



- Enantiomère : toutes les propriétés physiques sont identiques sauf le pouvoir rotatoire.
- Carbone stéréogène vs asymétrique : est-ce que chirale il peut y avoir d'autre élément stéréogénique ?
- Si on prend une amine. Changement de parapluie très rapide à température ambiante. Est-ce qu'on peut isoler ? Les amines avec 3 substituants différents sont achirales. Si l'azote est inclus dans un cycle, contrainte stérique bloque et donc elle est chirale. 42'14
- Existe-t-il d'autres éléments stéréogènes ? Existe-t-il de la chiralité non centrée sur un atome ? Hélice enroulement dans un autre sens. Chiralité hélicoïdale. Coquille d'escargot. Élément de chiralité hélicoïdale, escalier en colimaçon, les pas de vis.
- Énergie de cohésion d'un cristal : énergie réticulaire
- pKa acide maléique et fumarique : revoir le tp correspondant.
- Déterminer la configuration absolue d'une molécule.
- Comment on fait si on sait s'il est chirale ? Mesure du pouvoir rotatoire :
- Déterminer la **configuration absolue** ? 55'08. Former un diastéréoisomère à partir d'un composé chirale.
- Diffraction par des rayons X : agencement spatial exact des atomes. 57'27
- Nomenclature de Fischer pour les sucres. Dessiner le D glucose.
- Stratégie de synthèse en synthèse peptidique :
- 1'06 : Merfield Nobel polystyrène
- Structure primaire secondaire (repliement local), tertiaire (3D). 1'09.
- 1'10 : Mécanisme de la vision rétinale. De quelle famille de molécule du vivant pour le rétinale. Le rétinale n'est pas une protéine. Terpène (?) 1'13
- Médicament 1 :15. Thalidomide. Tératogène racémique Le composé est épi-mérisé à l'intérieur du corps.
- 1ère STL option biochimie : représentation de Fischer. Mettre Fischer dans la leçon . Oui !
- Modèle moléculaire : pour voir qu'il faut casser une liaison pour la configuration v conformation
- <https://www.youtube.com/watch?v=0rupQ6wlUCQ> Pouvoir rotatoire de la carvone







## A – Relations structures et propriétés des biomolécules

**Objectif de formation** : étudier les liens entre la structure et les propriétés physico-chimiques des biomolécules ainsi que la nature des interactions intermoléculaires à l'origine de phénomènes biologiques dynamiques.

**Notions déjà abordées** : molécule organique, molécule minérale, atome, ion (2GT).

Pour l'élève, objectifs en fin de formation			Pour le professeur, en cours d'année
item	SAVOIR-FAIRE	CONCEPTS	ACTIVITÉS TECHNOLOGIQUES
1	Identifier les principales fonctions chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, amine, amide, ester) associées aux groupes caractéristiques dans une molécule.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fonction chimique.</li> <li>- Groupe caractéristique.</li> </ul>	Activités de tri et de repérage des groupes caractéristiques dans des molécules organiques variées d'intérêt. ⇔ <b>Physique-chimie et mathématiques</b>
2	Représenter la formule semi-développée cyclique du D-glucose. Comparer les formules semi-développées cycliques et linéaires des molécules de D-galactose, D-fructose, D-ribose, D-désoxyribose à celle du D-glucose.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Représentation plane de Haworth.</li> <li>- Représentation plane de Fischer.</li> <li>- Projection.</li> <li>- Aldose.</li> <li>- Cétose.</li> <li>- Hexose/pentose.</li> </ul>	 Construction ou manipulation de modèles moléculaires. Comparaison des principaux oses au D-glucose. Activités de tri et de repérage. Activités de mémorisation de la molécule de D-glucose. ⇔ <b>Physique-chimie et mathématiques</b>
3	Identifier dans le maltose, lactose, saccharose, amidon et glycogène la nature du (des) ose(s).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Monomère/dimère.</li> <li>- Monomère/polymère.</li> <li>- Liaison osidique.</li> <li>- Ose/oside.</li> <li>- Holoside.</li> </ul>	Activités de tri et de repérage de la nature du(des) ose(s) au sein d'un oside simple.
4	Représenter la formule générique d'un acide α-aminé de la série L. Expliquer la nature asymétrique de l'atome de carbone α dans un acide aminé.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fonction amine.</li> <li>- Fonction acide carboxylique.</li> <li>- Radical.</li> <li>- Projection de Fischer.</li> <li>- Acide α-aminé.</li> <li>- Acide aminé L.</li> </ul>	 Construction ou manipulation de modèles moléculaires. Écriture en formule semi-développée d'une molécule d'acide α-aminé. ⇔ <b>Physique-chimie et mathématiques</b>

5	<p>Schématiser la structure primaire d'un peptide en mettant en évidence la liaison peptidique.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Liaison peptidique.</li> <li>- Séquence d'acides aminés.</li> <li>- Extrémité C-terminale.</li> <li>- Extrémité N-terminale.</li> </ul>	<p>Représentations en formule semi-développée de peptides simples.</p> <p>Repérage des liaisons peptidiques au sein d'un peptide.</p> <p>Orientation de séquences peptidiques.</p>
6	<p>Identifier la cystéine, la valine, la sérine, la lysine et l'acide glutamique.</p> <p>Repérer un acide aminé hydrophobe au sein d'une protéine.</p> <p>Identifier au sein d'une protéine la nature des liaisons intervenant dans sa structure tridimensionnelle.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pont disulfure.</li> <li>- Interactions hydrophobes.</li> <li>- Liaison ionique.</li> <li>- Structure tridimensionnelle.</li> <li>- Protéine fonctionnelle.</li> </ul>	<p>Utilisation d'un tableau présentant les classes d'acides aminés.</p> <p> Exploitation de documents, de banques de données numériques et/ou de logiciels de modélisation moléculaire de protéines pour relier les propriétés des chaînes latérales des acides aminés à la structure tridimensionnelle.</p> <p>Mise en évidence du lien entre la structure et la fonction de l'hémoglobine dans le contexte de la drépanocytose.</p>
7	<p>Repérer au sein d'un acide nucléique la base, l'ose et le groupement phosphate composant les nucléotides.</p> <p>Représenter une séquence nucléotidique à l'aide des lettres symboles représentant les bases azotées.</p> <p>Identifier les points communs et les différences entre une molécule d'ADN et une molécule d'ARN.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nucléotide.</li> <li>- Ribose/désoxyribose.</li> <li>- Base azotée.</li> <li>- ATCG/AUCG.</li> <li>- Orientation 5'→3'.</li> <li>- Brin d'ADN/brin d'ARN.</li> </ul>	<p>Description de la structure primaire de l'ADN.</p> <p> Visualisation 3D à l'aide de logiciels.</p> <p>Repérage de l'orientation de la liaison phosphodiester.</p> <p>Orientation d'une séquence de nucléotides.</p>
8	<p>Expliquer l'influence des paramètres physicochimiques sur la conformation des biomolécules.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Liaisons faibles intramoléculaires.</li> <li>- Structure tridimensionnelle.</li> <li>- Dénaturation.</li> <li>- pH limite.</li> <li>- Température limite.</li> </ul>	<p>Mise en évidence de l'importance des liaisons faibles en faisant varier le pH ou la température.</p>

9	Expliquer le rôle des liaisons hydrogène entre les acides nucléiques monocaténaires pour leur interaction spécifique.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Liaisons hydrogène inter-caténaires.</li> <li>- A=T.</li> <li>- C≡G.</li> <li>- A=U.</li> <li>- Hybridation moléculaire.</li> </ul>	Repérage visuel des liaisons hydrogène entre les bases azotées de deux brins d'ADN complémentaires antiparallèles.
10	Représenter la formule semi-développée d'un acide gras saturé. Représenter la formule semi-développée d'un acide gras mono-insaturé à partir de son écriture en nomenclature officielle.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fonction acide carboxylique.</li> <li>- Chaîne carbonée.</li> <li>- Saturation/insaturation.</li> <li>- Nomenclature officielle des acides gras insaturés.</li> </ul>	Écriture en formule semi-développée de quelques acides gras saturés et insaturés. Repérage des insaturations.  Manipulation de maquettes moléculaires.
11	Reconnaître le noyau stérane d'une hormone stéroïdienne ou d'une vitamine liposoluble.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cholestérol.</li> <li>- Noyau stérane.</li> </ul>	Comparaison de la structure des hormones stéroïdiennes de la reproduction et de la vitamine D avec celle du cholestérol.
12	Identifier dans une biomolécule les zones pouvant interagir avec l'eau. Prévoir les liaisons faibles qui peuvent s'établir avec l'eau.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Électronégativité.</li> <li>- Polarité.</li> <li>- Liaison hydrogène.</li> <li>- Hydrophile/hydrophobe.</li> </ul>	Repérage des parties hydrophobe et hydrophile d'une biomolécule. Activités expérimentales permettant de relier la polarité des molécules à leurs propriétés hydrophobes ou hydrophiles. Interprétation d'associations de phospholipides en micelles.
13	Schématiser un phospholipide. Représenter schématiquement une membrane biologique dans un environnement aqueux. Expliquer la différence fonctionnelle entre un récepteur et un transporteur.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bicouche phospholipidique.</li> <li>- Protéine membranaire.</li> <li>- Transporteur/récepteur.</li> <li>- Micelle.</li> <li>- Phospholipide.</li> <li>- Acide gras.</li> <li>- Amphiphile.</li> </ul>	Repérage des parties hydrophiles ou hydrophobes d'une molécule pour prédire ses propriétés vis-à-vis de la membrane plasmique.  Observation d'électronographies ou de vidéos. Analyse de différents schémas de cellules présentant des récepteurs et des transporteurs afin de les différencier (entérocytes, cellule rénale, etc.).

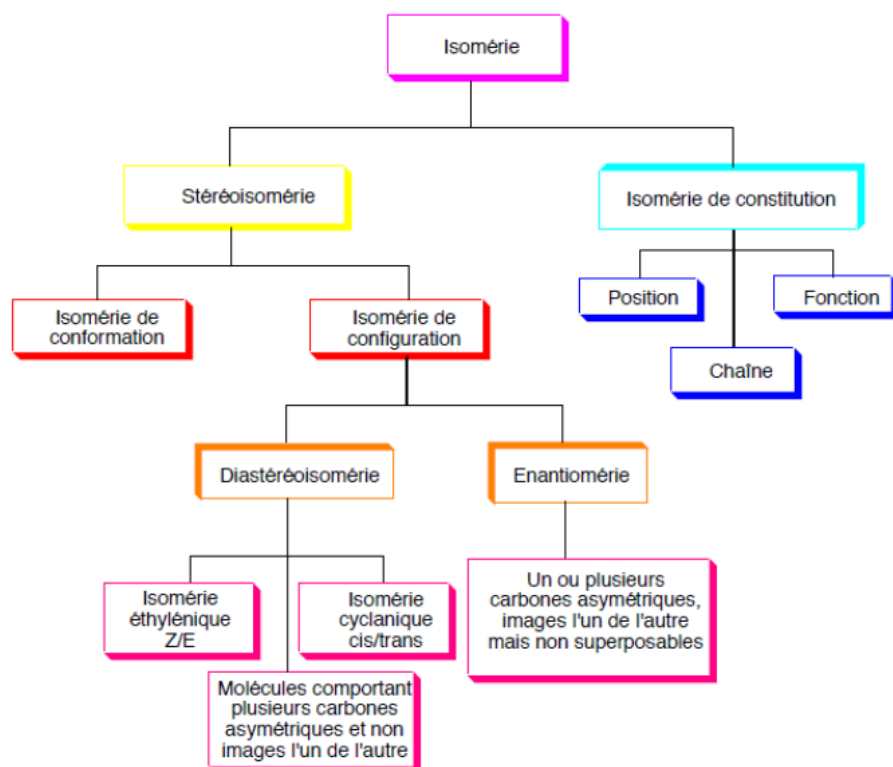
# LC-13 Stéréochimie et Molécules du vivants

Le but de cette leçon est de présenter des outils **et** de les illustrer sur les molécules du vivant. Il faut trouver un équilibre entre outil et exemple.

Introduction : Relation d'isomérisation : on parle de relation d'isomérisation entre deux molécules si elles ont la même formule brute.

Rappel : 1- Isomérisation de constitution : Même formule brute mais formules semi-développées *plane* différentes. (ex : isomérisation de chaîne [butane, isobutane], isomérisation de position [1-chloropropane, 2-chloropropane], isomérisation de fonction [propan-1-ol et méthoxyéthane])

**2- Stéréoisomérisation : Même formule semi-développée *plane* mais molécule différente dans l'espace 3D.**



## I- Stéréoisomérisation de conformation

Définition de Stéréoisomérisation : **Même formule semi-développée *plane* mais molécule différente dans l'espace 3D.**

- Pour introduire les 2 types de Stéréoisomérisation : Logiciel Avogadro (je pense qu'il faut faire la manip avec les mains en simulant un modèle moléculaire)



- Conformation **décalée** vs conformation **éclipsée** (pour l'éthane, ce sont les interpénétrations des nuages électroniques qui explique la répulsion.) Pour le butanediol, la conformation la plus stable est celle qui utilise les liaisons hydrogènes.

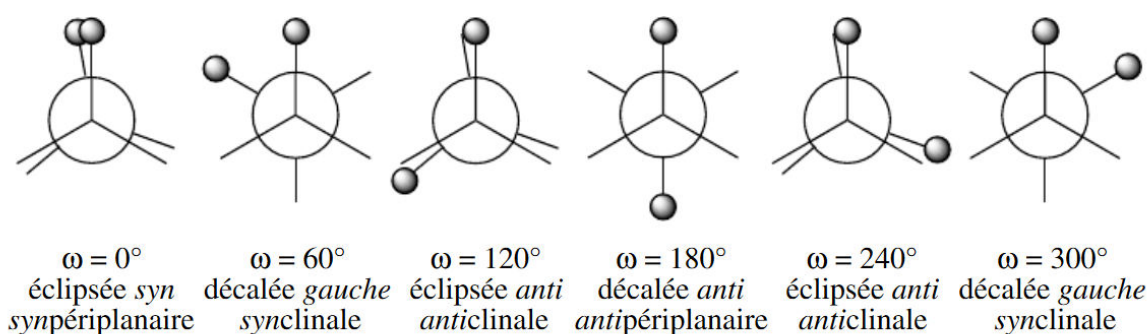
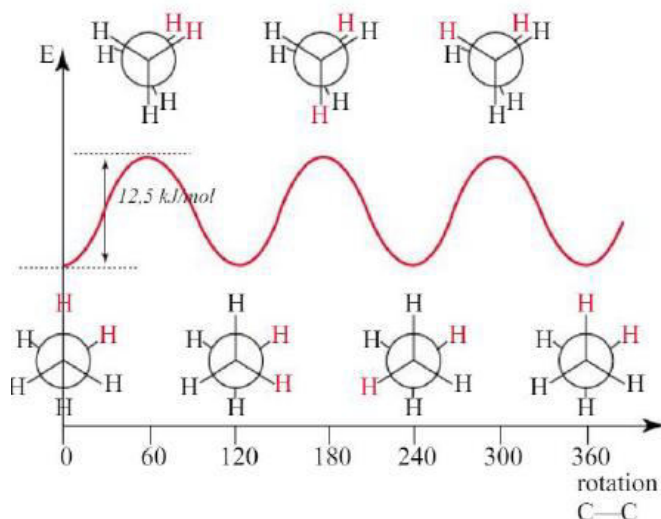


FIGURE 7.45 – Conformations du butane en projection de NEWMAN et nomenclature  
Il existe deux types de nomenclature des conformations remarquables de la molécule.

La première utilise les mots **éclipsé** et **décalé** déjà introduits lors de l'étude de la molécule d'éthane. Chaque terme est ensuite complété par la position relative des deux groupes méthyle : *syn* pour  $\omega = 0$ , *gauche*, pour  $0 < |\omega| < 90^\circ$  et *anti* pour  $90 \leq |\omega| \leq 180^\circ$ . Ici, le mot « *gauche* » n'est pas le contraire de « *droit* » mais renvoie à un autre sens : « *qui n'est plus droit ou plan ; en géométrie, une courbe est dite gauche si tous ses points ne sont pas contenus dans le même plan* » (Dictionnaire de l'Académie, 9<sup>e</sup> édition).

La deuxième, moins couramment employée est plus générale : elle utilise le préfixe *syn* dans le cas où les deux groupes  $-\text{CH}_3$  sont du même côté du plan horizontal (*anti* dans le cas contraire) et le suffixe *planare* si les deux groupes  $-\text{CH}_3$  sont dans un même plan vertical (*clinal* dans le cas contraire). On retrouve ce vocabulaire dans la description du déroulement stéréochimique de certaines réactions.

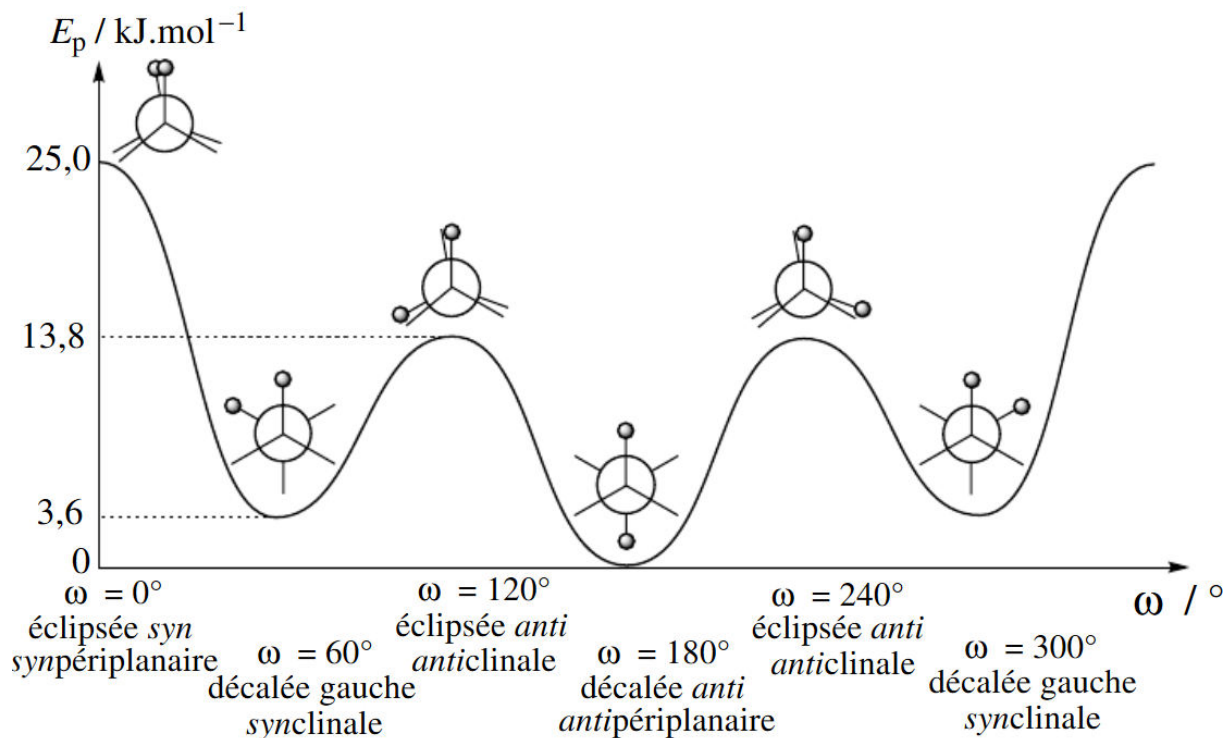
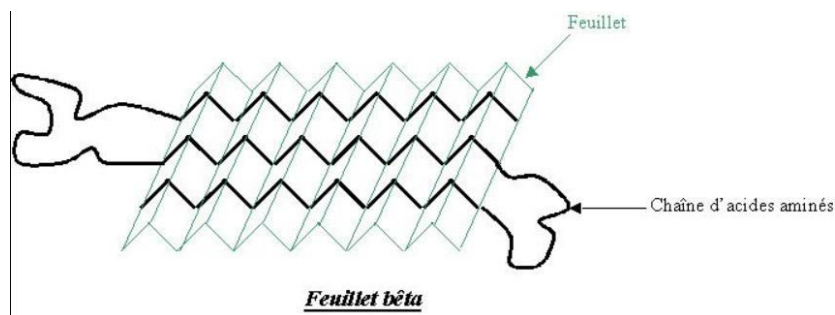


FIGURE 7.46 – Courbe d'énergie potentielle conformationnelle du butane

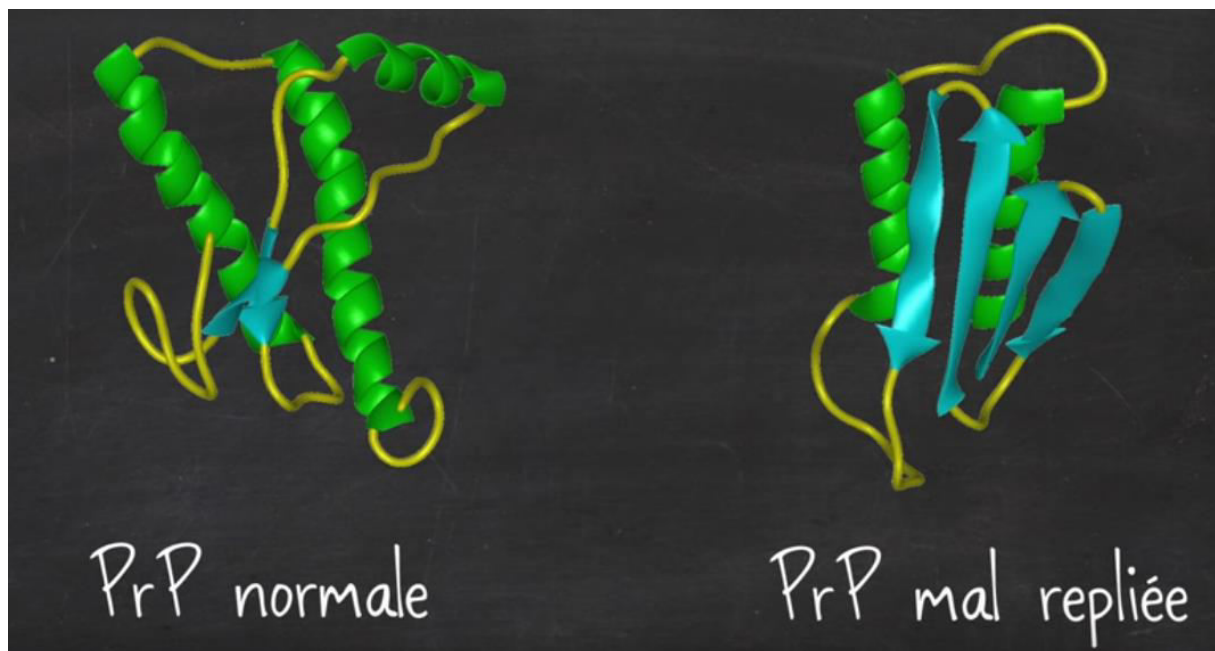
**REMARQUE IMPORTANTE :** Il faut signaler que les interactions répulsives des nuages électroniques ne sont pas les seules à prendre en compte. Il y a aussi les liaisons hydrogènes. (Exemple du ethandiol)

- Des acides aminés aux protéines. <https://www.youtube.com/watch?v=qFD04mSKNPA> Le fait d'avoir parlé des liaisons H précédemment permet de faire la transition avec la structure secondaire. On peut parler de la représentation de Fisher (Je vois pas l'intérêt...)
- **Hélice alpha et Feuillet Beta : Lire les pages wiki à ce sujet : Introduire brièvement la structure.**



- Exemple de protéine utile pour l'organisme : hémoglobine (transport du dioxygène), ADN polymérase (réplication de l'ADN), Collagène (fibre os, cartilage), fibre musculaire. Il faut insister sur l'importance des protéines dans notre corps. (Si tu veux un rappel sur l'ADN, j'ai mon mémoire de maîtrise dans le dossier)
- Si les molécules n'ont pas la bonne conformation → ex : Maladies à Prion : Protéine de la vache folle PrP (Protéine à Prion) <https://www.youtube.com/watch?v=xS9dW25tJc0>





Accumulation agrégation mystérieuse néfaste dans le système nerveux ! **Encéphalopathie spongiforme bovine (ESB)**, également appelée « **maladie de la vache folle** ». Intérêt de la chimie comprendre le mécanisme pour combattre ce type de maladie ... Susciter des vocations.

## II- Stéréoisomérisation de configuration

- 1- Chiralité Définition : Objet chiral non superposable dans son image dans un miroir. Exemple main [coquille d'escargot, escalier en colimaçon] (attention on peut coller nos mains l'une sur l'autre mais pas les supporter). Au niveau des molécules. Ex : exemple de molécules sans carbones stéréogènes :



2- Aspect historique Pasteur : <http://www.societechimiquedefrance.fr/Acide-tartrique.html>

3- Condition suffisante de chiralité : carbone asymétrique.

4- Notion à aborder énantiométrie, diastéréoisométrie (notion de relation entre deux entités)

5- Comparaison des propriétés des énantiomères FOSSET PCSI Chap 7 p432. On comprend bien que ce sont certaines propriétés physiques scalaires qui sont identiques.

**Pté chimiques : En l'absence de tout autre composé chiral, les deux énantiomères d'une molécule chirale réagissent identiquement avec une molécule achirale, alors que les deux énantiomères d'une molécule chirale réagissent différemment avec une molécule chirale.**

Odeur de la carvone dans la vidéo + Pouvoir rotatoire : cf.p20 nabil

<https://www.youtube.com/watch?v=0rupQ6wUCQ>

6- Expérience : cf pdf dans le dossier + <http://www.chimix.com/an16/bac16/usa1.html>

Pourquoi température de fusion ? (liaison hydrogène) Pourquoi solubilité ? (apolarité lié à symétrie)

fe