

Chimie : De l'Atome à la Macromolécule du Vivant

De l'atome à la macromolécule

- Structure de la matière
- Les fonctions chimiques
- **Isomérisation et stéréoisomérisation (suite)**
- Les macromolécules du vivant

Objectif de la journée...

- Réfléchir **ensemble** sur de nouvelles problématiques structurales
- Utiliser **en groupe** des outils/objets pour mieux se représenter les molécules
- Apporter **ensemble** des réponses précises aux questions posées
- Etayer **ensemble** ces nouvelles notions à travers des exercices appliqués
- Sonder vos acquis grâce à l'utilisation des boîtiers de vote



Ensemble de façon ludique ...
... mais pas moins sérieuse

Organisation

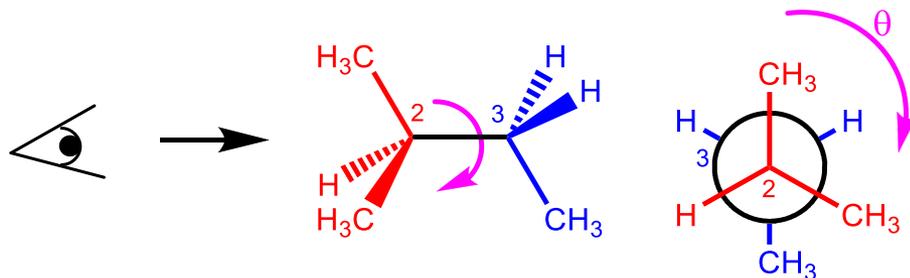
- Organisation en groupe de quatre/cinq
- Activité 1: Utilisation des modèles moléculaires afin d'illustrer les modes de représentation et la notion d'isomérisation de conformation
- Activité 2: Réfléchir sur la notion de stéréochimie
- Activité 3: Définir le terme « chiralité »



Test

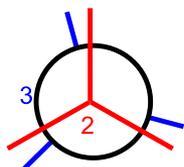
Isomérisie et stéréoisomérisie

Projection de Newman les différents isomères de conformation du 2-méthylbutane



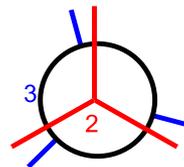
1

conformation éclipsée



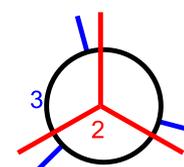
$$\theta = 0^\circ$$

conformation éclipsée



$$\theta = 120^\circ$$

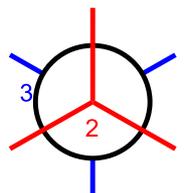
conformation éclipsée



$$\theta = 240^\circ$$

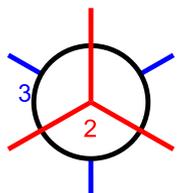
conformation éclipsée

conformation décalée



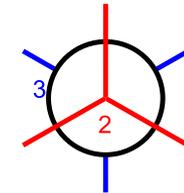
$$\theta = 60^\circ$$

conformation décalée



$$\theta = 180^\circ$$

conformation décalée



$$\theta = 300^\circ$$

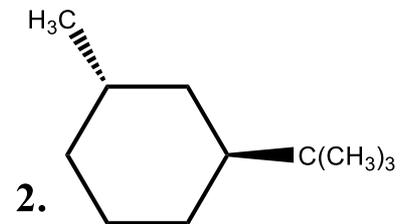
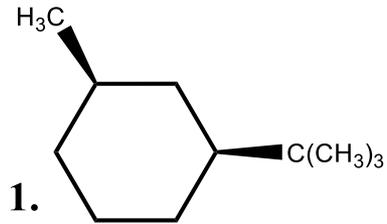
conformation décalée

Isomérisie et stéréoisomérisie

Construire le modèle moléculaire des **1-tert-butyl-3-méthylcyclohexanes**

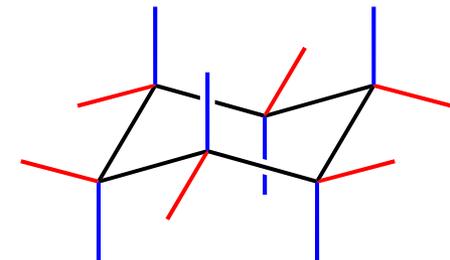
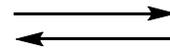
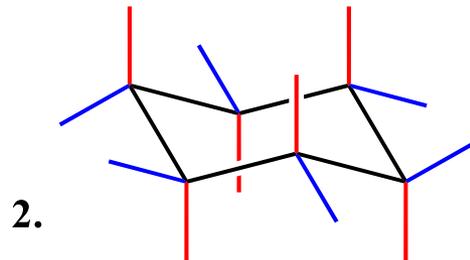
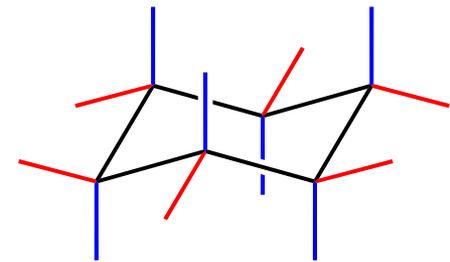
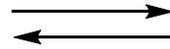
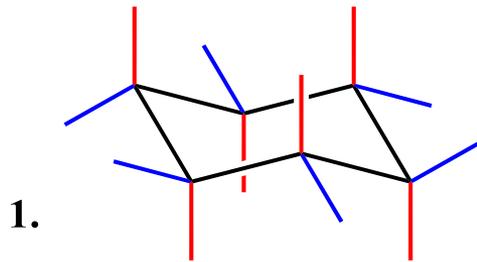


2



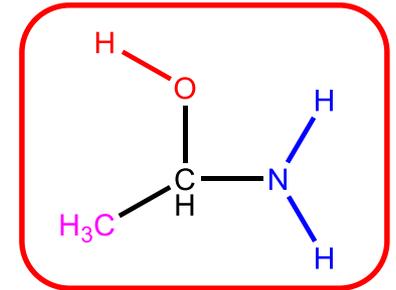
3

Repérer les deux conformations chaises



Isomérisie et stéréoisomérisie

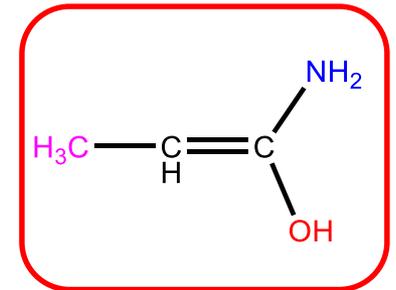
Représenter la molécule de 1-aminoéthanol



wooclap

4 - 5

Représenter la molécule de 1-aminoprop-1-èn-1-ol



wooclap

6 - 7

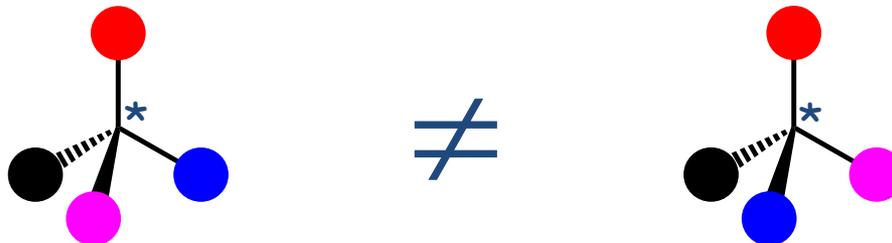
Isomérisme et stéréoisomérisme

Problème rencontré :

Plusieurs possibilités de dessiner une molécule en 3D à partir d'une même formule développée ou semi-développée !!

Stéréoisomères: Composés ayant la même formule brute et la même formule développée plane mais ayant une représentation spatiale différente

- Cas d'un carbone tétraédrique :
4 substituants différents : le carbone est dit asymétrique (marqué d'une *)



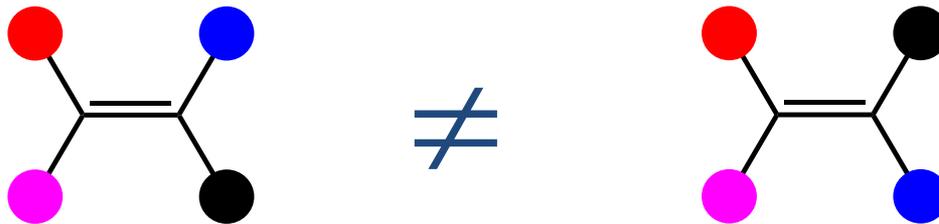
Isomérisie et stéréoisomérisie

Problème rencontré :

Plusieurs possibilités de dessiner une molécule en 3D à partir d'une même formule développée ou semi-développée !!

Stéréoisomères: Composés ayant la même formule brute et la même formule développée plane mais ayant une représentation spatiale différente

- Cas d'une liaison covalente double :
pas de libre rotation possible autour d'une double liaison



Isomérisie et stéréoisomérisie

Problème rencontré :

Plusieurs possibilités de dessiner une molécule en 3D à partir d'une même formule développée ou semi-développée !!

Stéréoisomères: Composés ayant la même formule brute et la même formule développée plane mais ayant une représentation spatiale différente

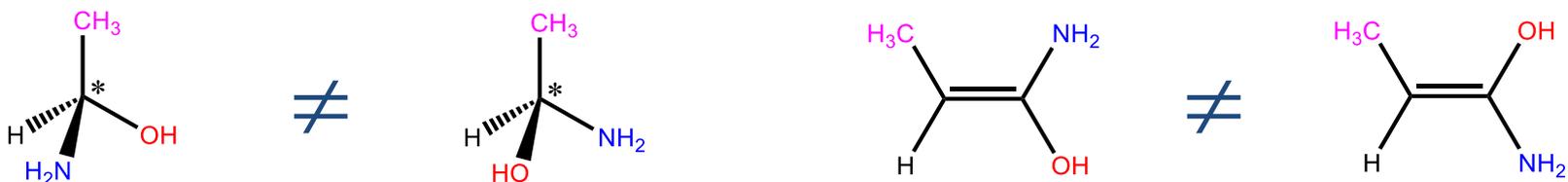
- Contrairement aux isomères de conformation, où l'on passe d'un conformère à un autre par libre rotation, pour les isomères de configuration, des liaisons chimiques doivent être cassées pour passer d'un stéréoisomère à l'autre

Isomérisie et stéréoisomérisie

Problème rencontré :

Plusieurs possibilités de dessiner une molécule en 3D à partir d'une même formule développée ou semi-développée !!

Stéréoisomères: Composés ayant la même formule brute et la même formule développée plane mais ayant une représentation spatiale différente



- Nécessité de les différencier : utilisation d'une nomenclature spécifique.
↳ Une règle permettant de classer les substituants a été établie par **Cahn, Ingold et Prelog**.

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

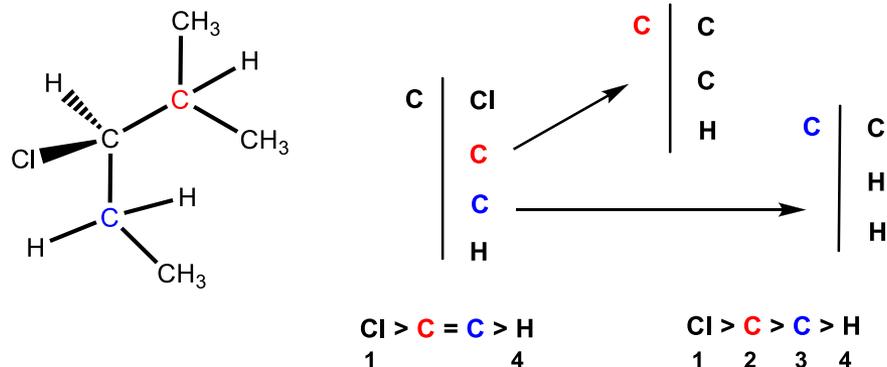
2. Isomères de configuration

Règles de classement des substituants de **Cahn, Ingold et Prelog**

↳ Le classement des substituants est basé sur le numéro atomique (Z) des éléments liés au carbone asymétrique. L'attribution des priorités des substituants respecte la règle des numéros atomiques décroissants : l'atome avec le numéro atomique le plus élevé sera classé premier et l'atome avec le numéro atomique le plus petit sera classé quatrième.



↳ Si le carbone asymétrique est lié à deux atomes identiques, il faut comparer les atomes du rang suivant et continuer jusqu'à un autre rang si nécessaire, jusqu'à ce qu'une différence apparaisse.



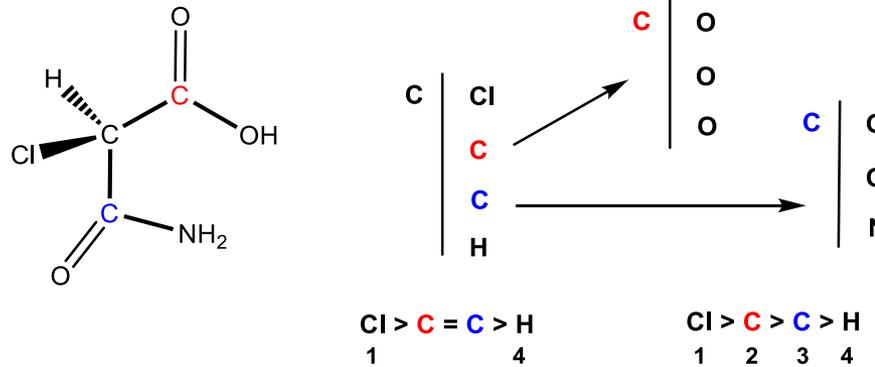
Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

Règles de classement des substituants de **Cahn, Ingold et Prelog**

↳ Lorsque les substituants comportent des liaisons multiples, il faut considérer les atomes liés de façon multiple comme reliés à autant d'atomes par de simples liaisons.



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

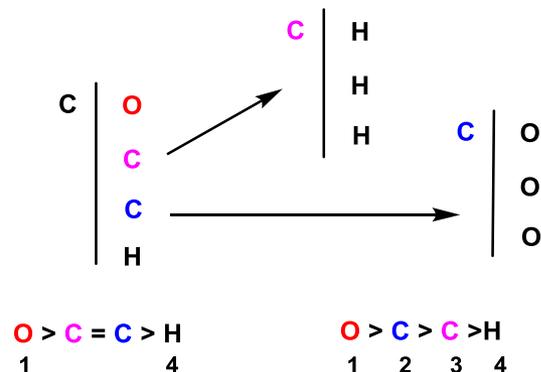
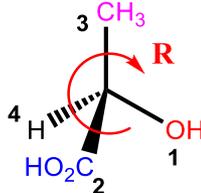
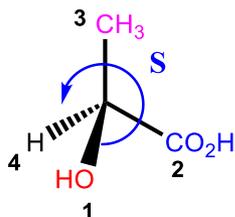
2. Isomères de configuration

Configuration absolue d'un carbone asymétrique :

↳ Une fois l'ordre de priorité des substituants attribué, le groupement de plus faible priorité est placé à l'arrière du plan de la représentation.

- Si le passage du groupe 1 vers le groupe 3 décrit un cercle en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre alors la configuration absolue du carbone asymétrique est R (rectus).

- Si le passage du groupe 1 vers le groupe 3 décrit un cercle en tournant dans le sens inverse des aiguilles d'une montre alors la configuration absolue du carbone asymétrique est S (sinister).



Isomérisation et stéréoisomérisation

II. Stéréoisomérisation

2. Isomères de configuration

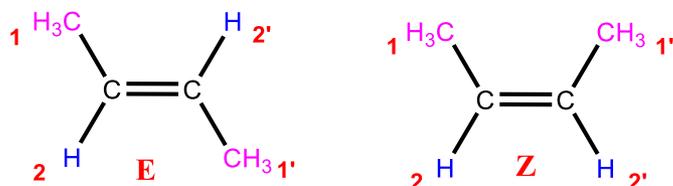
wooclap

8 - 14

Configuration absolue d'une double liaison

↳ On applique les mêmes règles de priorité de **Cahn, Ingold et Prelog** :

- Lorsque les groupements prioritaires sur chaque carbone de la double liaison sont du même côté de la double liaison, la configuration de la double liaison est Z (zusammen : ensemble).
- Lorsque les groupements prioritaires sur chaque carbone de la double liaison sont de part et d'autre de la double liaison, la configuration de la double liaison est E (entgegen : contraire).
- Lorsqu'un carbone de la double liaison comporte deux groupements identiques, il n'y a pas de stéréoisomérisation. La double liaison n'est ni Z ni E.



Les alcènes Z et E sont des diastéréoisomères

Isomérisie et stéréoisomérisie

Nouvelles interrogations :

- Quelle relation existe-t-il entre deux stéréoisomères ?
- Comment sait-on qu'un composé existe sous la forme de plusieurs stéréoisomères ?

Notion de Chiralité: Un objet (ou composé le cas présent) est **chiral** quand il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Objet ne possédant ni plan de symétrie, ni centre de symétrie.

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

Notion de chiralité :

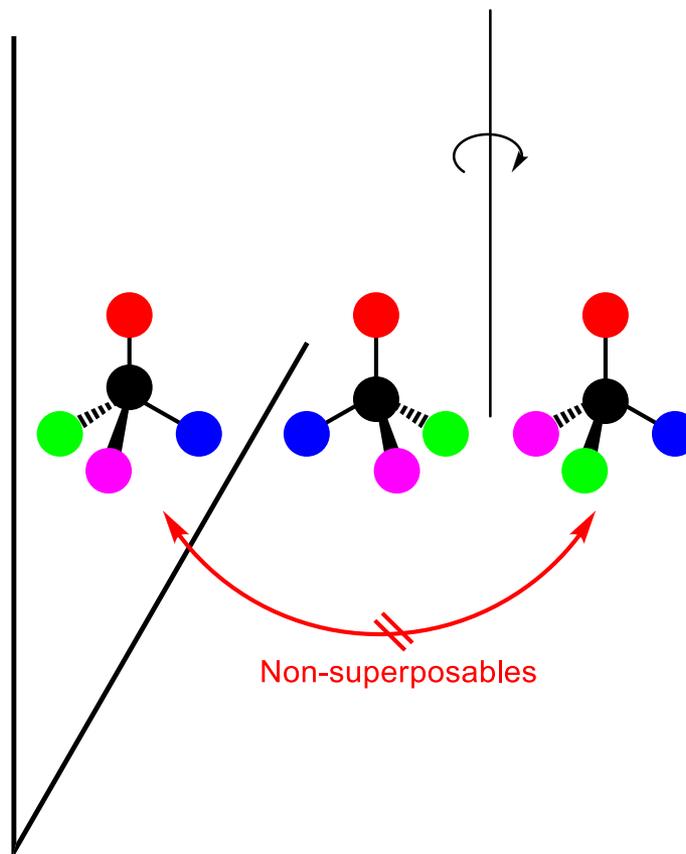
↳ Un objet (ou composé le cas présent) est **chiral** quand il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Objet ne possédant ni plan de symétrie, ni centre de symétrie.

Ex :

- la main est chirale (l'image de la main droite dans un miroir correspond à la main gauche, les deux mains ne sont pas superposables)

- Un carbone asymétrique (possédant 4 substituants différents est chiral)



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

Notion de chiralité :

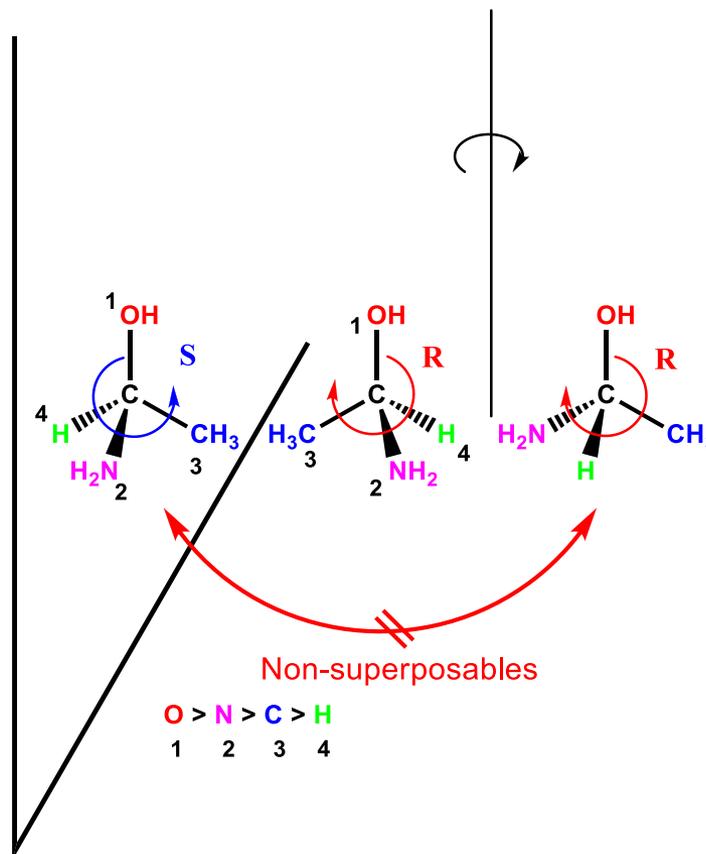
↳ Un objet (ou composé le cas présent) est **chiral** quand il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Objet ne possédant ni plan de symétrie, ni centre de symétrie.

Ex :

- la main est chirale (l'image de la main droite dans un miroir correspond à la main gauche, les deux mains ne sont pas superposables)

- Un carbone asymétrique (possédant 4 substituants différents est chiral)



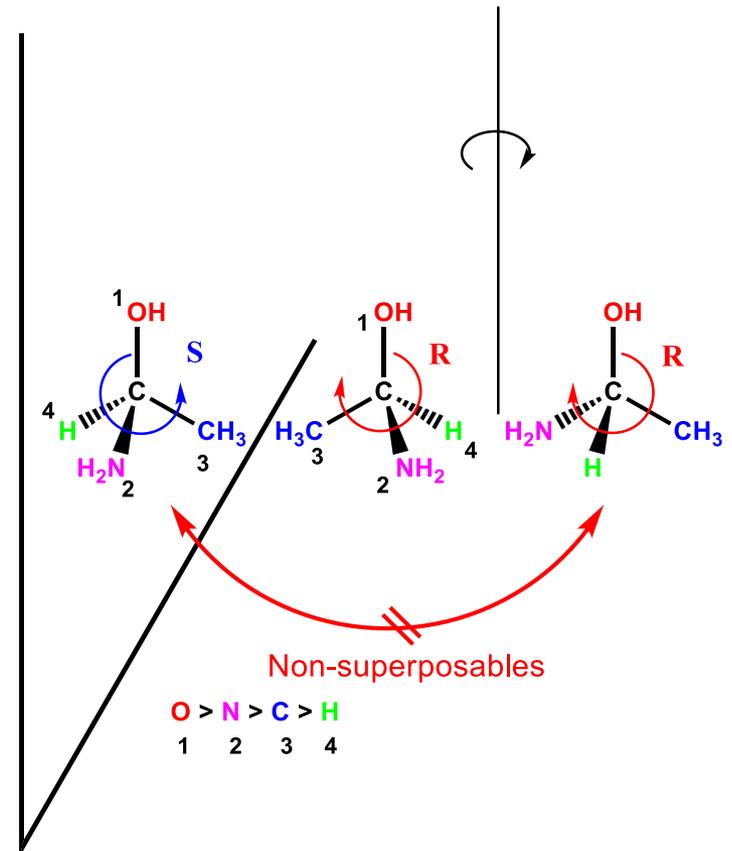
Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

Notion de chiralité :

2 composés image l'un de l'autre dans un miroir et non-superposables sont des énantiomères (l'un est *R* et l'autre est *S*)



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

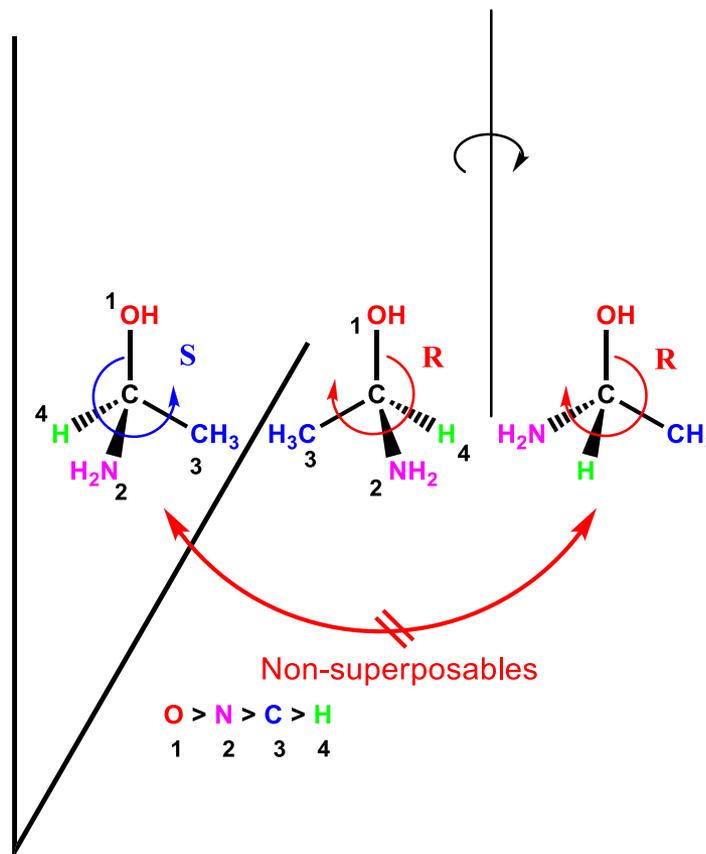
Notion de chiralité :

L'énantiomère R et l'énantiomère S ont les mêmes propriétés physicochimiques : point de fusion, point d'ébullition...

Cependant, ils n'ont pas les mêmes propriétés chiroptiques (polarimétrie : techniques optiques liées à l'étude des molécules chirales).

Les deux composés ont un pouvoir rotatoire de même valeur absolue mais de signe opposé

Un mélange comportant 50% du composé R et 50% du composé S est appelé **mélange racémique** (son pouvoir rotatoire est donc nul)



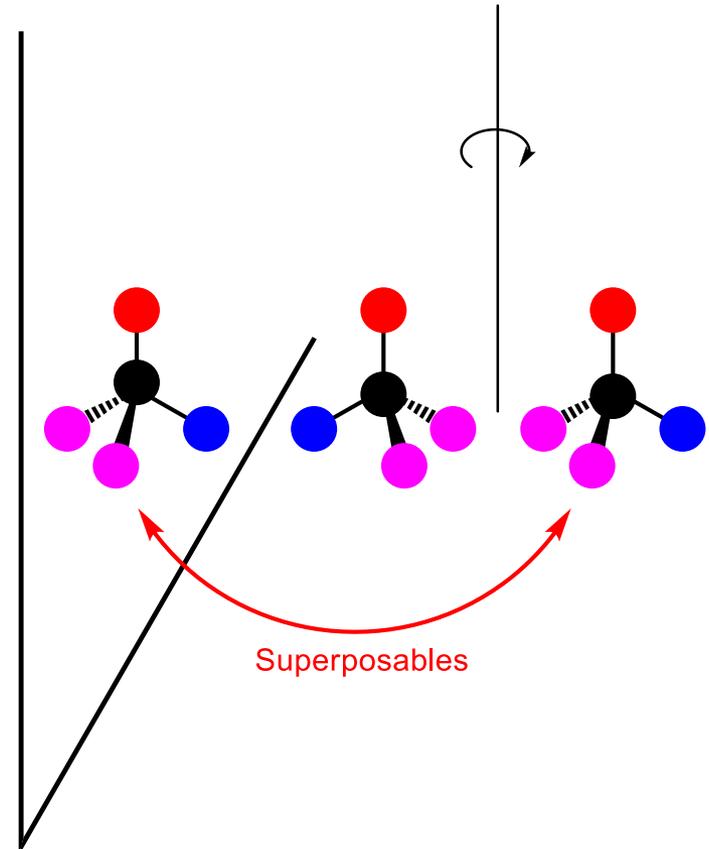
Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

Notion de chiralité :

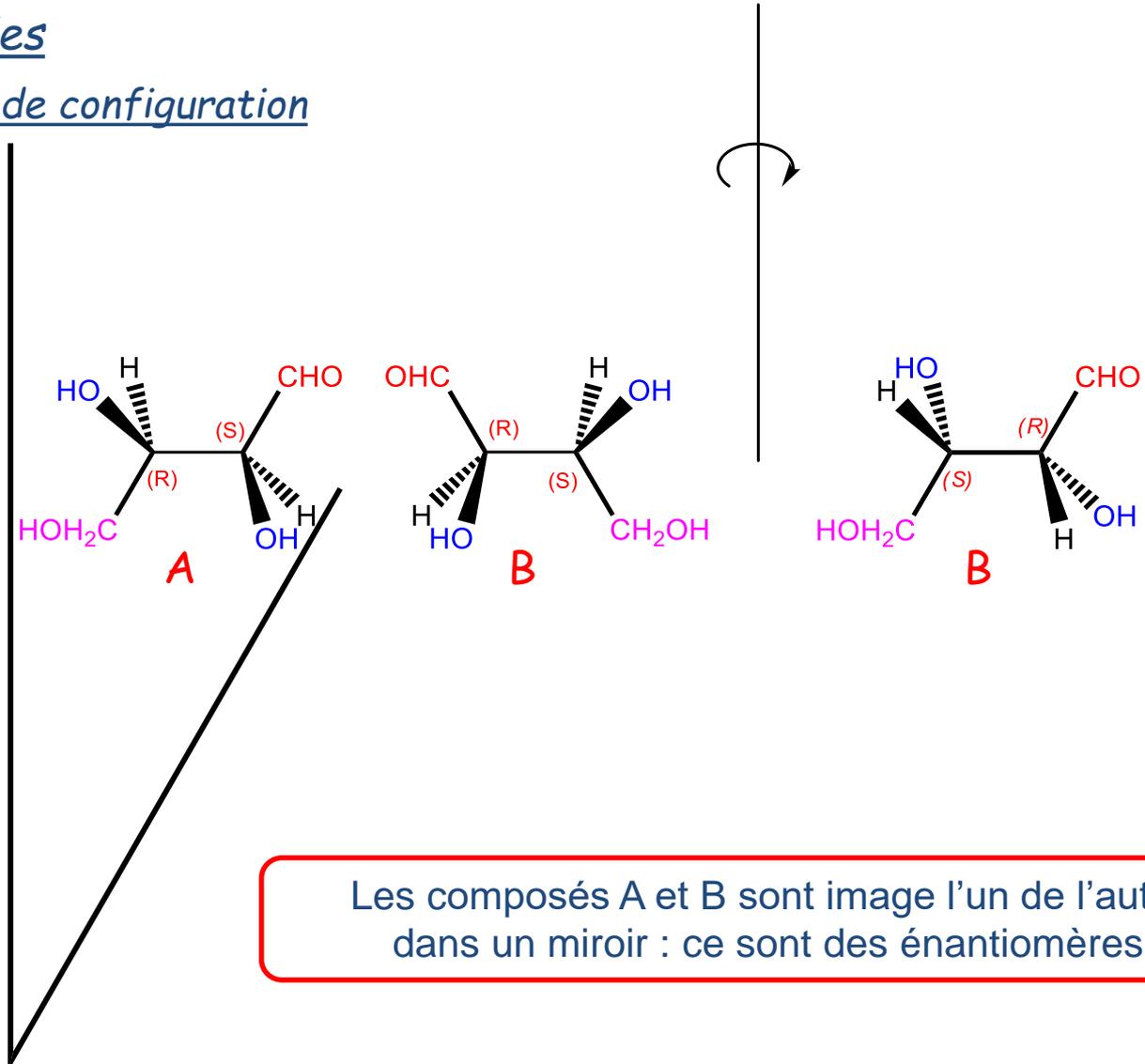
- ↳ Ce composé possède un plan de symétrie (plan de l'écran), il est superposable à son image dans un miroir : **il est achiral**



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

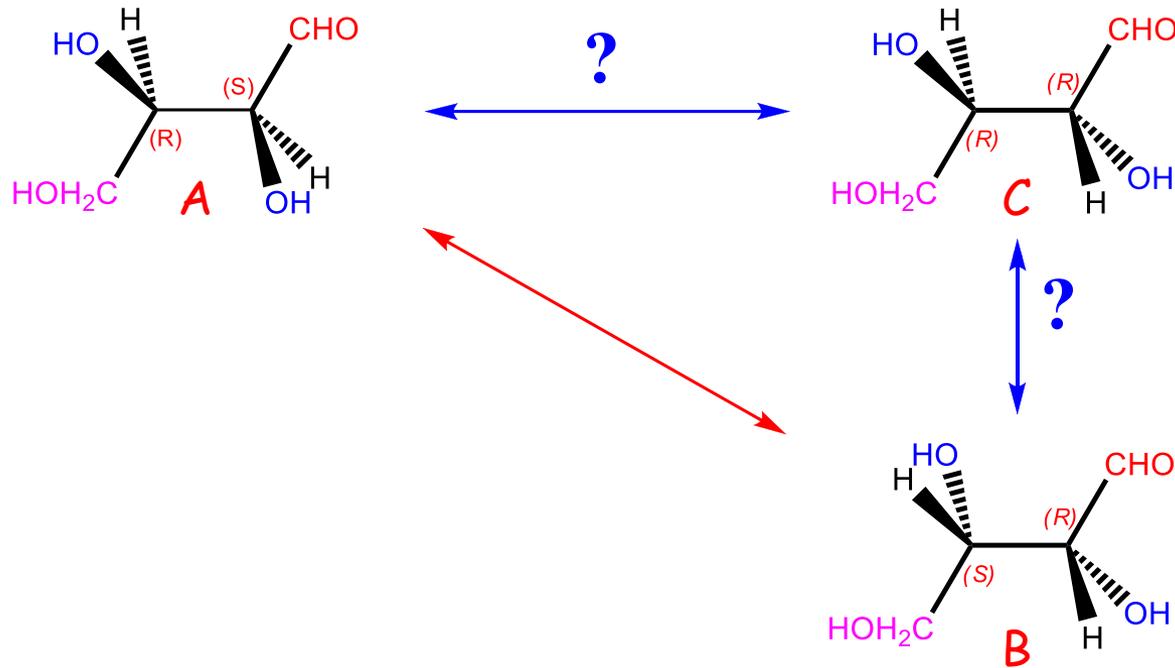


Les composés A et B sont image l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des énantiomères

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

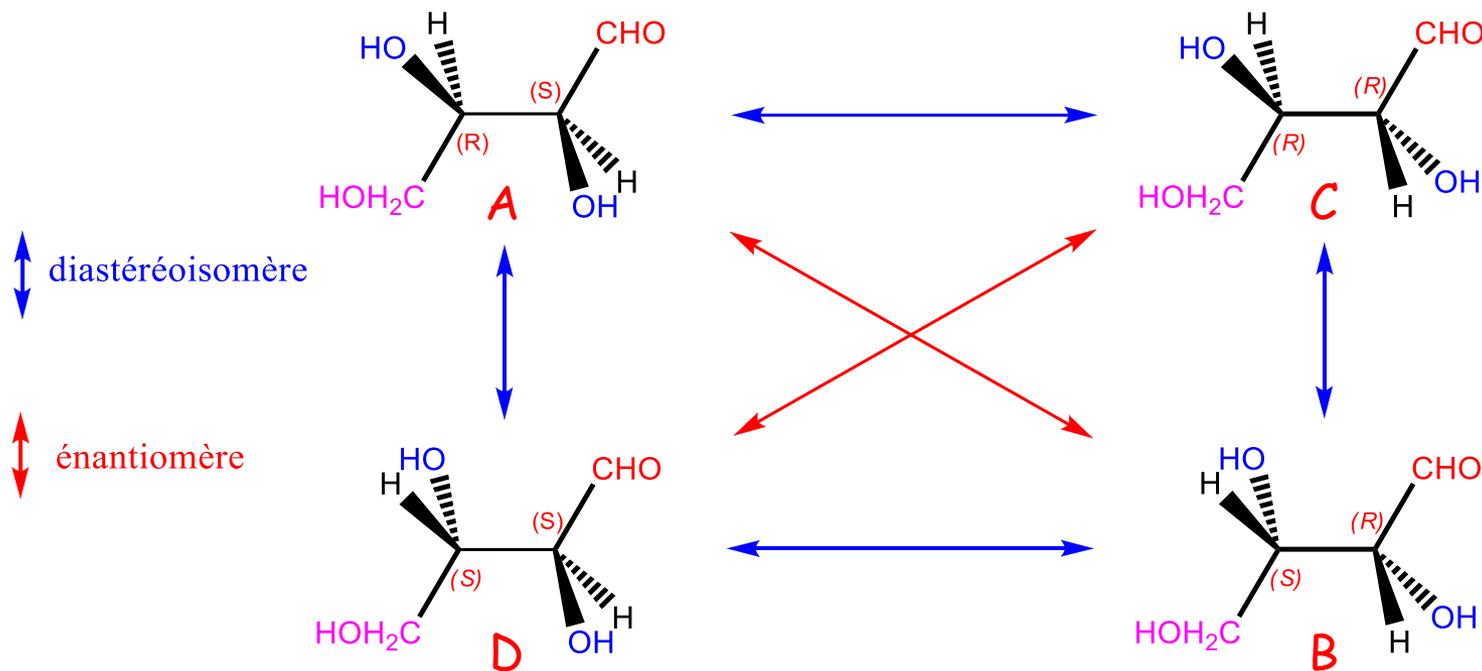


↕
énantiomère

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration



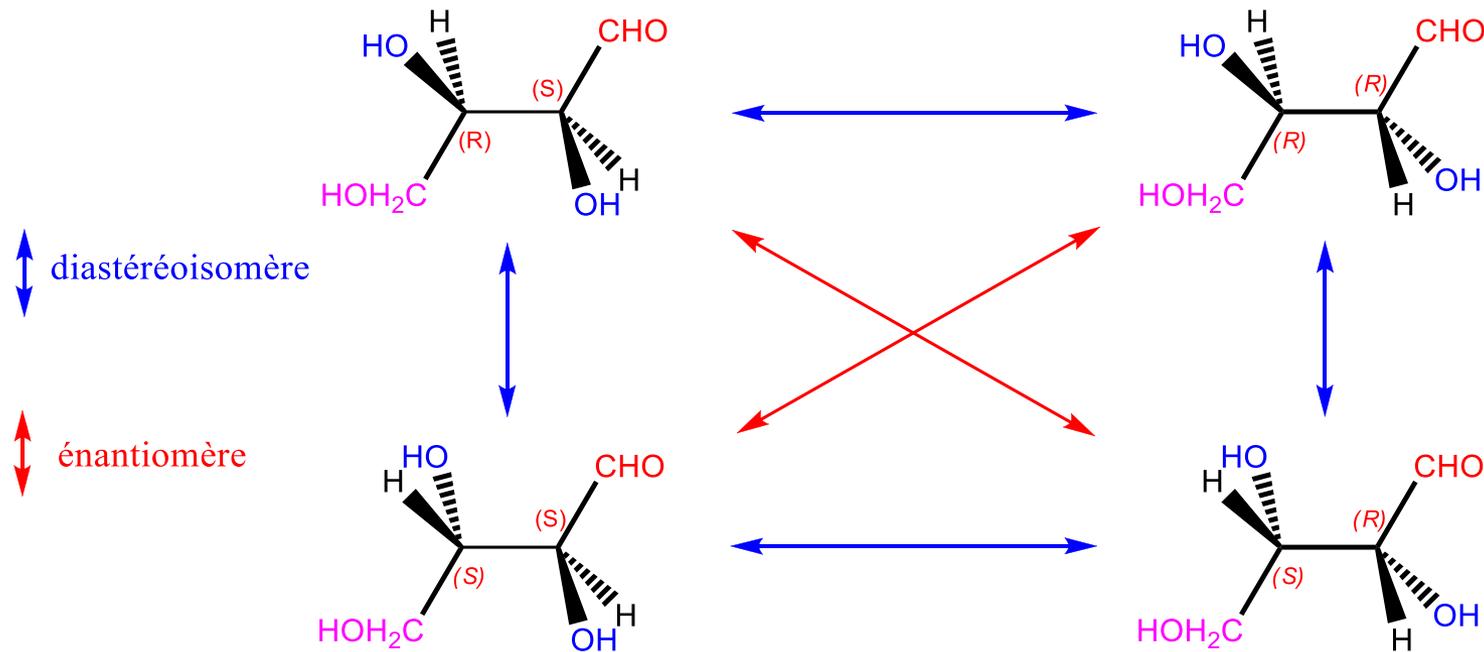
énantiomère: inversion de la configuration absolue de tous les centres asymétriques de la molécule

diastéréoisomère: inversion de la configuration absolue d'au moins un centre asymétrique et jusqu'à (n-1) centres asymétriques de la molécule

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration



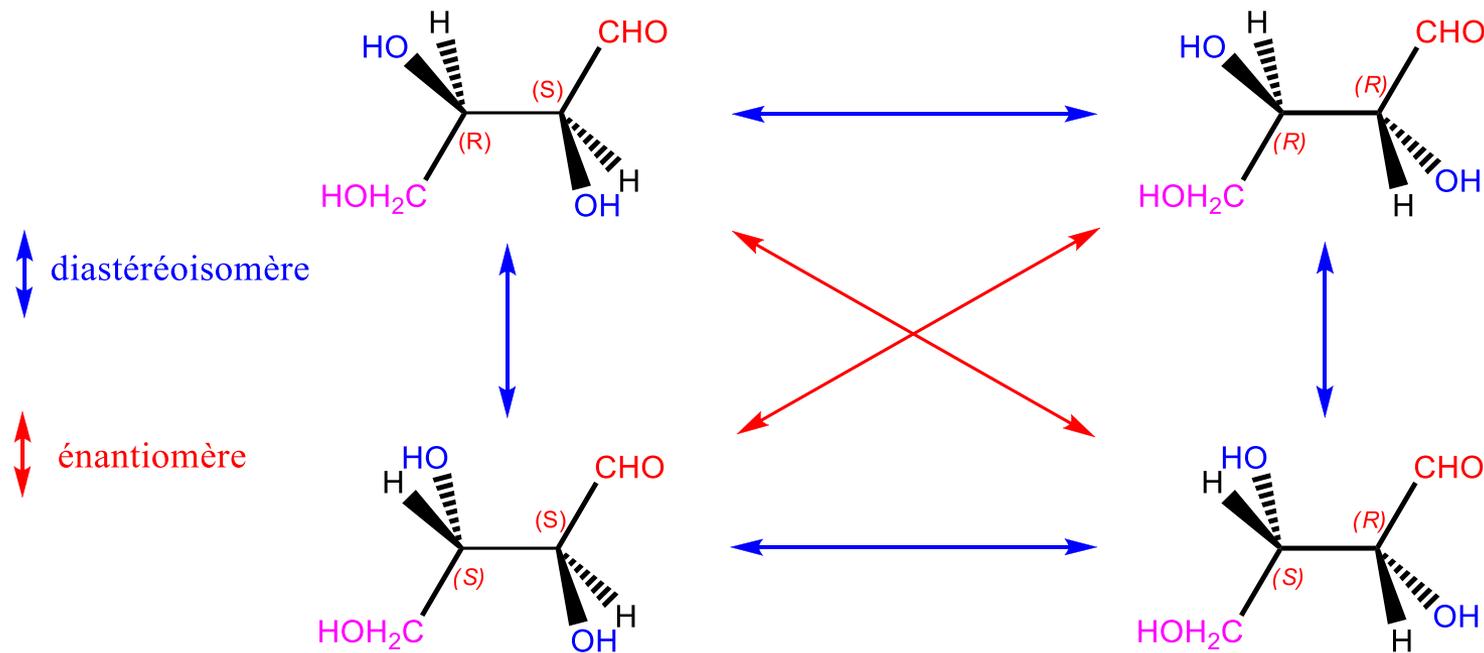
diastéréoisomère: c'est un stéréoisomère qui n'est pas énantiomère

- cas des composés comportant au moins une double liaison
- cas des composés comportant au moins deux carbones asymétriques

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration



2 carbones asymétriques \rightarrow 4 stéréoisomères au plus
 n carbones asymétriques \rightarrow 2^n stéréoisomères au plus

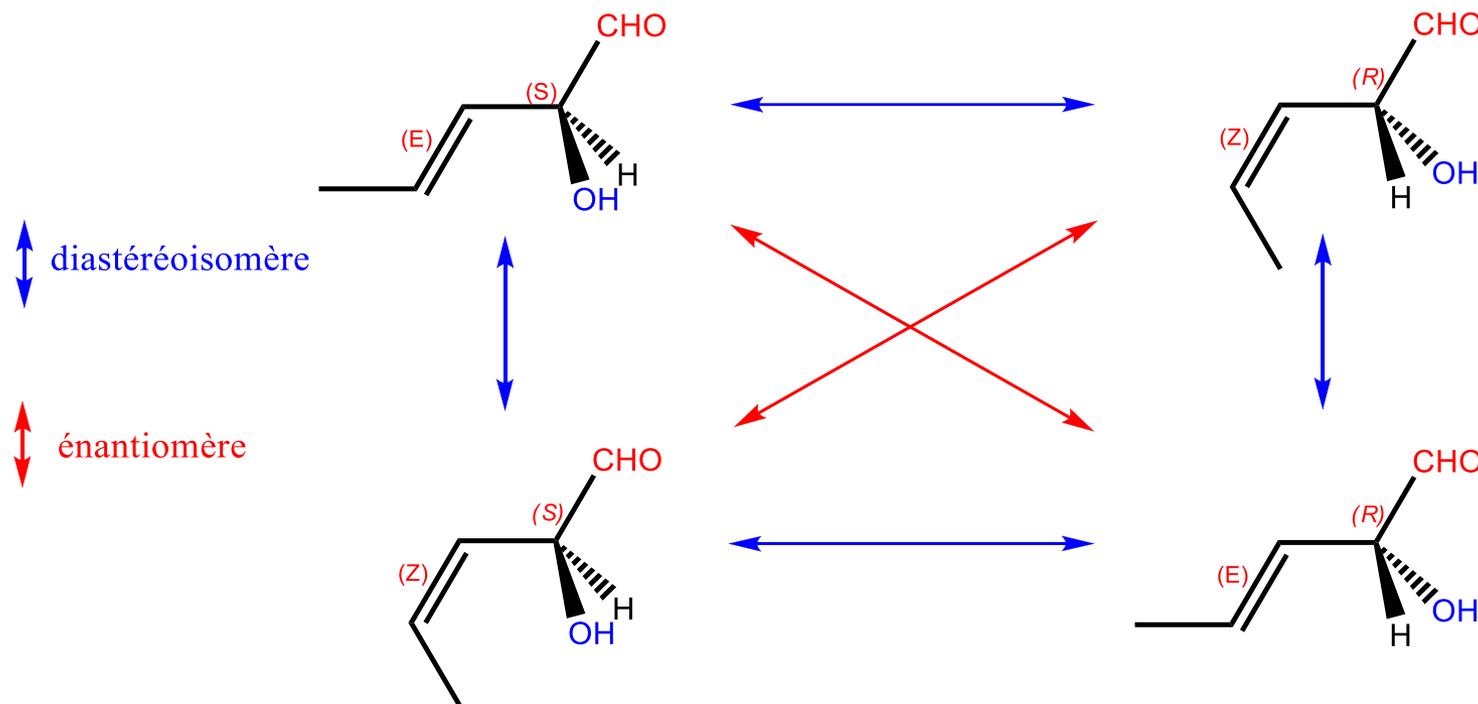
Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

wooclap

15 - 20

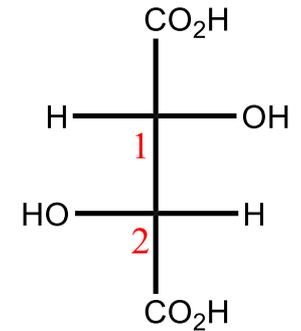


diastéréoisomère: c'est un stéréoisomère qui n'est pas énantiomère

n carbones asymétriques + m doubles liaisons (Z ou E) $\rightarrow 2^{n+m}$ stéréoisomères au plus

Isomérisme et stéréoisomérisme

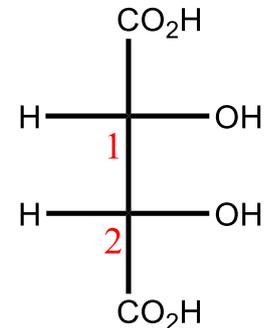
Construire le modèle moléculaire de la molécule suivante



wooclap

21 - 22

Construire le modèle moléculaire de la molécule suivante



wooclap

23 - 24

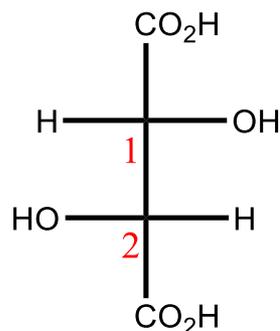
Isomérisie et stéréoisomérisie

Nouvelles interrogations :

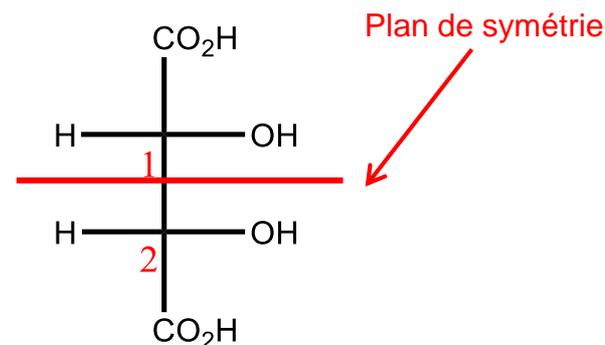
- Comment une molécule comportant des carbones asymétriques peut être achirale ?

Notion de Chiralité: Un objet (ou composé le cas présent) est **chiral** quand il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Objet ne possédant ni plan de symétrie, ni centre de symétrie



chiral



achiral

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

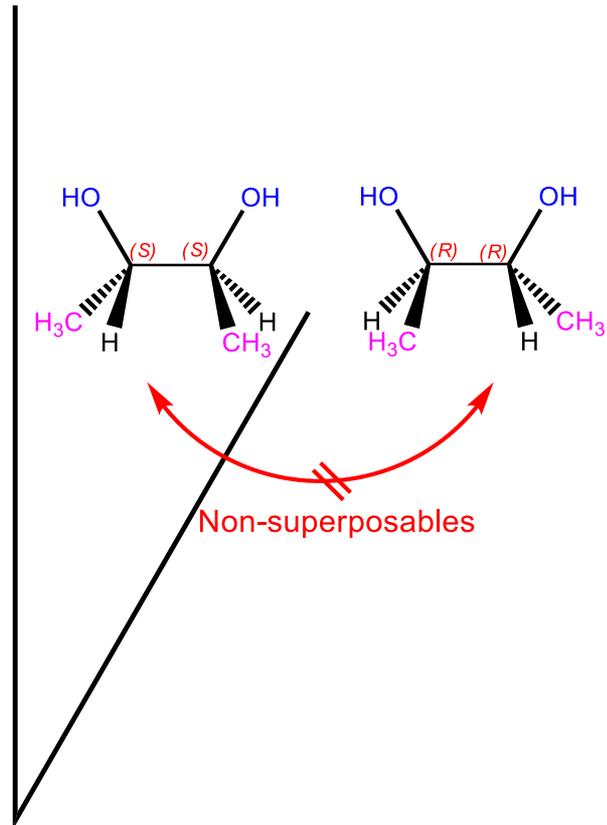
2. Isomères de configuration

Notion de chiralité :

↳ Une molécule comportant un centre asymétrique est **forcément chirale**



Une molécule comportant deux centres asymétriques **peut être achirale**



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

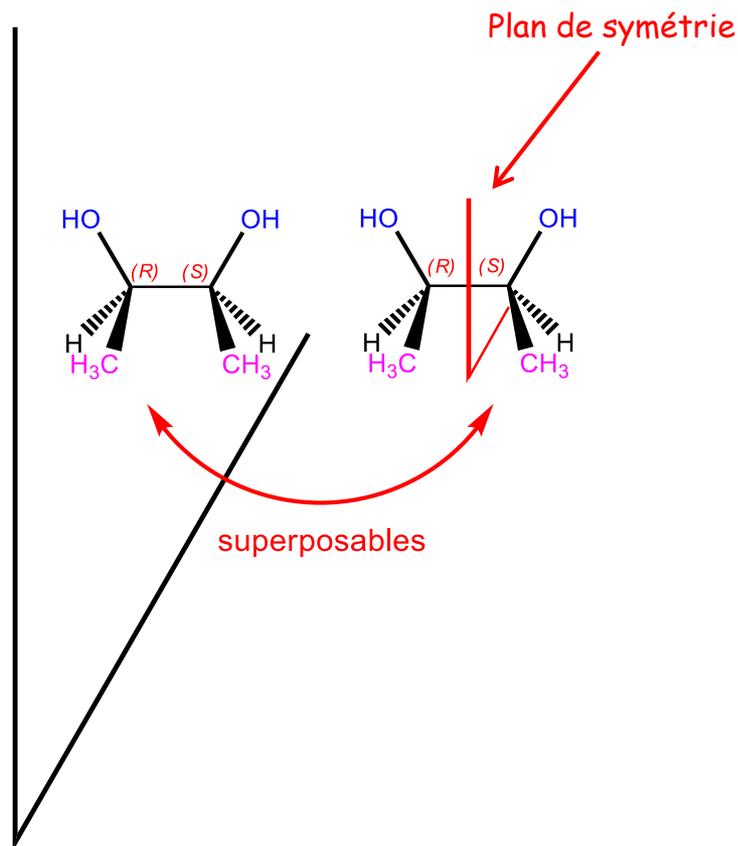
Notion de chiralité :

↳ Une molécule comportant un centre asymétrique est **forcément chirale**



Une molécule comportant deux centres asymétriques **peut être achirale**

↳ Un composé achiral possédant des centres d'asymétries est appelé **composé méso**, il a un pouvoir rotatoire nul



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

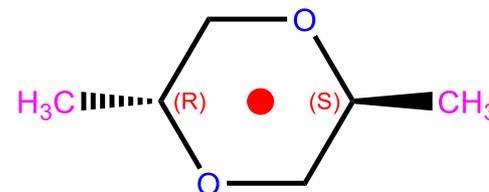
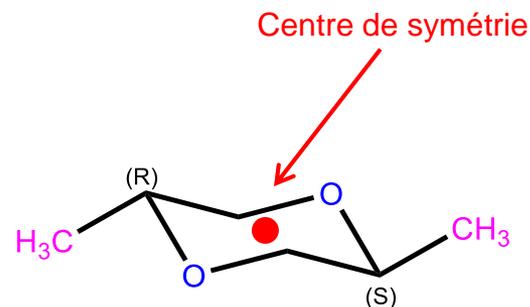
Notion de chiralité :

↳ Une molécule comportant un centre asymétrique est **forcément chirale**



Une molécule comportant deux centres asymétriques **peut être achirale**

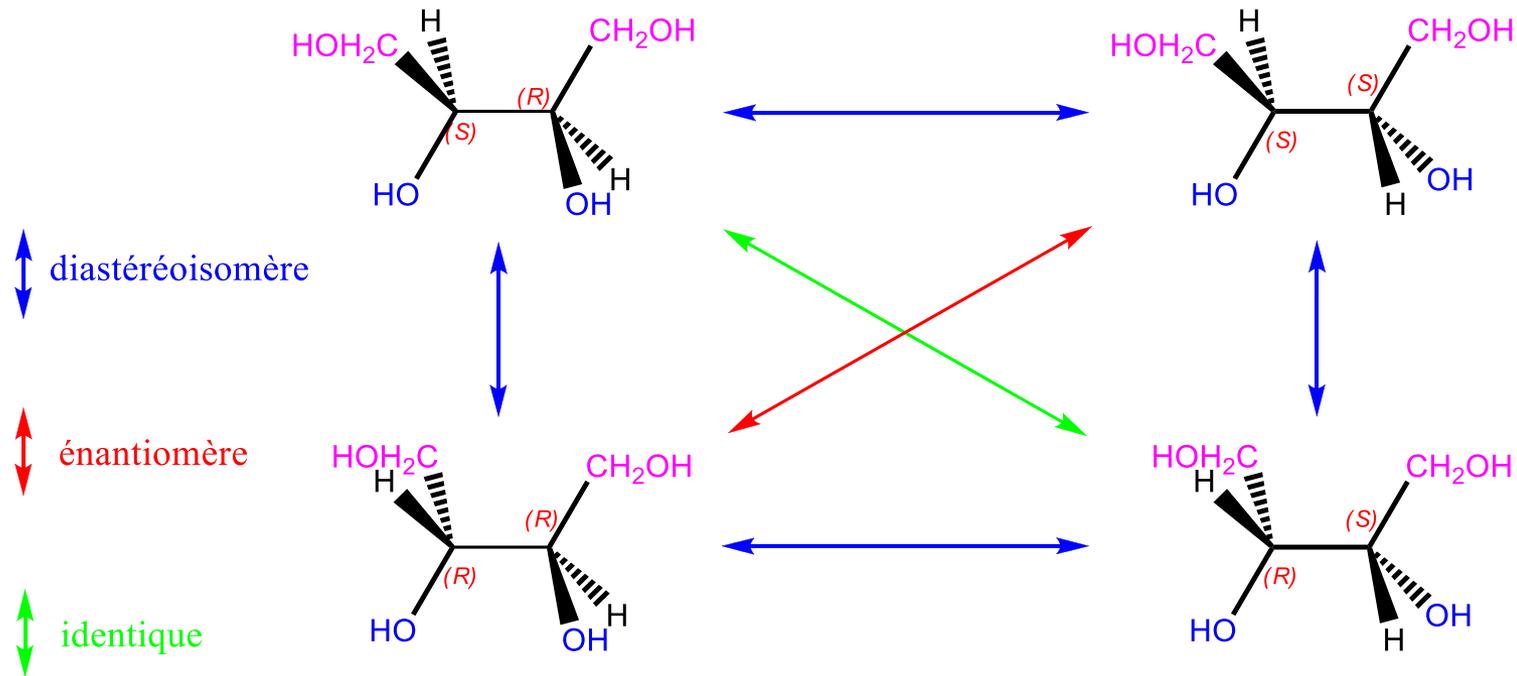
↳ Un composé achiral possédant des centres d'asymétries est appelé **composé méso**, il a un pouvoir rotatoire nul



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration

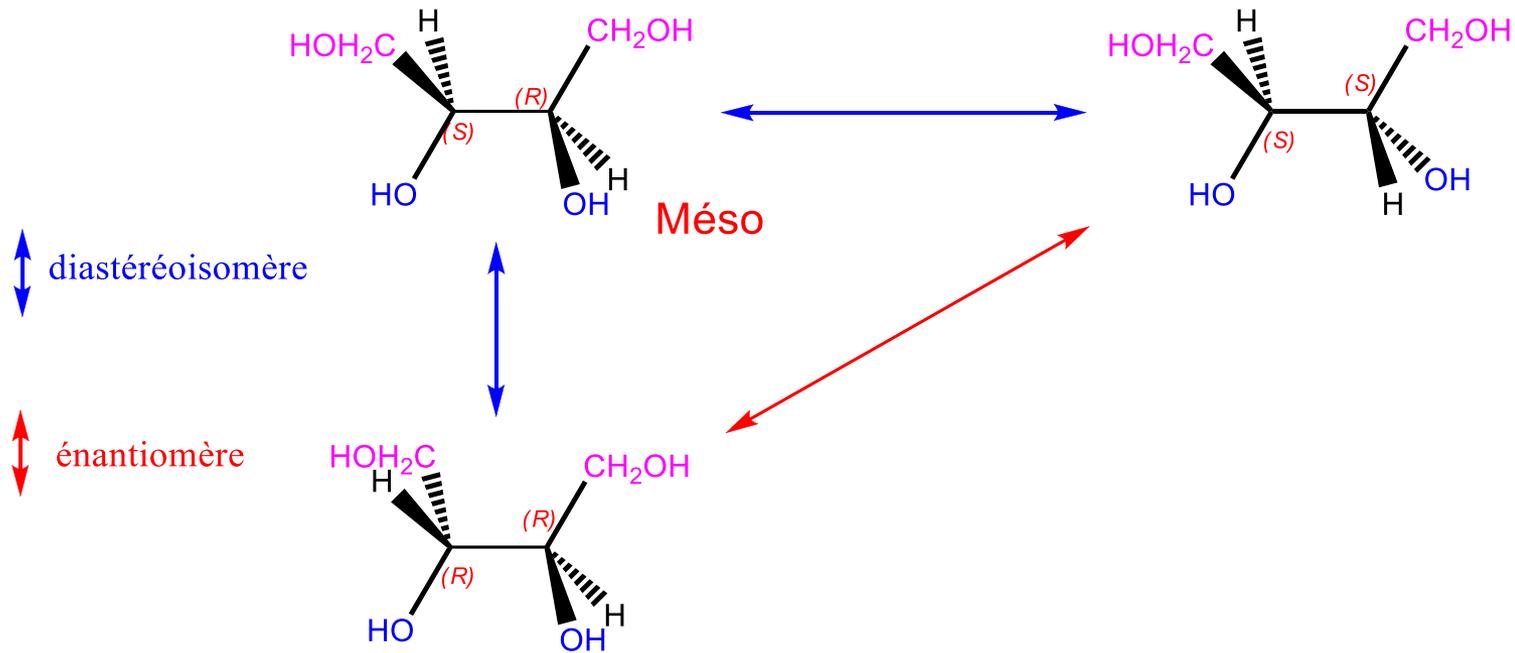


2 carbones asymétriques \rightarrow 4 stéréoisomères au plus
 n carbones asymétriques $\rightarrow 2^n$ stéréoisomères au plus

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

2. Isomères de configuration



2 carbones asymétriques \rightarrow 4 stéréoisomères au plus
 n carbones asymétriques \rightarrow 2^n stéréoisomères au plus

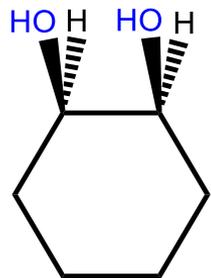
Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

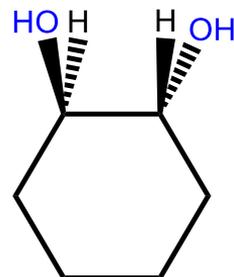
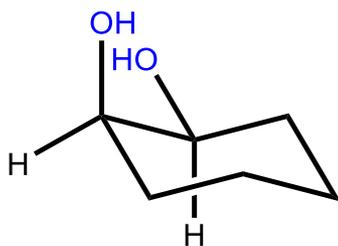
2. Isomères de configuration

Cas des composés cycliques

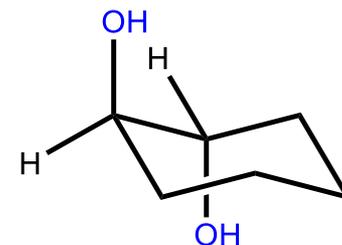
- ↳ - Si les substituants prioritaires sont orientés du même côté par rapport au plan moyen du cycle, le composé est **cis**.
- Si les substituants prioritaires sont orientés de part et d'autre par rapport au plan moyen du cycle, le composé est **trans**.



le composé **cis**



le composé **trans**

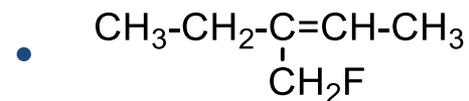
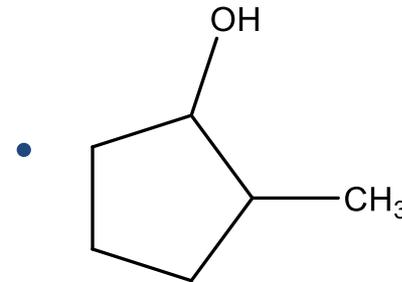
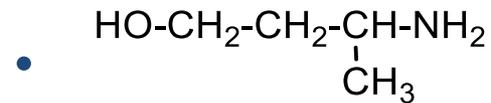
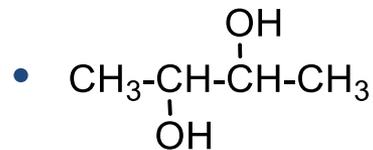
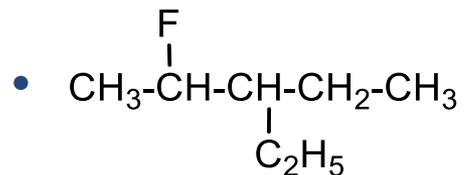
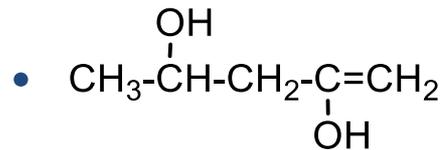


Les composés *cis* et *trans* sont des diastéréoisomères

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

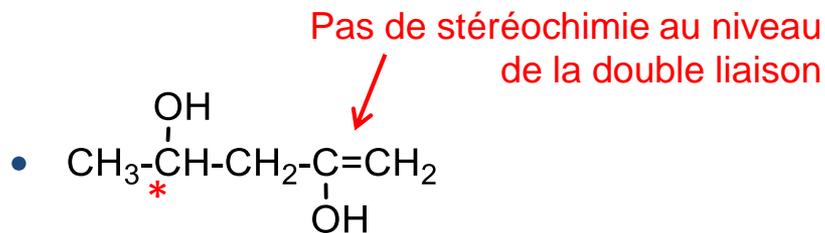
3. Exemples



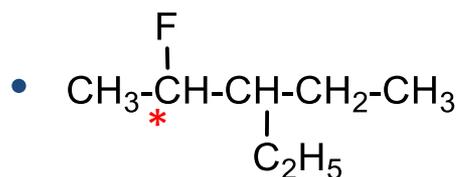
Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

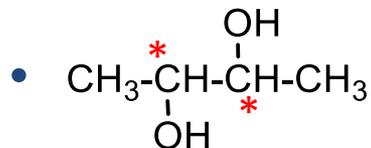
3. Exemples



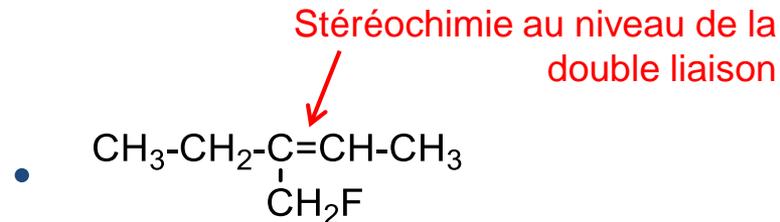
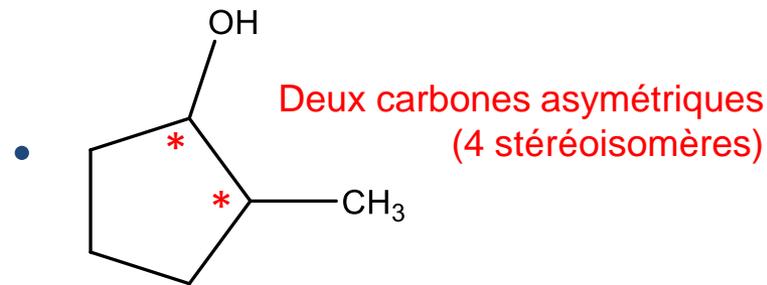
Un carbone asymétrique



Un carbone asymétrique



Deux carbones asymétriques
(1 dia comporte deux énantiomères, l'autre est méso)



Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

4. Problème 1

On cherche les composés isomères de constitution de formule brute C_3H_6O .

- Quelles sont les quatre fonctions que l'on peut obtenir ?
- Pour deux d'entre elles, une insaturation est nécessaire sur la chaîne carbonée. Citer les deux manières d'introduire une insaturation dans une chaîne carbonée.
- En procédant de manière systématique, écrire les formules semi-développées de tous les composés possibles (j'en ai trouvé 9 en tout).
- En sachant que le composé mystère peut s'écrire sous la forme de deux isomères de configuration Z/E, donner la structure de ce composé?

Isomérisie et stéréoisomérisie

II. Stéréoisomérisies

5. Problème 2

On considère les isomères de configuration du 1,3-diméthylcyclohexane.

- Les dessiner en représentation de Cram et indiquer s'ils sont optiquement actifs.
- Pour chacun des stéréoisomères, écrire l'équilibre conformationnel qui existe entre les deux formes chaise et indiquer le conformère le plus stable.

Isomérisation et stéréoisomérisation

III. A savoir...

- Les différentes représentations (Cram, Newman, Fischer)
- Calculer/déterminer le Nombre d'insaturations
- Reconnaître des isomères
- La stabilité relative de différents conformères de composés non-cycliques
- La stabilité relative de différents conformères de composés cycliques
- Les notions: de chiralité, racémique, centre asymétrique et pouvoir rotatoire
- Reconnaître des stéréoisomères: cis/trans, R/S et Z/E
- Les termes: énantiomère et diastéréoisomère
- Reconnaître un composé méso