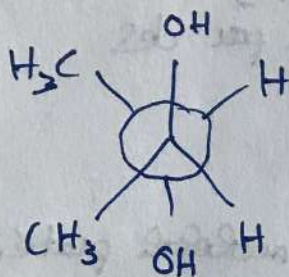


→ Exemple du butan-2,3-diol. Important à faire car ça sert de liaison avec la prochaine partie.

Il est présent dans le vin, responsable de certains arômes.



→ montrer sur Avogadro



Plus stables à priori → décalées. Mais si on regarde

Legendre Hugo.

Liaison hydrogène → intramoléculaire. Elle stabilise la molécule.

Transition: l'établissement des liaisons hydrogène joue un rôle important en biologie. On peut la mettre en perspective à travers l'étude des acides  $\alpha$ -aminés et des protéines.



## II.3. Les acides $\alpha$ -aminés : formation des protéines.

Acide  $\alpha$ -aminé : formés d'une fonction amine et une fonction ~~carbone~~ acide carboxylique (groupe carboxyle)

→ diapo.  $\alpha$ -aminés can portés par carbone  $\alpha$ .

mélange Nabil @ Hugo. @ TS pag 496 Hadette.

Protéines : acides aminés liés entre eux par des liaison peptidiques.

on forme des macromolécules.

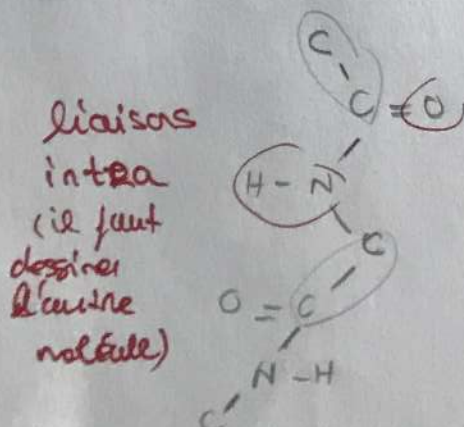
Dire que la structure primaire d'une ~~molécule~~ protéine dépend de l'ordre dans lequel ~~on~~ sont enchaînés les diff. acides  $\alpha$ -aminés.

la structure secondaire d'une protéine dépend de sa géométrie → conformation

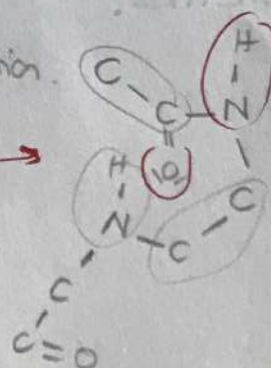
$\rightarrow$  hydrogène  
liaisons intramoléculaires : hélice alpha  
liaisons hydrogène intermoléculaires : feuillet beta

lien avec la conformation ?

on voit sur la diapo



en fait de  
la conformation.  
← tourner →



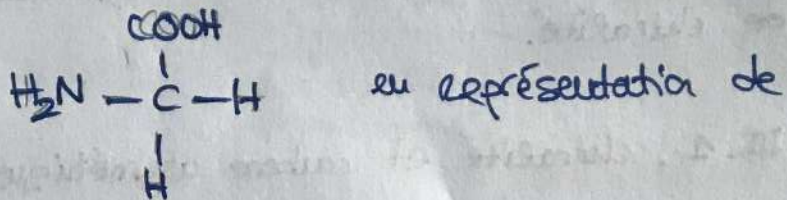
liaisons inter

Propriétés  
protéines différentes.  
Regardel Hugo

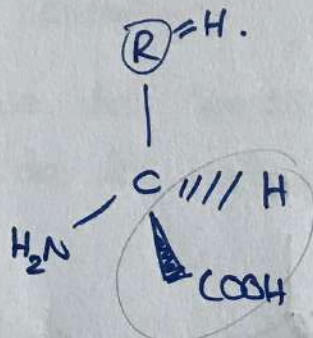


Nous venons de voir l'importance de la conformation en biologie avec l'exemple des protéines et d'acides  $\alpha$  aminés.

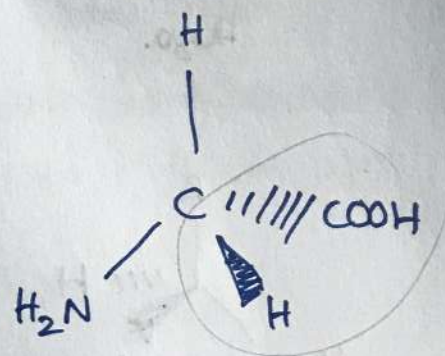
On peut par exemple représenter l'acide  $\alpha$ -aminé glycine



Clam:



mais aussi:



→ Faire avec Avogadro.

Ces molécules ont la même forme semi-développée mais elles ne sont pas identiques ! Pour passer de l'une à l'autre il faut ROMPRE une liaison.

J'ai donc 2 stéréoisomères mais pas de conformation puisque je n'ai pas effectué de rotation.

On introduit alors les stéréoisomères de configuration

→ diapo. (tableau récapit)



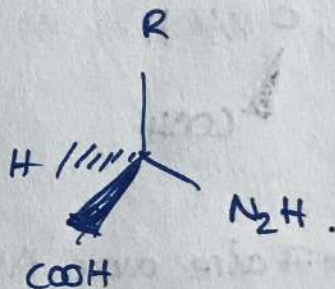
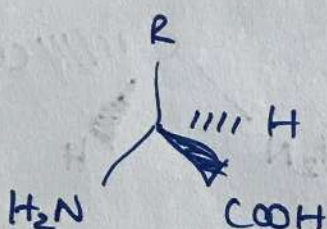
### III. Stéréoisomères de configuration.

→ diapo : définition.

Les diff. stéréoisomères de configuration que l'on peut rencontrer sont liés à leur symétrie et à la notion de chiralité.

#### III. 1. Chiralité et carbone asymétrique

Hugo.



carbone asymétrique → chiralité.

Deux molécules qui se représentent sont appelées énantiomères.

Définition: diapo

NE PAS FAIRE CIP (Cahn-Ingold-Prelog).

#### III. 2. Enantiomères

Deux énantiomères ont des propriétés différentes.

- Leurs propriétés physiques ( $T_{ch}$  d'ébullition, masse volumique, solubilité, enthalpies de formation) sont identiques. Il y a une propriété physique qui diffère, c'est le pouvoir rotatoire.



Définir avec schéma

→ diapo

Loi de Biot  $\alpha_{exp} = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c_{conc}$

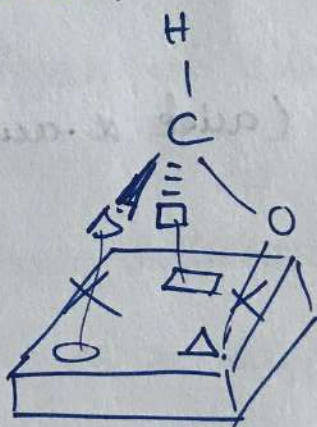
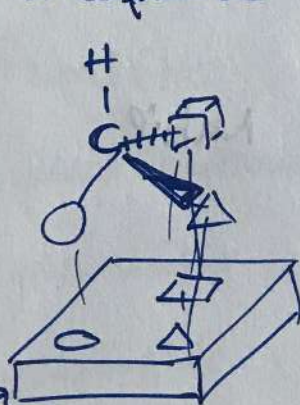
plan de polarisation subit une rotation d'un angle  $\alpha_{exp}$ .

(+) ou (-) ne pas dire

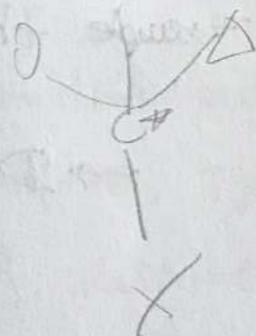
seul aiguille  
d'une main

- propriétés chimiques: pag 440 PCSI. ~~Saint~~ Fosset.  
l'analyse des réactions chim. de deux énantiomères  
dépend de la nature de réactif qui interagit avec  
eux.

Exemple de l'odolant:



Nabil.



on voit que dans le cas de droite ça marche pas.

Attention: il faut que cette molécule soit  
chirale pour que la réaction soit différente

avec chaque énantiomère: on conclut que  
l'odolant est formé des molécules chirales car  
~~l'odeur~~ l'odeur est diff. en fon de l'énantiomère

Exemple: Le limonène. Nabil



Transition: mais qu'est ce qu'il se passe si on a deux molécules qui ne sont pas superposables ~~et~~ et qui ne sont pas images l'une de l'autre?

→ Diastéréoisomères. → Diapo (récapit)  
Il faut parler de 2 carbones asymétriques

### III. 3. Diastéréoisomères

→ Diapo → définition

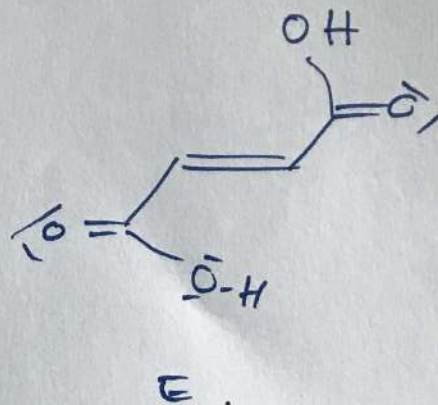
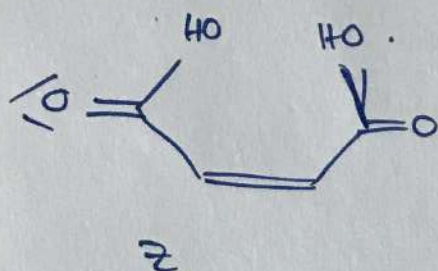
Exemple thréonine (acide  $\alpha$ -aminé) Nabil

→ Diapo.

En classe de première nous avons abordé les stéréoisomères Z et E, ce sont des diastéréoisomères qui proviennent du fait qu'il n'est pas possible d'avoir une rotation de la double liaison carbone.



Il existe deux stéréoisomères de configuration  $Z$  et  $E$ : Exemple acide maléique / fumarique.



Diast. Nabil

On voit que les deux ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir ni superposables  $\rightarrow$  diast.

Propriétés physiques et chimiques ?

On peut mesurer le T<sub>f</sub> des deux  $\rightarrow$  différente!!

propriétés physiques différentes, pouv. sol, T<sub>fus</sub>

propriétés chimiques  $\rightarrow$  différentes! réactivité

CONCLUSION.