

LC13 - Stéréochimie et molécules du vivant

21 mai 2019

Table des matières

1	Stéréoisomérie de conformation	2
1.1	Représentation de CRAM	2
1.1.1	Il faut tenir compte de la géométrie	2
1.1.2	Représentation de CRAM	3
1.2	Conformations remarquables d'une molécule	3
1.2.1	Conformations d'une molécule	3
1.2.2	Stabilité des conformations	3
2	Énantiométrie	4
2.1	Chiralité et centres stéréogènes	4
2.1.1	Chiralité	4
2.1.2	Centre stéréogène	5
2.2	Propriétés physiques des énantiomères	5
2.2.1	Expérience : différence d'odeur entre les énantiomères	5
2.2.2	Autres exemples :	5
3	Propriétés physiques des diastéréoisomères	6
3.1	Comparaison des températures de fusion	6
3.2	Expérience	6
3.3	Diastéréoisométrie ZE dans le vivant ?	6
	C'est le moment de sortir les modèles moléculaires	

Prerequis

- Formule développée
- Loi de Coulomb
- notion d'acides aminés
- notion de forces de Wan-der-Walls et de liaisons hydrogènes

Références :

- Bordass *Physique Chimie TS* collection ESPACE p257-291.

Introduction

Dans votre scolarité, vous avez appris à reconnaître quelques groupes caractéristiques de par les différents enchaînements atomes qui les constituent. Cependant, je peux vous faire sentir une orange et un citron. Cela n'a pas la même odeur. Pourtant, je peux vous montrer que les deux arômes ont la même formule développée.

♪ Transition :

Comment peut-on expliquer cette différence ? De la classe de 1ere S vous connaissez déjà la (dia)stéréoisomérisie Z-E impliquant des liaisons doubles $C=C$. Nous allons en voir d'autre.

1 Stéréoisomérisie de conformation

Pour un récap sur les différents isomères voir la page [suivante](#).

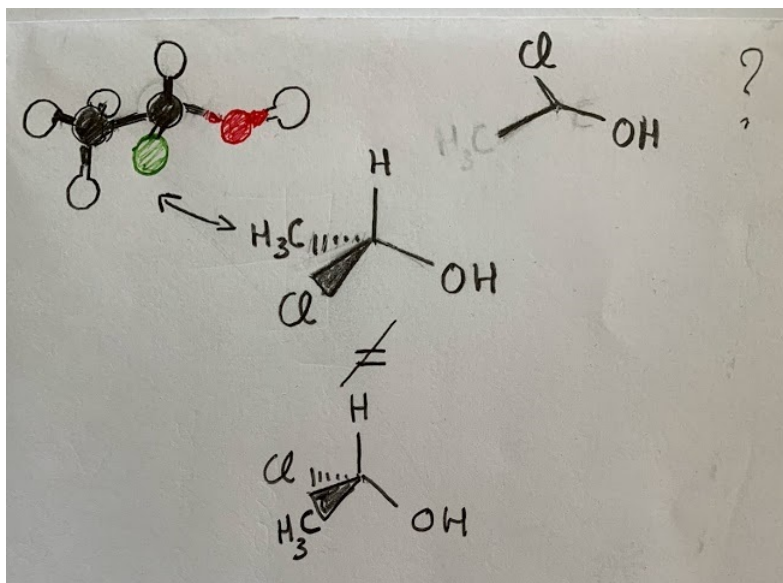
Rappel : **Deux molécules stéréoisomères ont la même formule semi-développée mais des arrangements d'atomes différents dans l'espace.**

1.1 Représentation de CRAM

Lorsque l'on écrit une formule topologique, on ne rendait pas compte de l'arrangement spatial des atomes et donc de la géométrie de la molécule.

1.1.1 Il faut tenir compte de la géométrie

Dans l'Éthane, on voit bien que les H ne sont pas coplanaires. Pour l'exemple, on prend une molécule un peu exotique : le *1-chloro-ethanol* (ne pas dire le nom. Juste le savoir) que l'on construit en modèle moléculaire.



La représentation de droite peut correspondre à deux molécules différentes (les montrer).

1.1.2 Représentation de CRAM

Une représentation plus adaptée pour tenir compte de sa géométrie est la représentation de *CRAM* :

- Une liaison contenue dans le plan de la feuille est marquée par un trait plein.
- Une liaison entre un atome du plan et un atome en avant par rapport à ce plan est marquée par un triangle plein.
- Une liaison entre un atome du plan et un atome en arrière par rapport à ce plan est marquée par un triangle hachuré.

Les angles entre les liaisons doivent être respectés :

109 °C pour les carbones liés à 4 atomes.

120 °C pour les carbones liés à 3 atomes dont un par une liaison double. (cétone ...)

Avec cette nouvelle représentation, on peut enfin différencier les deux molécules précédentes.

1.2 Conformations remarquables d'une molécule

Très inspiré de l'activité 3p260 du Bordass.

On montre aux élèves la molécule d'éthane.

1.2.1 Conformations d'une molécule

Les liaisons simples sont des liaisons relativement faibles et les groupes portés par les atomes d'une double liaison sont libre de tourner autour de l'axe de la liaison.

On appelle Conformations d'une molécule les géométries obtenues par simple rotation autour de **liaisons simples**

1.2.2 Stabilité des conformations

Pour repérer les différentes conformations, on colle un *post-it* jaune sur un atome d'hydrogène de chaque côté de la liaison $C - C$; On note α l'angle de torsion¹. C'est l'angle apparent entre les liaisons $C - H$ des deux atomes marqués lorsque l'on regarde² dans l'axe de la liaison $C - C$.

Les hydrogènes sont des petites boules pareillement chargées mais de même charge. Elles se repoussent. On parle de **gène stérique**.

On peut donc intuitivement l'énergie de la molécule qui va en $E_p = E_0 \cos(\alpha)$. Il y a une infinité d'angles possibles. Mais deux types se distinguent :

Les maxima, quand trois des H sont cachés sont les **conformations éclipsées**.

Les minima d'énergie, qui correspondent au moment où on voit les six atomes d'hydrogène de notre point de vue. On parle de **conformation décalée**.

Considérons maintenant qu'on remplace les atomes *post-it* par des groupes CH_3 plus volumineux. Cette fois-ci, le profil d'énergie change qualitativement. On a alors une seule conformation qui minimise la gêne stérique. C'est donc la **conformation la plus stable**

1. Certains parlent d'angle dièdre

2. Regarder la représentation de Neumann pour les questions...

♪ Transition : Stéréoisomères et molécules du vivant

Les Enzymes sont des molécules du vivant qui assurent une grande partie des réactions chimiques nécessaires au fonctionnement des cellules vivantes. Elles sont des longues chaînes d'acides aminés. Elle adopte une conformation compact qui est un autre stéréoisomère de conformation d'après le modèle étudié précédemment. Si l'on chauffe l'acide aminé il peut reprendre sa conformation d'origine.

Elles disposent d'un **site réactif** dans laquelle un réactif spécifique vient se fixer puis participer à une réaction nécessaire à la survie de la cellule. Cette grande spécificité est due en partie à des géométrie complémentaires très restrictives. On parle de modèle clé-serrure.

Si une molécule n'a pas la bonne géométrie, la réaction ne se fera pas. Mais elle pourrait se lier à une autre enzyme et donner lieu à une autre réaction^a. Ici une simple rotation ne peut pas expliquer ce procédé. **Deux stéréoisomères n'ont pas a nécessairement les mêmes propriétés biologiques**

^a. Voir activité 3p276

2 Énantiométrie

Pourquoi l'orange et le citron n'ont pas la même odeur ?

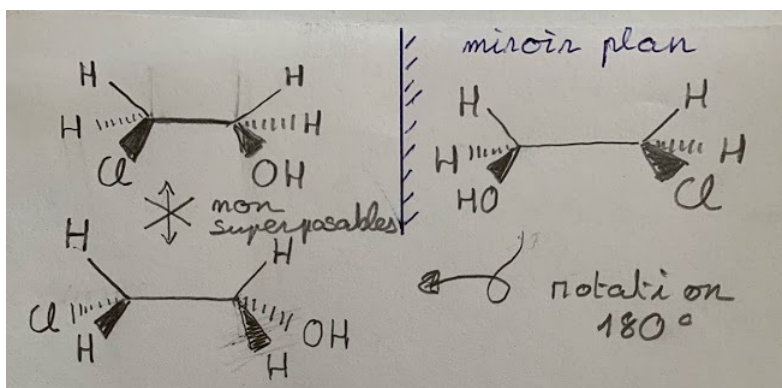
2.1 Chiralité et centres stéréogènes

2.1.1 Chiralité

Un objet Chiral est non superposable à son image dans un miroir plan.

Regardez vos mains ! elles sont images l'une de l'autre mais non superposables.

Certaines molécules sont également chirales. Reprenons notre molécule de départ (1-chloroethanol). Prenons un miroir plan et faisons son image. Construisons en parallèle son image par le miroir "en vrai" avec le modèle moléculaire³. Ils sont non superposables.



Cette molécule est donc chirale.

Pour préciser : une molécule chirale est une molécule **dont aucune conformation** n'est superposable à son image dans un miroir plan

³. Il peut être bon de représenter sur transparent les molécules en questions et de leur faire faire la rotation à 180° (comme sur la figure)

2.1.2 Centre stéréogène

on remarque que la molécule précédente possède une propriété structurale : son atome de carbone est lié à 4 groupes différents. C'est ce qui cause ici la chiralité de la molécule⁴.

On appelle centre stéréogène un atome formant quatre liaisons avec quatre groupes différents. On s'intéressera ici surtout aux carbones stéréogènes que l'on notera C^* . Cependant d'autres atomes⁵ comme le phosphore peuvent être stéréogènes.

2.2 Propriétés physiques des énantiomères

On dit que **deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan mais non superposables sont des énantiomères**

Mélange racémique : mélange équimolaire de deux énantiomères.

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques et chimiques vis-a-vis de substances achirales.

On a vu que les enzymes et les protéines qui assurent des rôles dans les êtres vivants sont composés d'acides aminés. Or, à l'exception de la glycine, tous les acides α -aminés naturels possèdent un atome de C^* . Les acides α -aminés L représentent la quasi-totalité des acides α -aminés présents dans les protéines (l'ADN et le sucre sont D).⁶

La plupart des sites actifs spécifiques de l'organisme sont chiraux donc **2 énantiomères n'auront pas les mêmes effets sur un organisme vivant**. (Ce qui se comprend avec le modèle de clef serrure)

2.2.1 Expérience : différence d'odeur entre les énantiomères

Pour l'illustrer, on fait sentir un petit peu de $\pm$ Carvone $\pm$ limonène $\pm$ menthol voir **JFLM2 p16**.

2.2.2 Autres exemples :

Exemple : La L-Dopa permet de traiter la maladie de Parkinson, alors que son énantiomère est toxique. D'où l'importance de savoir parfaitement isoler un énantiomère.

Dans les médicaments, il faut être sûr de l'énantiomère que l'on garde est bien celui qui a un effet bénéfique⁷.

4. Le théorème de Wan'tHoff dit qu'avoir un unique centre stéréogène assure la chiralité; Cependant pour plusieurs C^* , on ne peut rien dire (cf composés méso). C'est d'ailleurs Wan't Hoff qui a découvert le carbone stéréogène

5. Mais pas N qui change de configuration absolue régulièrement voir LP43 systèmes quantiques à deux niveaux)

6. , puisque les enzymes ont tendances à dégrader préférentiellement les acides α -aminés D.

7. Pour cela on peut utiliser une propriété des énantiomères : leur pouvoir rotatoire afin de les distinguer.

♪ Transition :

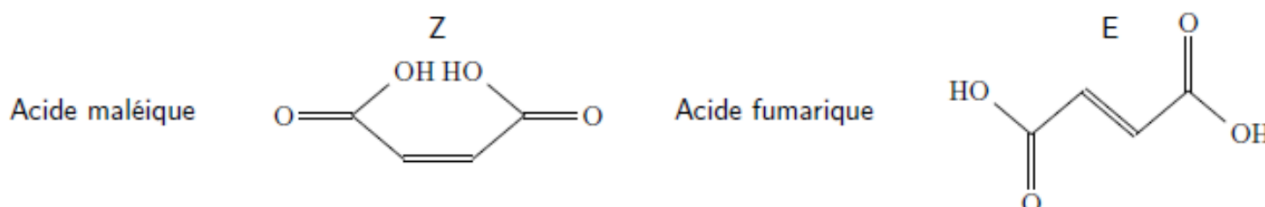
Vous avez vu en seconde les isomères Z et E qui correspondent également à des stéréoisomères. Cependant, si l'on prend l'exemple de la partie suivante, on se rend compte qu'ils ne peuvent ni être des énantiomères ni des stéréoisomères de conformation. Il s'agit donc d'une autre catégorie.

3 Propriétés physiques des diastéréoisomères

3.1 Comparaison des températures de fusion

Les diastéréoisomères sont les diastéréoisomères qui ne sont ni énantiomères ni stéréoisomères de conformation. c'est à dire qu'ils ont les mêmes formules développées, ne sont pas énantiomères et qu'on ne peut pas passer de l'un à l'autre par rotation autour des liaisons simples.

Exemple : On peut expliquer cela par l'existence de liaisons hydrogène intra ou intermoléculaires.



Nom officiel : *cis/trans-butènedioïque*

laire. L'acide fumarique fait des liaisons H intermoléculaires qui assurent une cohésion plus grande au cristal que pour l'acide maléique qui en fait des intra. Donc on attend $T(fuma) < T(mali)$

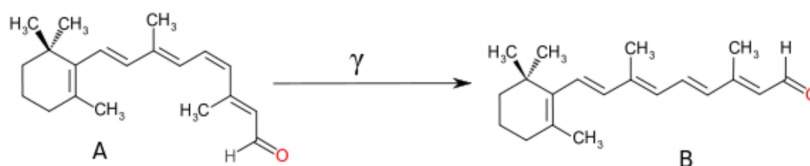
3.2 Experience

Au banc Koffler (allumé depuis 4 heures) on compare les températures de fusion au banc Koffler.⁸

3.3 Diastéréoisomérie ZE dans le vivant ?

Voir *Observer > Comprendre > Agir 1ere S* p98

Dans les yeux, Les récepteurs portent une molécule de 11-rétinal Z.



8. Deux énantiomères purs ont les mêmes températures de fusion. Cependant, un mélange racémique vrai a une température de fusion plus haute. Cela s'explique par des diagrammes binaires solide-solide Voir JFLM p23

L'action de la lumière sur les bâtonnets permet de transformer A, l'isomère (Z) du 11-rétinal en B, l'isomère (E). Cette transformation provoque une stimulation nerveuse qui envoie un signal au cerveau.

Conclusion

On a vu qu'il est important dans les médicaments de produire uniquement l'un des énantiomères. De manière générale, comment le chimiste parvient-il à choisir les voies de synthèses des molécules souhaitées ? C'est la suite du programme