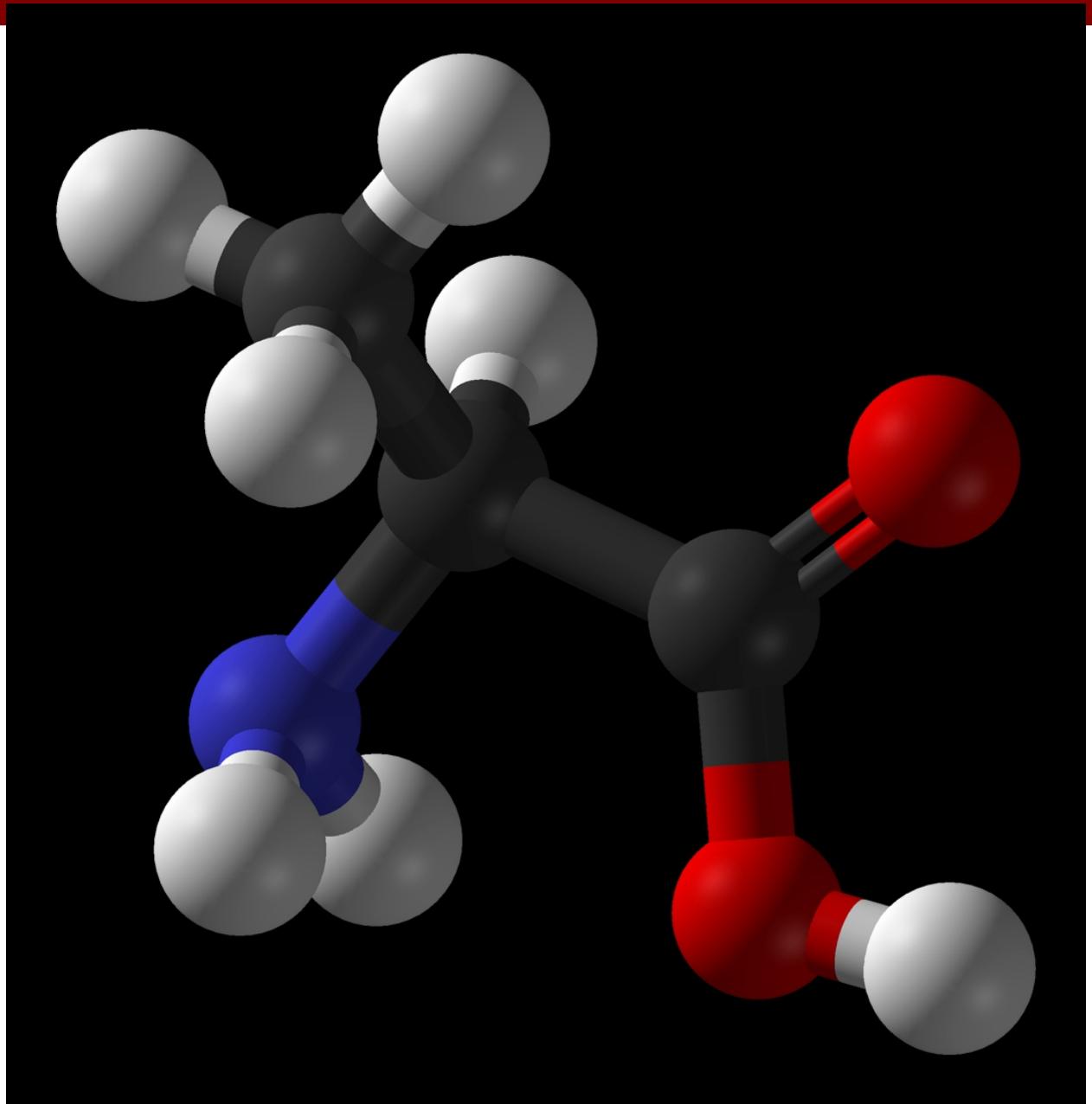


Chapitre 12

Stéréoisomérie des molécules organiques

I. les différentes représentations

Molécule d'alanine

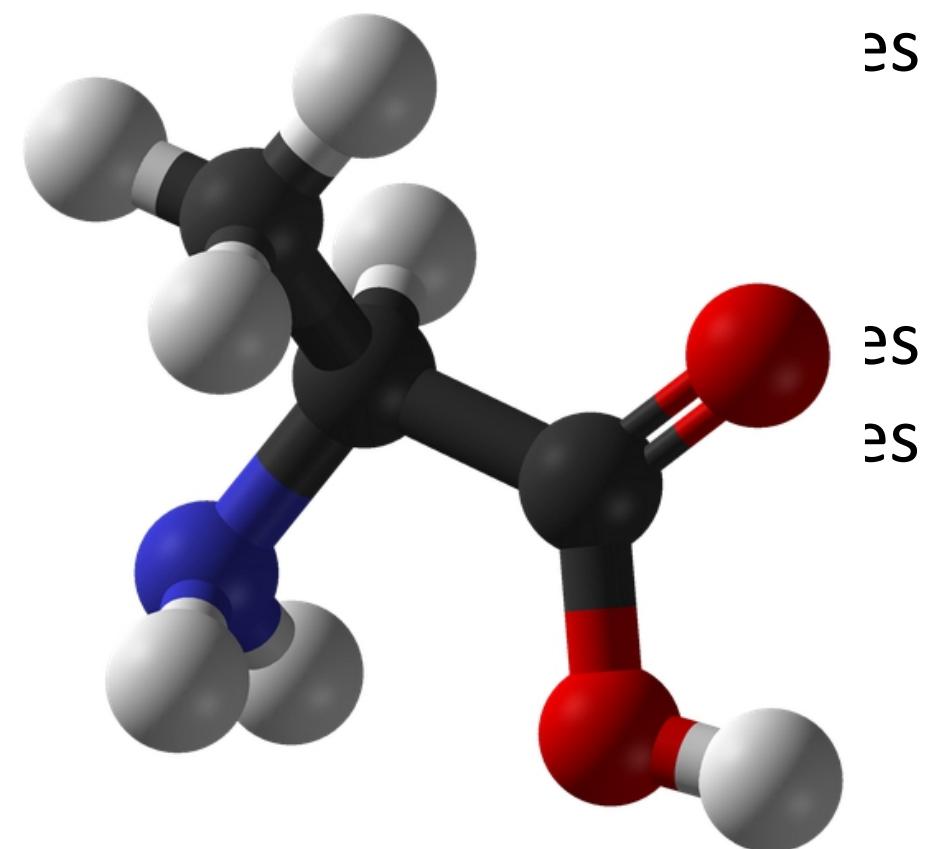


Formule brute : Elle indique le nom et le nombre de chacun des atomes de la molécule.

Formule développée : Elle indique toutes les liaisons.

Formule semi-développée :
liaisons de l'hydrogène.

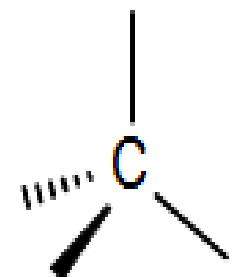
Formule topologique : On ne
de carbone et les atomes d'
de carbone.



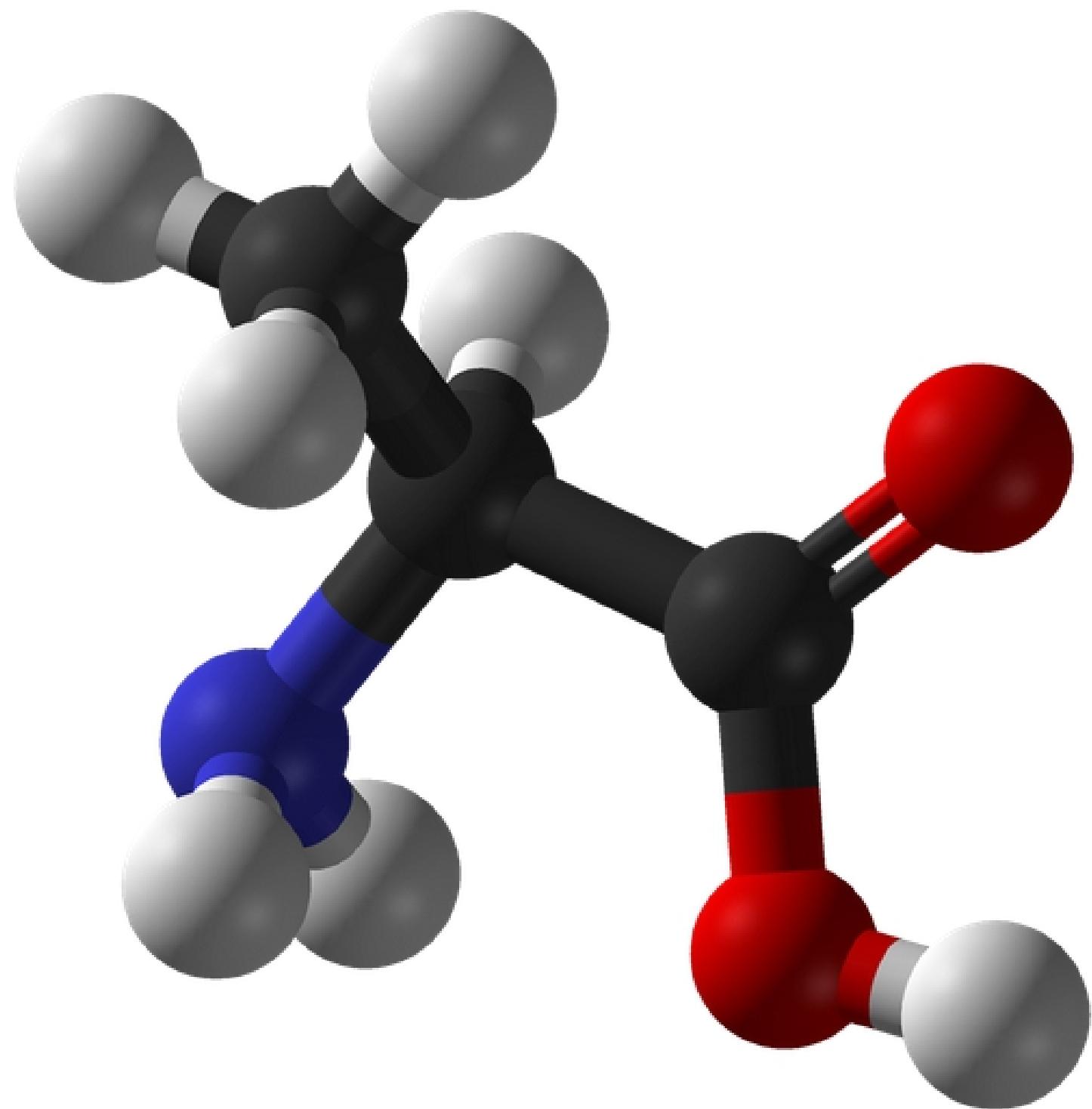
Représentation de Cram : permet une schématisation rapide des carbones tétraédriques (.....) en utilisant les conventions suivantes :

- liaison dans le plan de la figure
- liaison vers l'avant
- liaison vers l'arrière

Représentation de Cram d'un carbone tétraédrique :



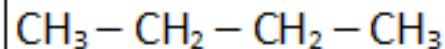
Remarque : On cherchera à mettre le plus possible d'atomes dans le plan de la feuille.



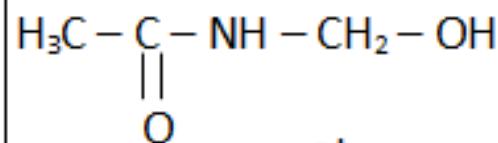
II. quelques définitions

Isomères : Deux molécules sont isomères si elles possèdent la même **formule brute** et une **formule semi-développée** différente. Ce ne sont pas les mêmes molécules, elles ont des noms différents.

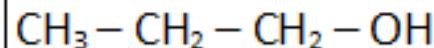
Exemples :



et



et



et

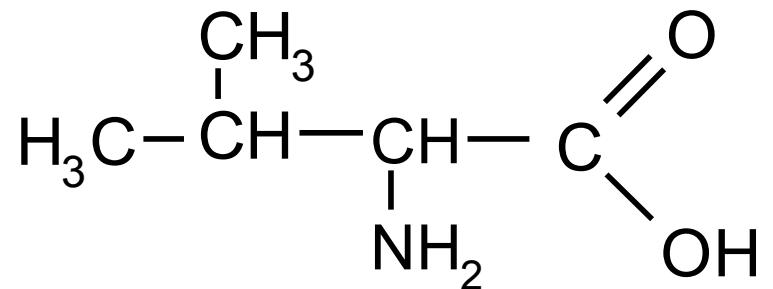
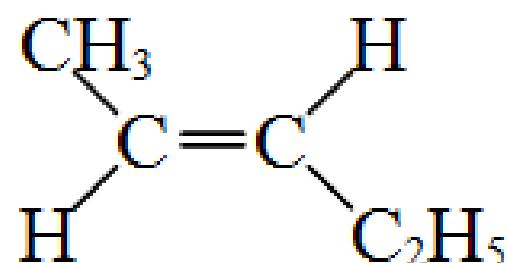
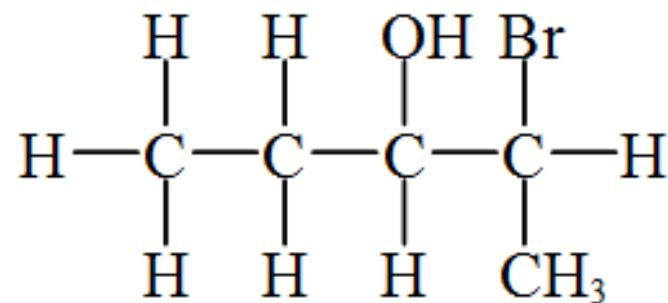
Stéréoisomères : Ce sont des molécules qui ont la même **formule semi-développée** et qui ne diffèrent que par **l'arrangement spatial** de leurs atomes :

on distingue deux grandes catégories de stéréoisomères :

les stéréoisomères de conformation (voir III)
et les stéréoisomères de configuration (voir IV).

Carbone asymétrique : Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Il est repéré par un astérisque (*).





18 *Les pieds et les chaussures sont chiraux: à chaque pied sa bonne chaussure!*

Chiralité : Une molécule est chirale si **elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.**

Remarque 1 : Un objet présentant un élément ou un plan de symétrie ne peut pas être chiral.

Remarque 2 : une molécule possédant 1 seul carbone asymétrique est toujours chirale

III. Stéréoisomères de conformation

1. Définition

Animation : ostralo.net

Des **rotations** peuvent avoir lieu autour de chaque **liaison simple**.

Ainsi, **pour une même molécule**, il existe des dispositions différentes des atomes les uns par rapport aux autres. Ces dispositions sont des **conformations** de la molécule.

Les isomères de conformation sont les différents agencements d'une même molécule, obtenus par rotation des liaisons simples (il n'y a pas rupture de liaison chimique)

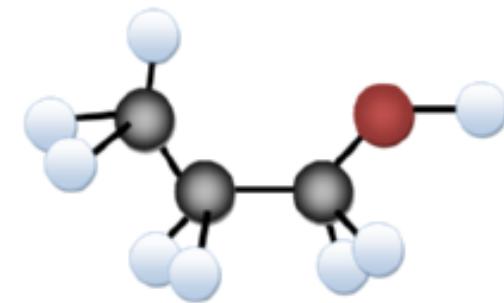
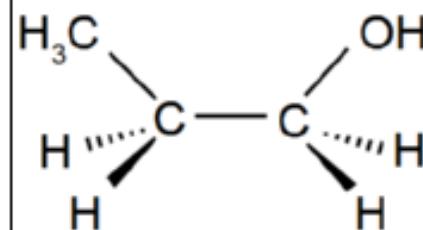
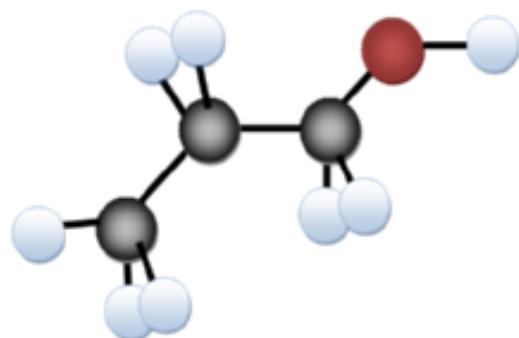
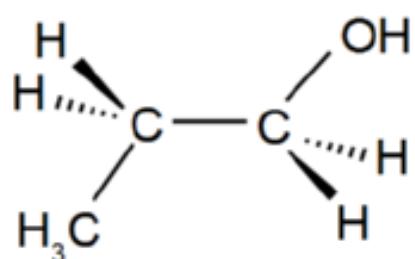
Remarque : Il est impossible d'isoler les stéréoisomères de conformation, car la rotation autour de la liaison C – C est très rapide.

2. Stabilité d'une conformation

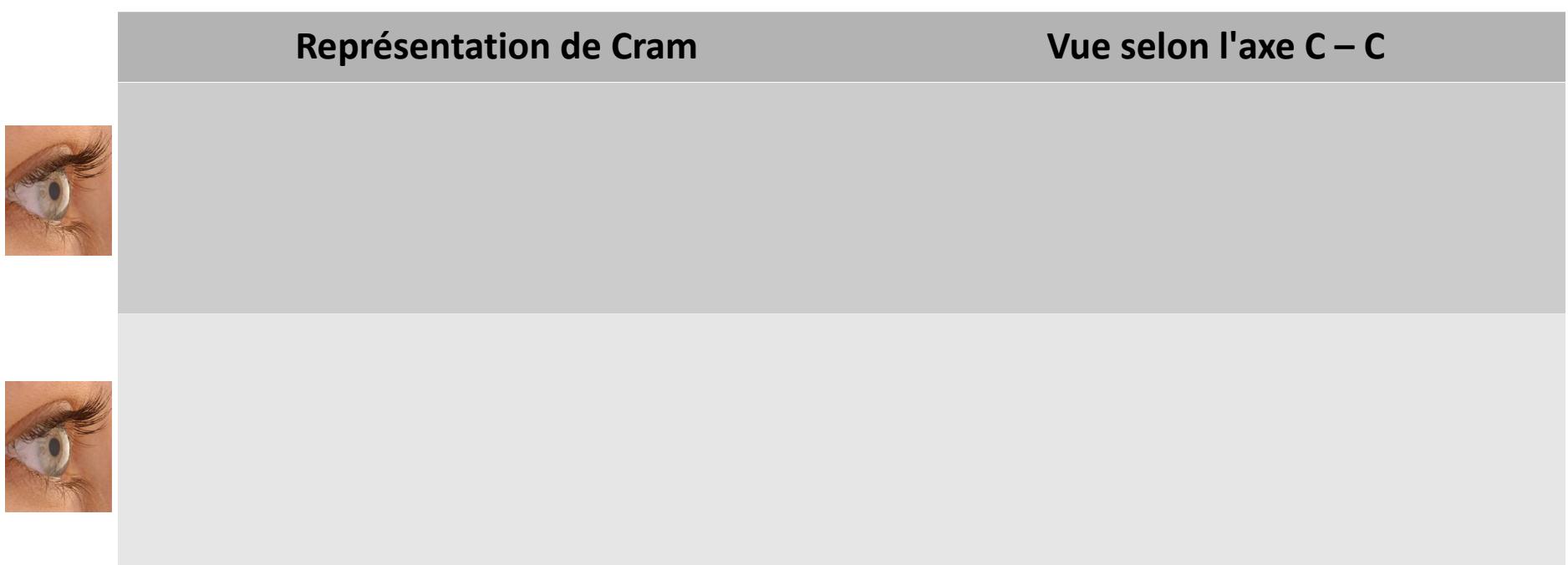
La conformation **la plus stable** d'une molécule est celle dans laquelle les atomes, ou les groupes d'atomes sont **les plus éloignés** les uns des autres. Dans ce cas, l'**énergie** de la molécule est **minimale** et égale arbitrairement à 0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple 1: Parmi les deux propositions ci-dessous, quelle est la conformation la plus stable ?

Nom de la molécule :



Exemple 2: L'éthane molécule possède une infinité de conformations possibles. On peut en distinguer deux particulières (la plus stable et la moins stable).



Exemple 3: Identifier et décrire la conformation la plus stable et la conformation la moins stable de la molécule de butane.

Animation chemtube université de liverpool

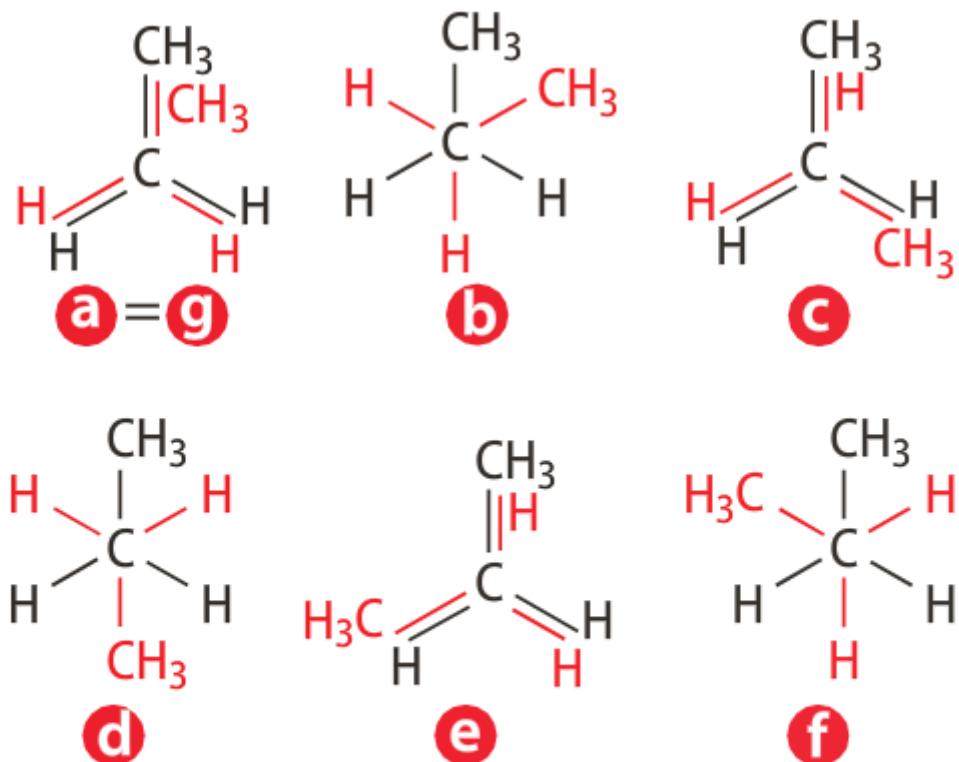
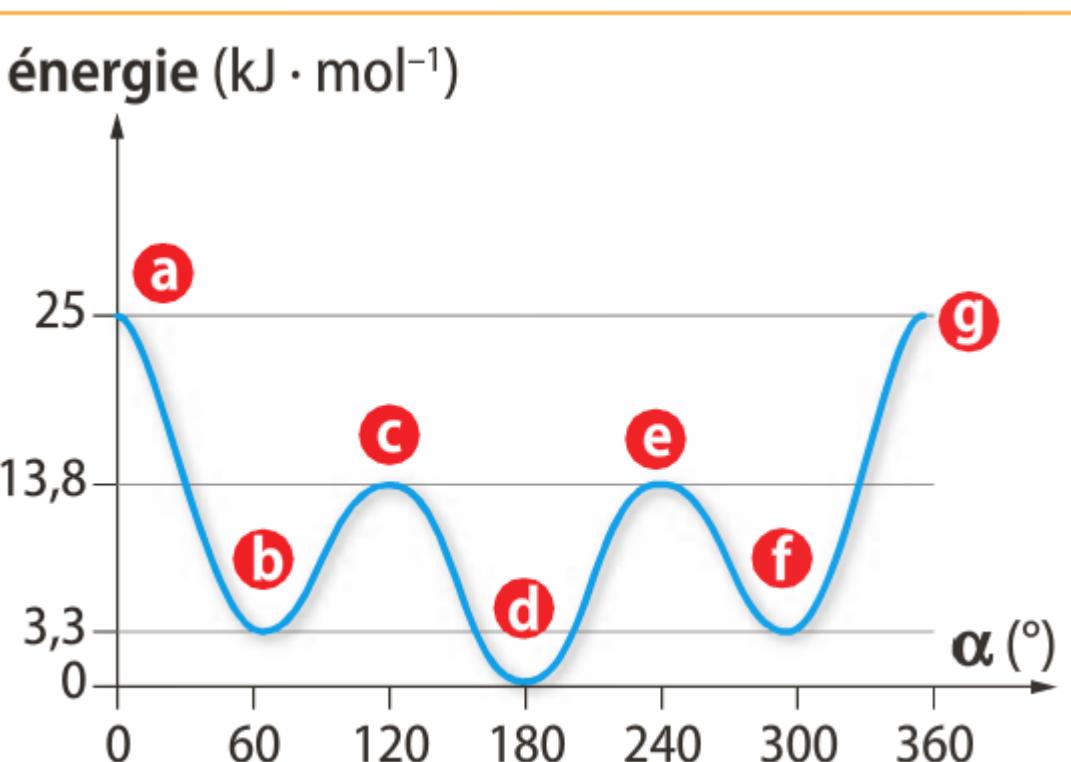
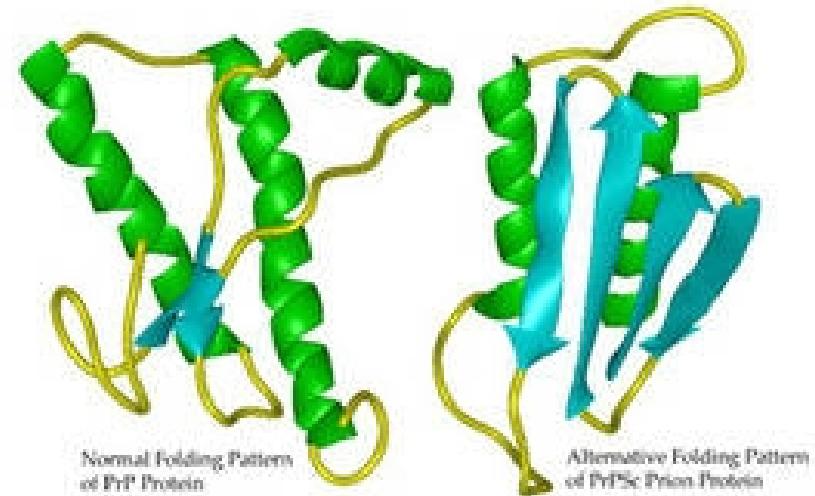
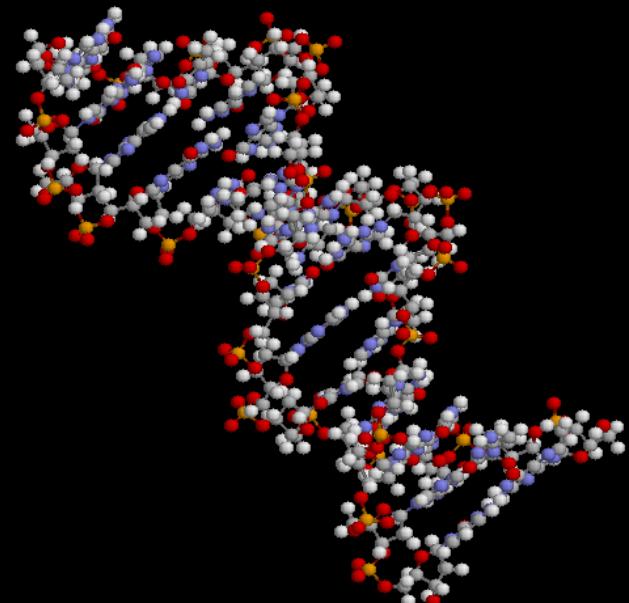
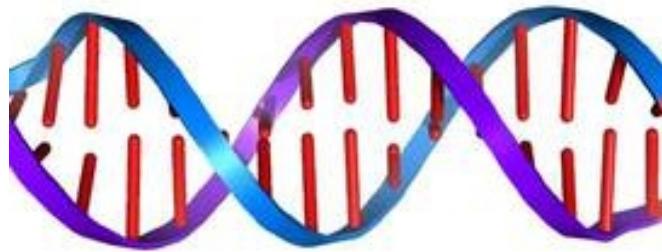


Fig. 4 Énergies des conformations de butane en fonction de l'angle de torsion

3. Importance de la conformation des molécules biologiques



Changement de conformation de la protéine PrP (prion).

La forme de gauche est la forme non pathogène, la forme de droite est la forme pathogène.

(crédit : Whitehead Institute The Massachusetts Institute of Technology)

IV. Stéréoisomères de configuration

Définition

Si deux structures stéréoisomères ne sont pas stéréoisomères de conformation, alors elles sont stéréoisomères de configuration.

1. Les énantiomères

a. définition

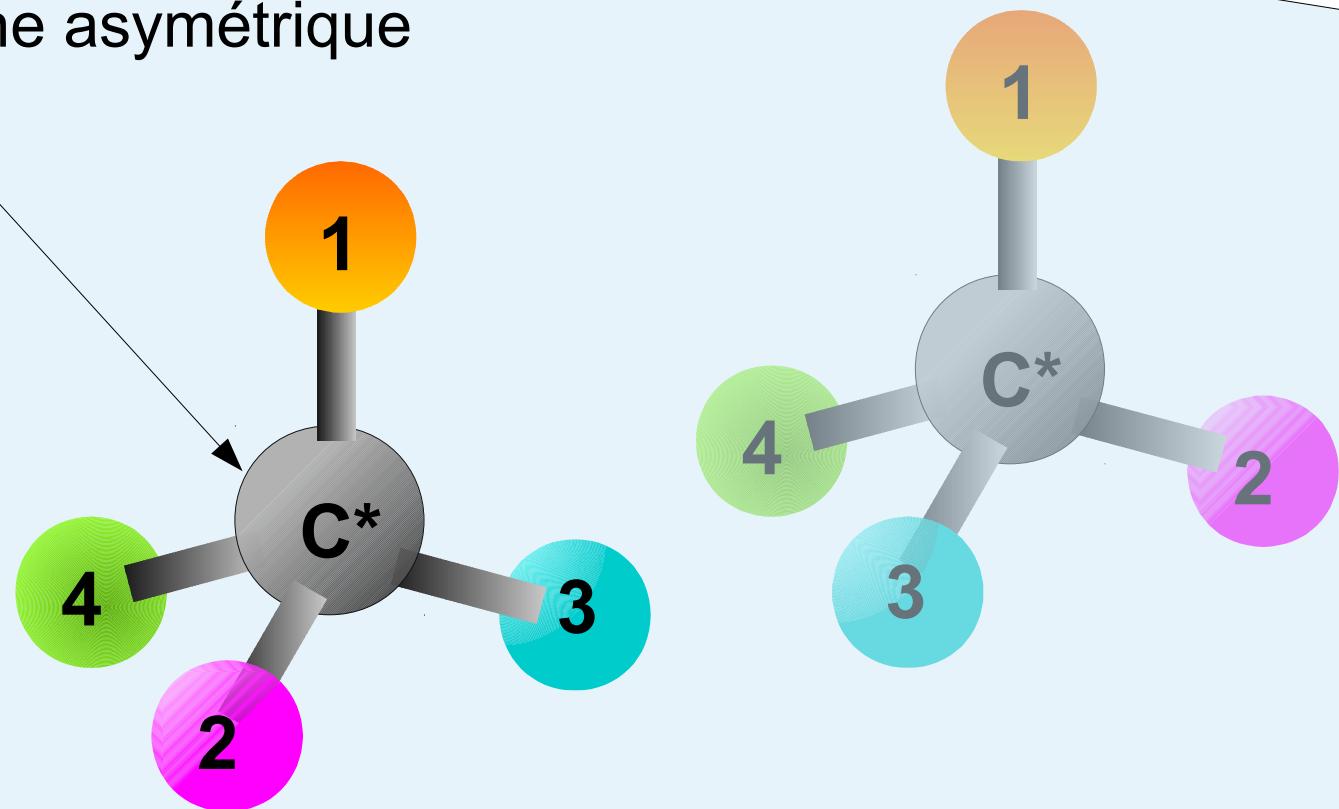
Deux énantiomères sont des molécules **images** l'une de l'autre dans un miroir plan, mais **non superposables**, même après rotation des liaisons simples.

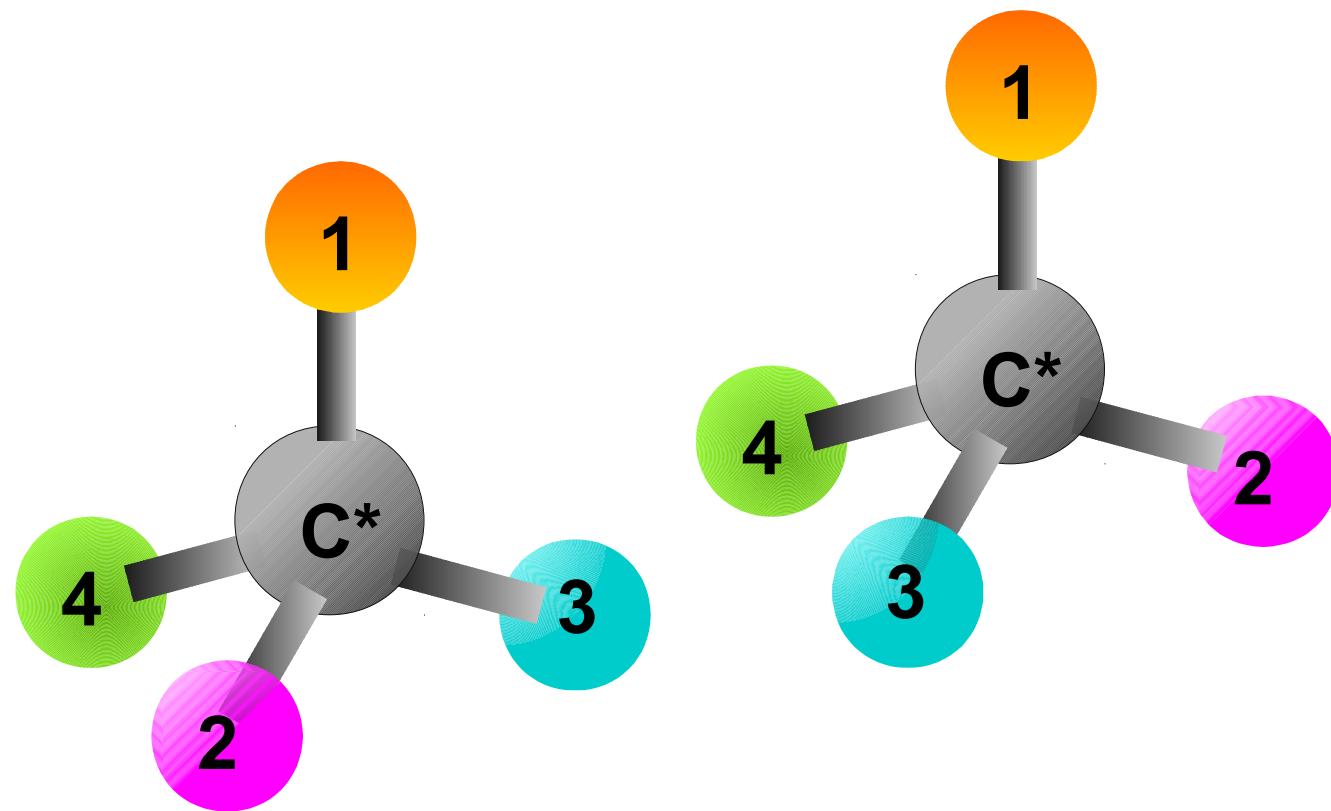
Rq : ce sont des molécules **chirales**.



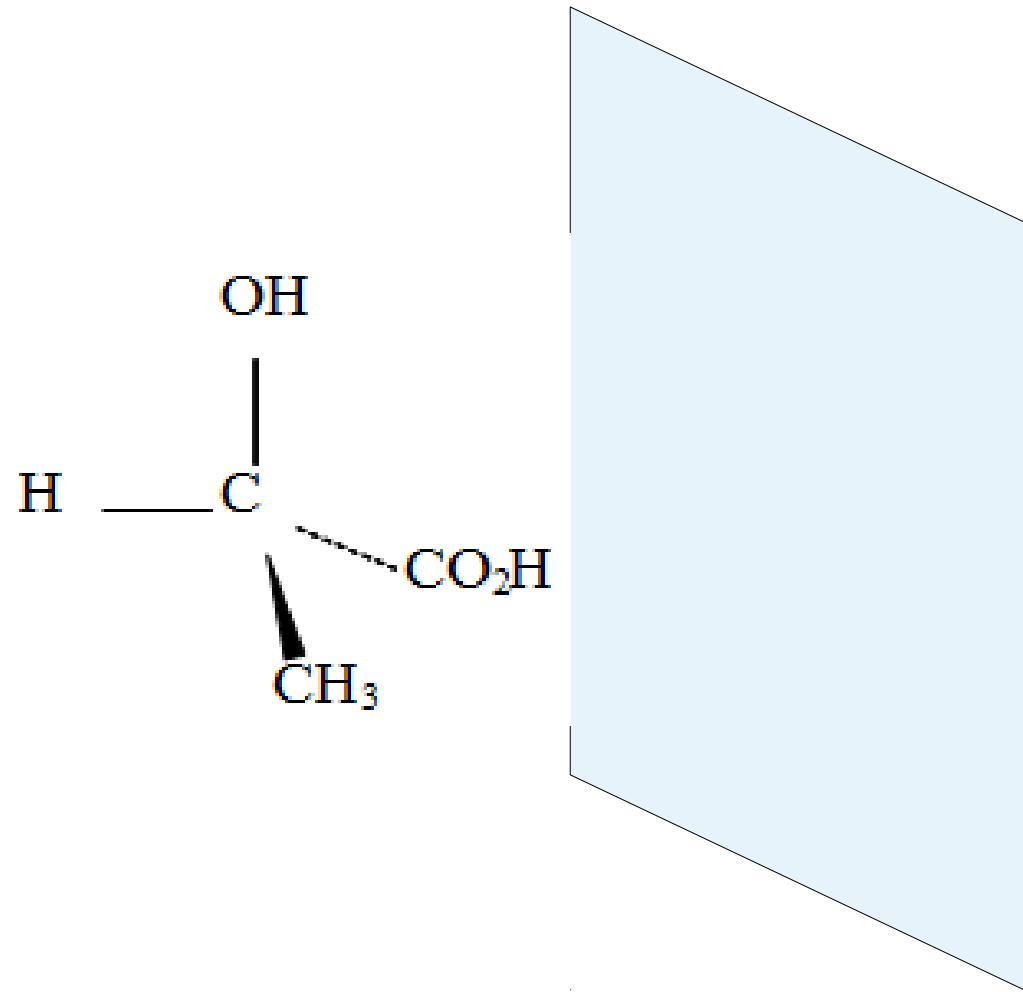
18 *Les pieds et les chaussures sont chiraux : à chaque pied sa bonne chaussure !*

Carbone asymétrique

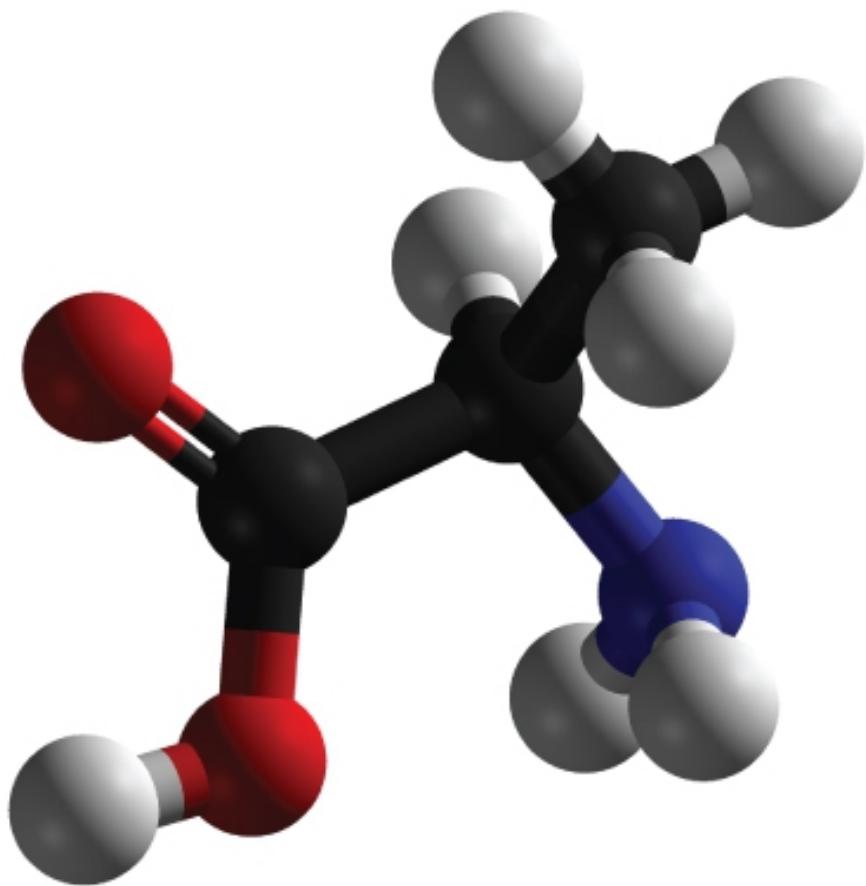




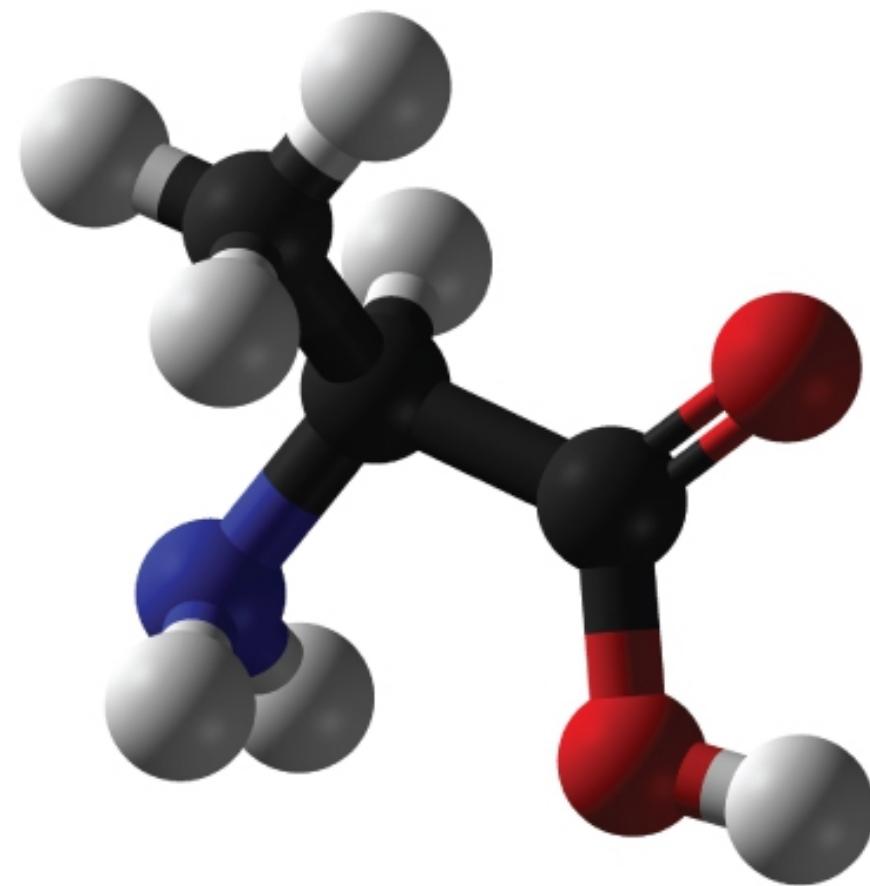
Exemple : On peut construire deux molécules correspondant à l'acide lactique, images l'une de l'autre, mais non superposables.



D-alanine



L-alanine

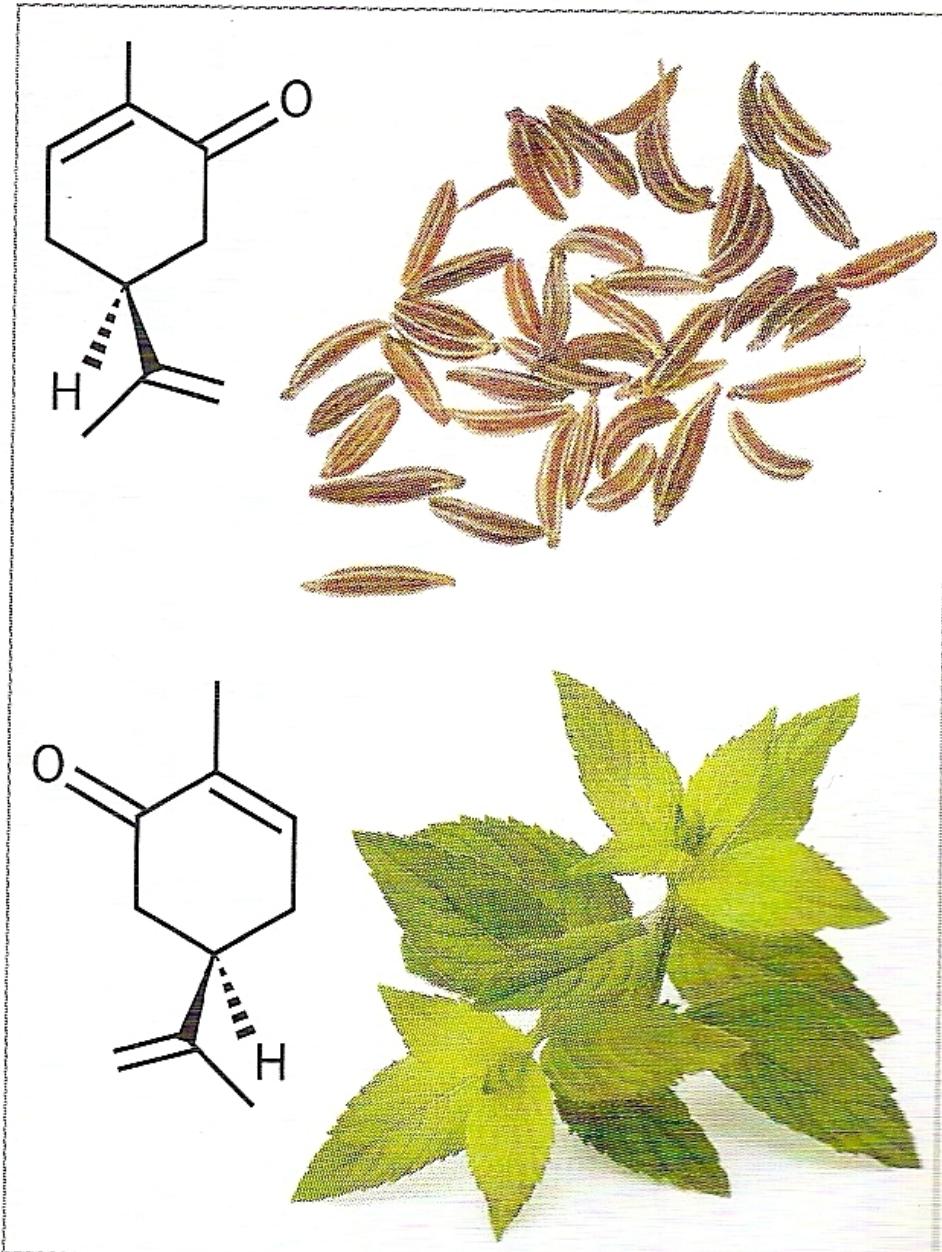


Lors d'une synthèse chimique, on obtient en général un mélange équimolaire (**même quantité de matière**) des deux formes du couple d'énantiomères.

Ce mélange est appelé **mélange racémique**

En général, deux énantiomères ont des propriétés **physiques et chimiques identiques**,

mais des propriétés **biologiques différentes**.

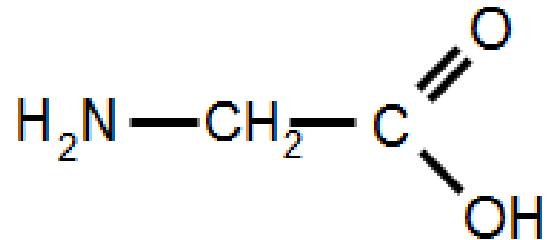


20 Représentation de Cram des deux énantiomères de la molécule de carvone, d'odeurs différentes.

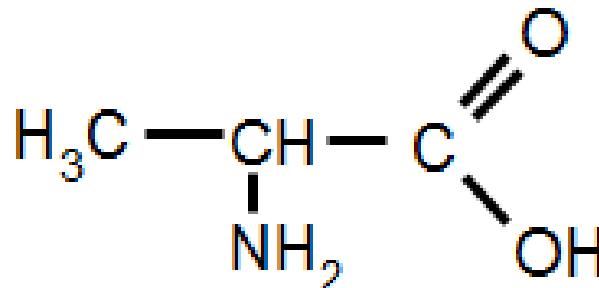
b. Chiralité des acides α -aminés

Les acides alpha-aminés sont les constituants des protéines.

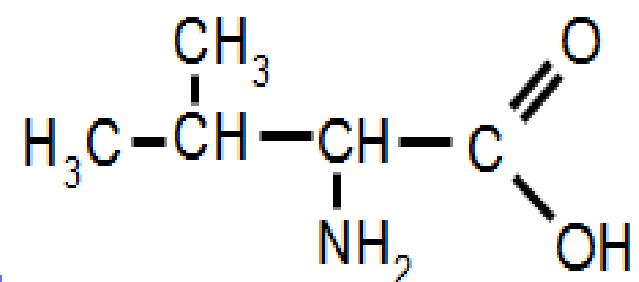
Identifier les groupes fonctionnels et les carbones asymétriques



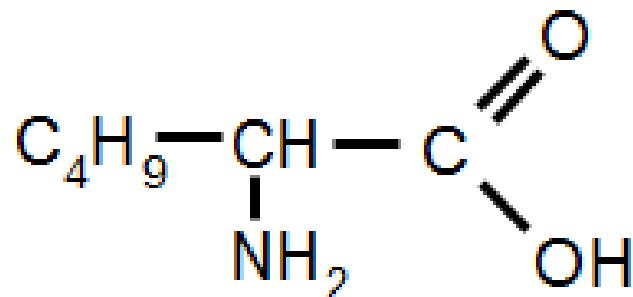
glycine



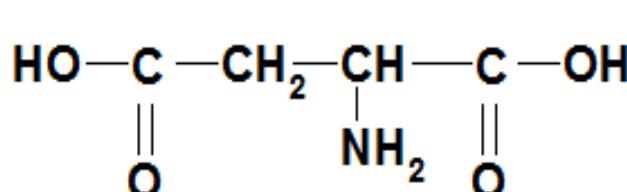
alanine



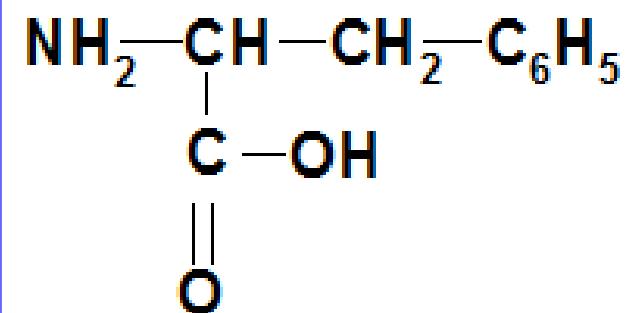
valine



leucine



acide aspartique



phénylalanine

Les acides α -aminés sont des composés comportant un groupement carboxyle (**-COOH**) et un groupement amino (**-NH₂**) reliés au même carbone. A l'exception de la glycine, tous les acides α -aminés possèdent un atome de carbone **asymétrique** et sont donc **chiraux**

c. Importance de la chiralité dans la nature

Animation chiralité : ac-créteil biotechnologies

2. Les diastéréoisomères

Définition

On appelle diastéréoisomères des molécules de même formule semi-développée,

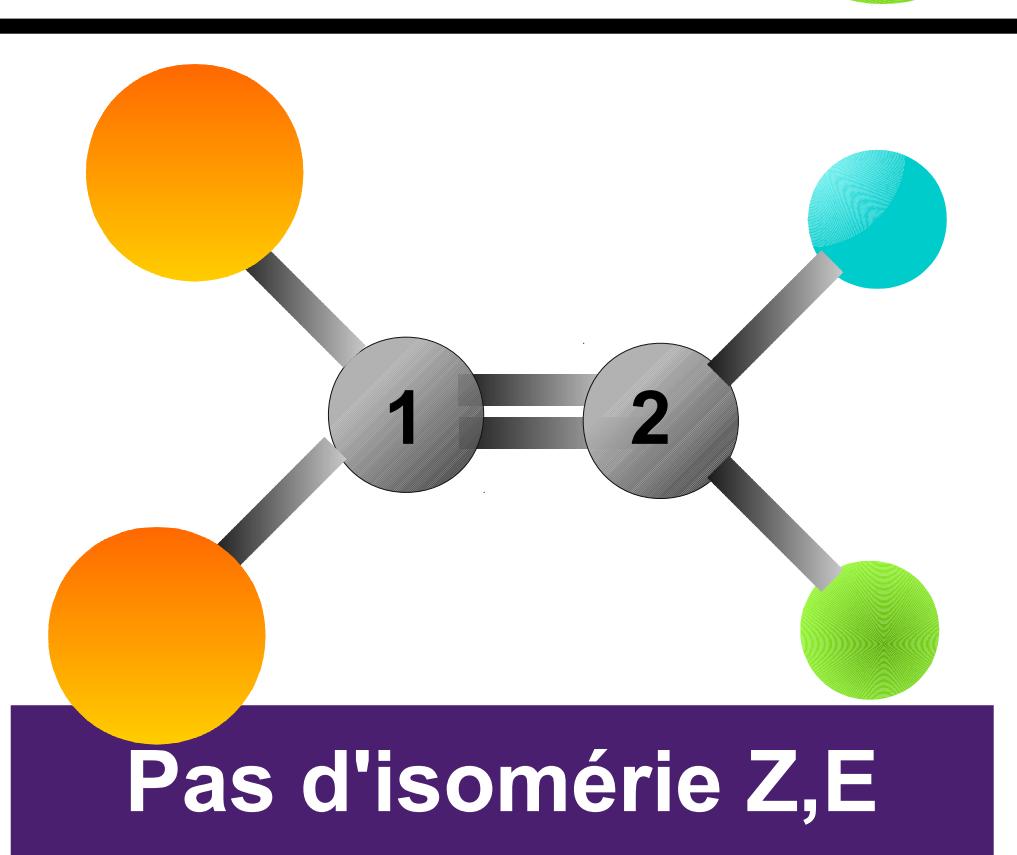
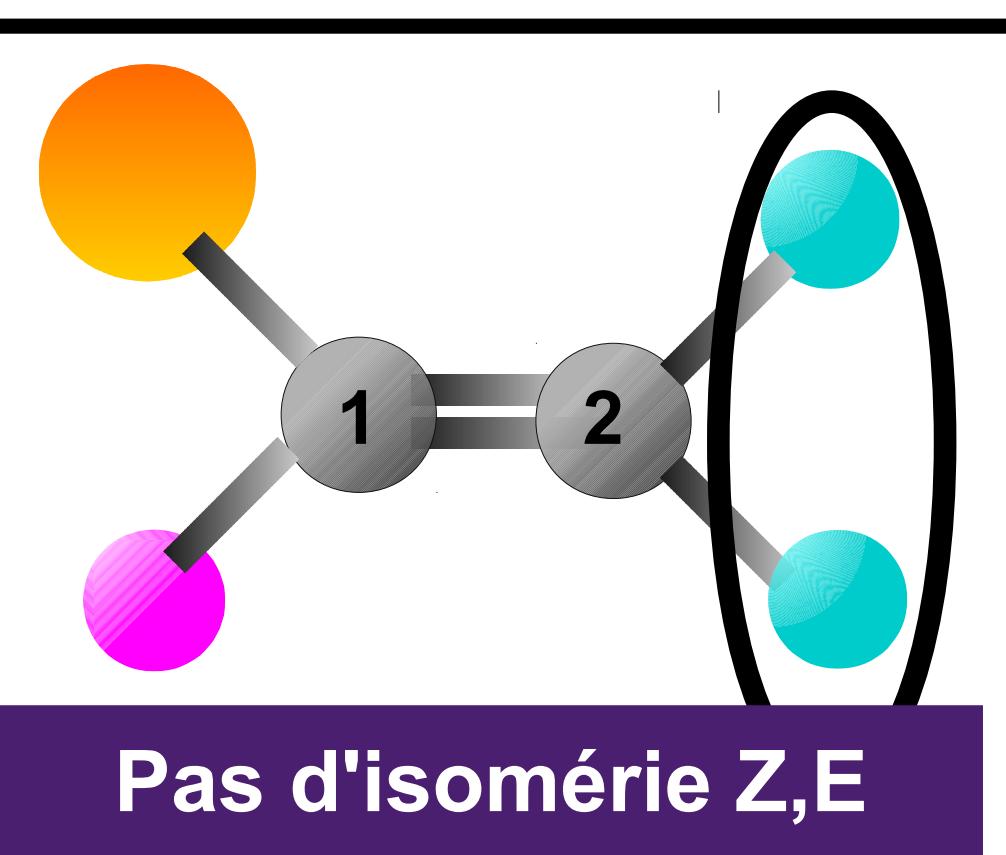
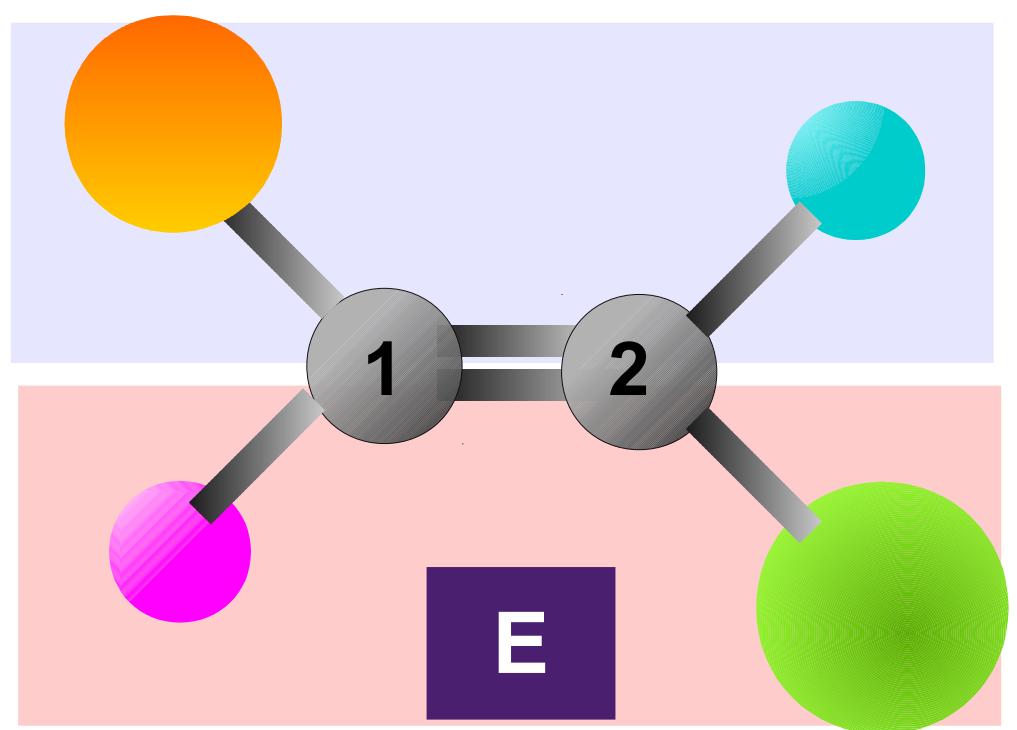
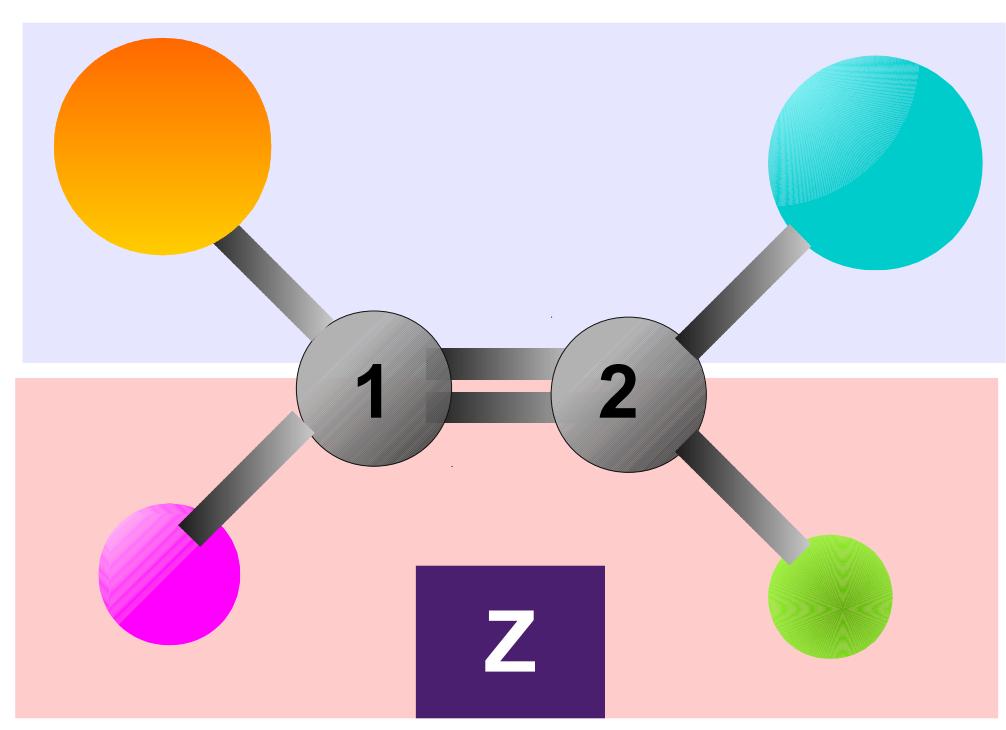
non superposables et qui **ne sont pas images** l'une de l'autre dans un miroir plan.

En général, deux diastéréoisomères ont des propriétés **physiques, chimiques et biologiques différentes.**

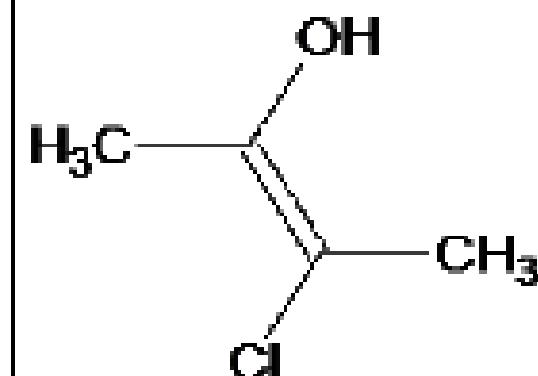
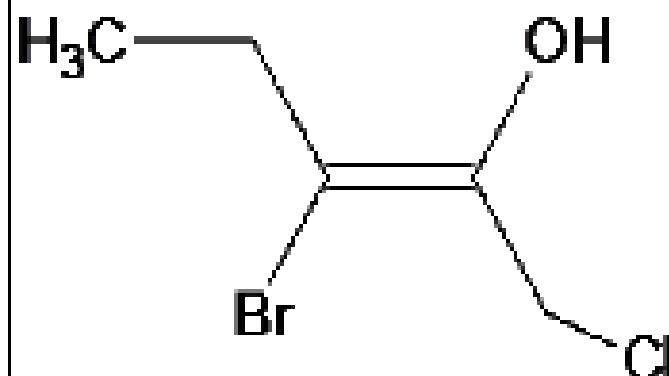
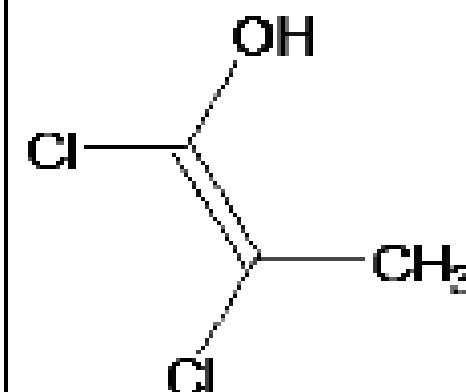
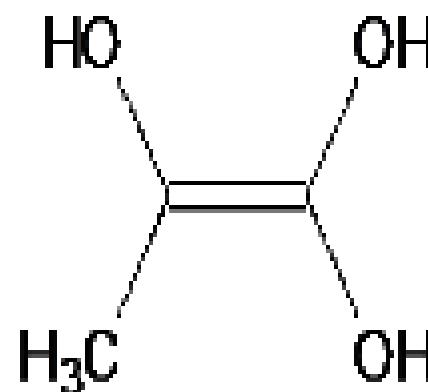
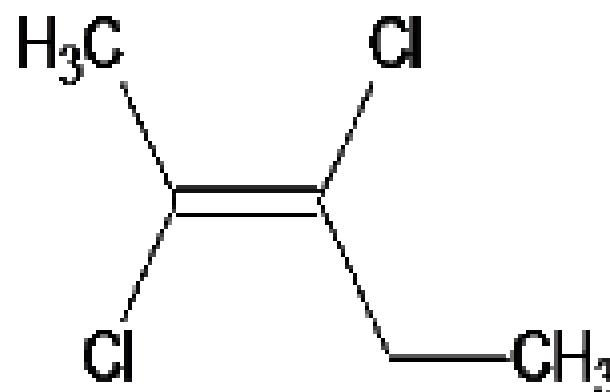
a. Diastéréoisomérie Z, E

Elle est due à **l'impossibilité de rotation** autour des liaisons doubles (C=C).

Méthode : on définit deux demi-plans séparés par l'axe de la liaison C=C. Si les deux groupements les plus volumineux reliés à chaque carbone sont dans le même demi-plan, on a le diastéréoisomère Z (Zusammen = ensemble). S'ils ne sont pas le même demi-plan, c'est le diastéréoisomère E (Entgegen = opposés).



Exemple 1 : Les composés suivants sont-ils Z ou E ?

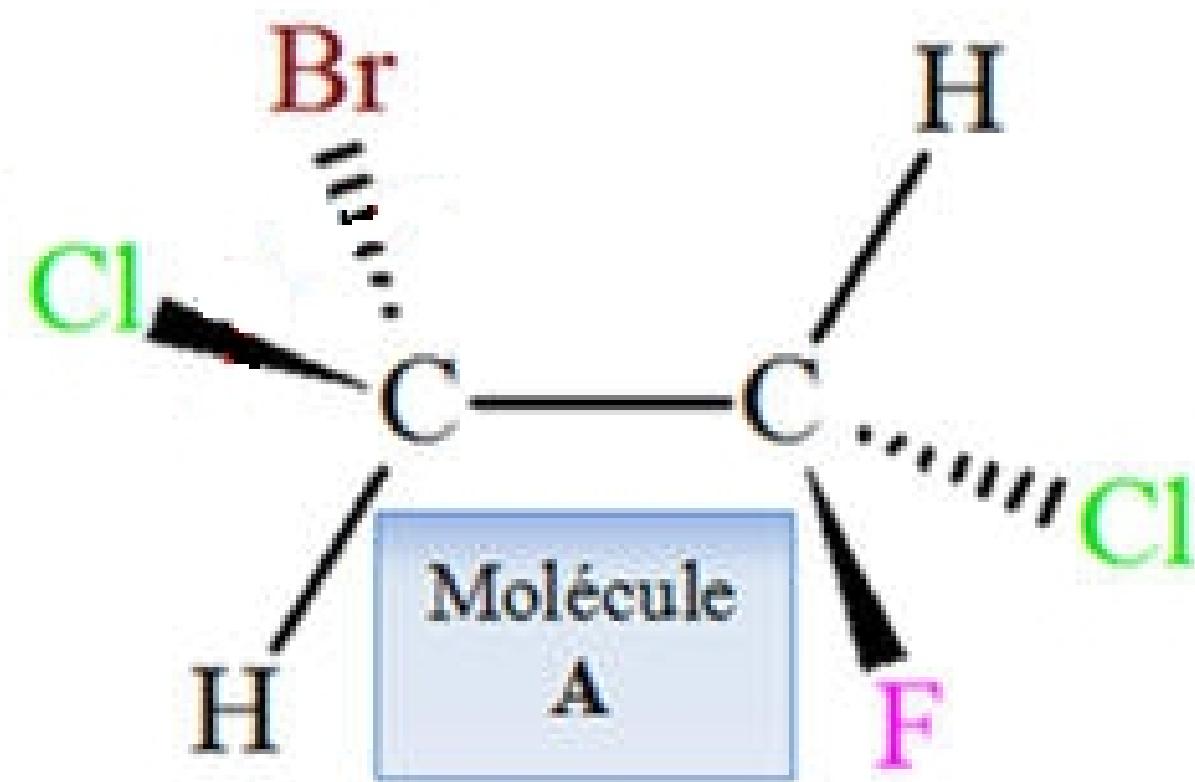


Exemple 2 : Donner les formules semi-développées et topologiques du (E)-but-2-ène et du (Z)-but-2-ène.

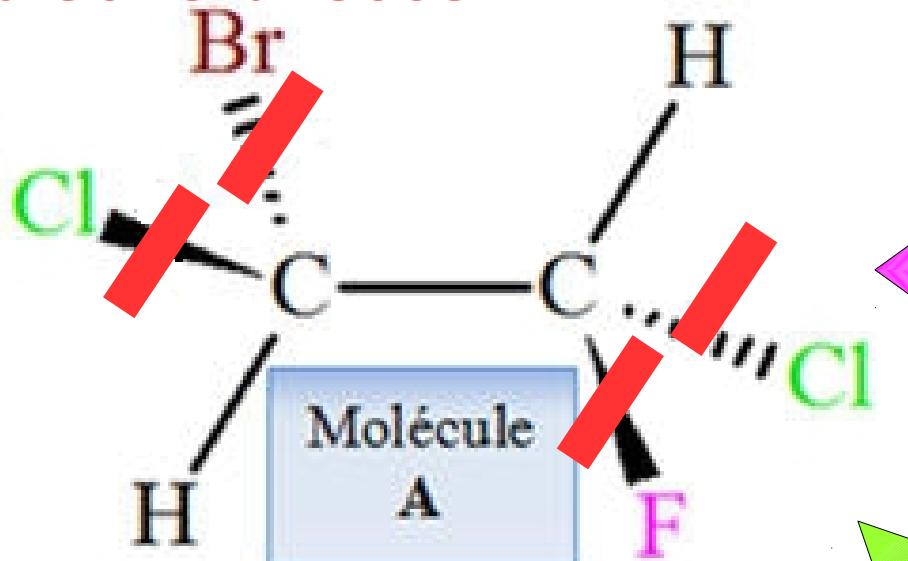
	(E)-but-2-ène	(Z)-but-2-ène
Formule semi-développée		
Représentation topologique		

b. Molécules à 2 atomes C asymétriques

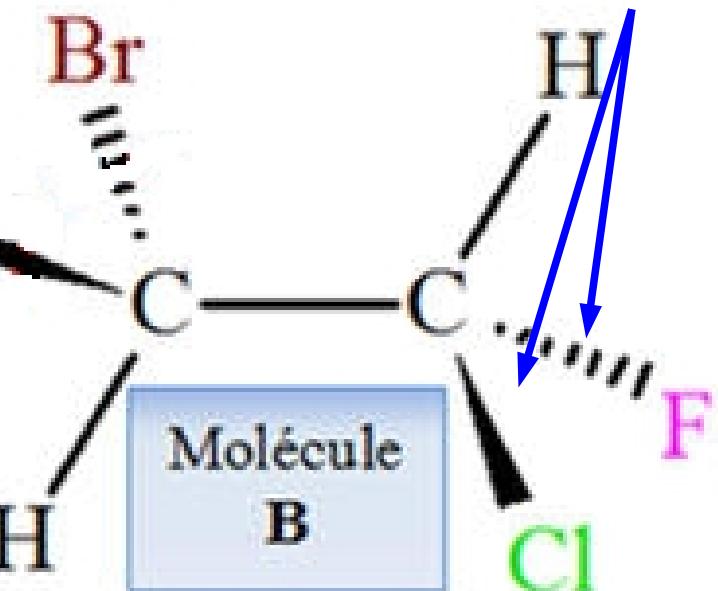
Lorsqu'une molécule a deux atomes de carbone asymétriques, il existe souvent quatre stéréoisomères, dont certains sont diastéréoisomères entre eux.



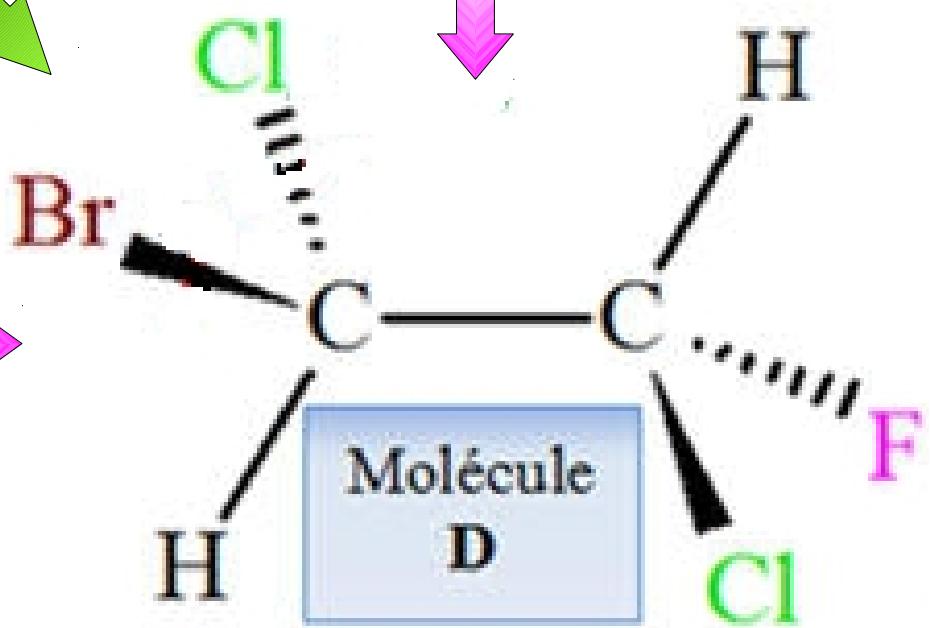
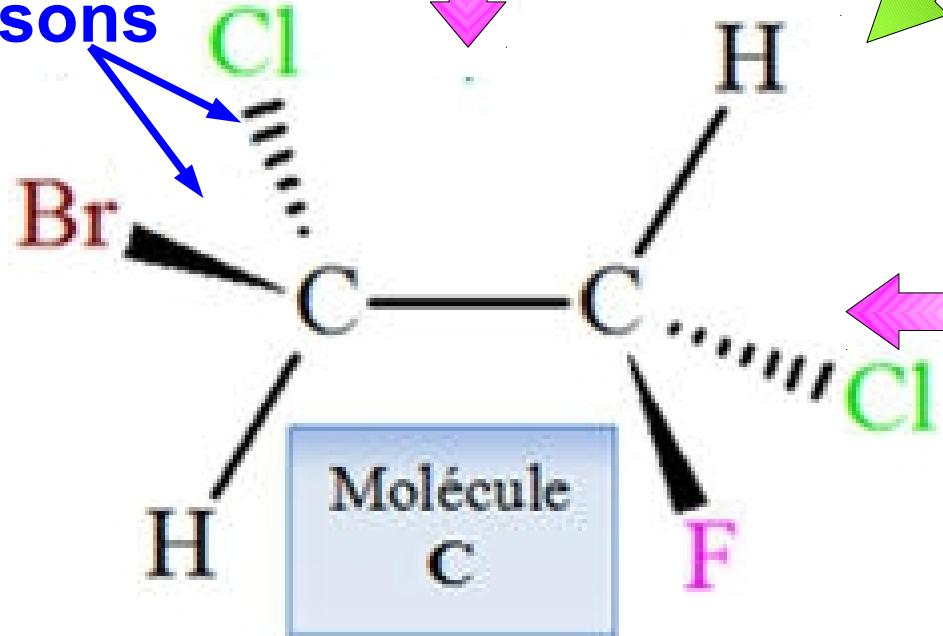
Liaisons brisées



Nouvelles liaisons

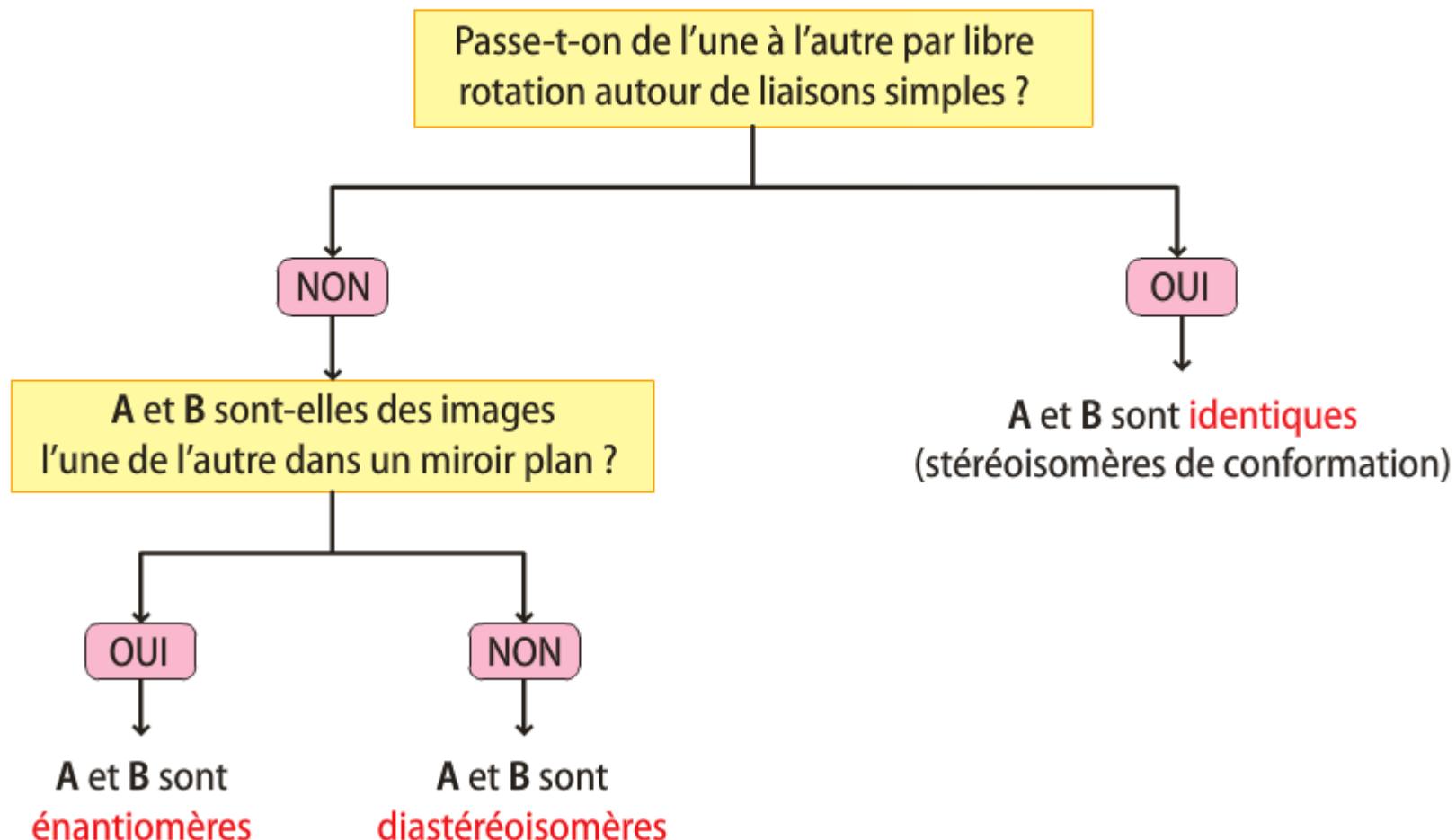


Nouvelles liaisons
diastéréoisomères



● Récapitulatif *Bordas p.280*

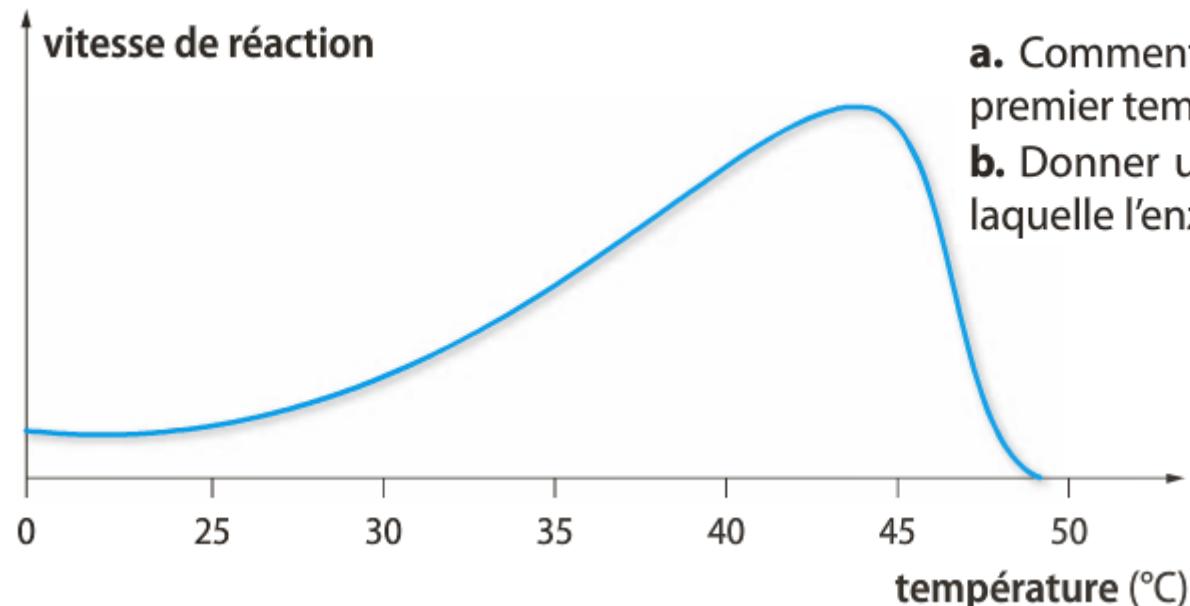
L'organigramme suivant résume les questions à se poser pour reconnaître si deux molécules A et B, qui ont la même formule semi-développée, sont des molécules identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.



14 Conformation de la pepsine, une enzyme

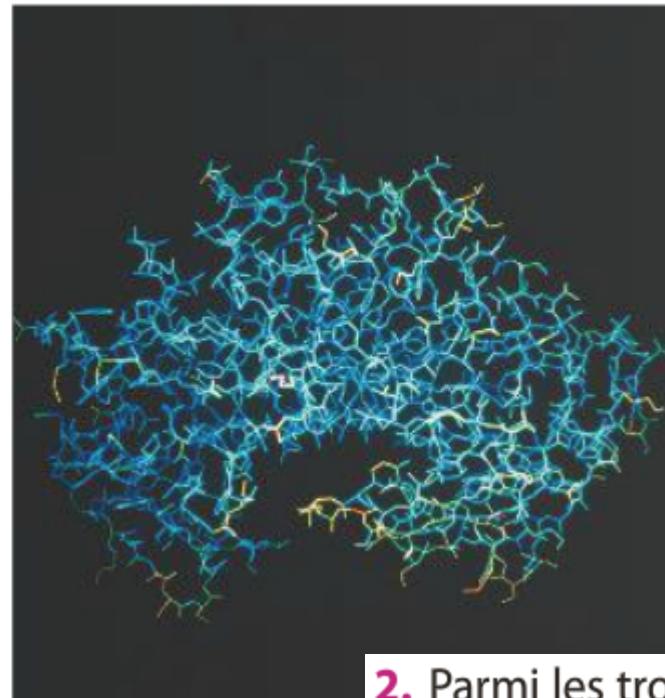
Les enzymes sont des protéines. Leur particularité est de catalyser de façon très spécifique certaines réactions, en réagissant sélectivement avec une molécule donnée, appelée substrat de l'enzyme. En effet, la conformation spécifique d'une enzyme fait apparaître un site actif, par lequel le substrat se lie à elle. Tout facteur qui influence la conformation d'une enzyme peut modifier son activité catalytique.

1. La courbe ci-dessous représente l'évolution de l'activité relative d'une enzyme en fonction de la température.



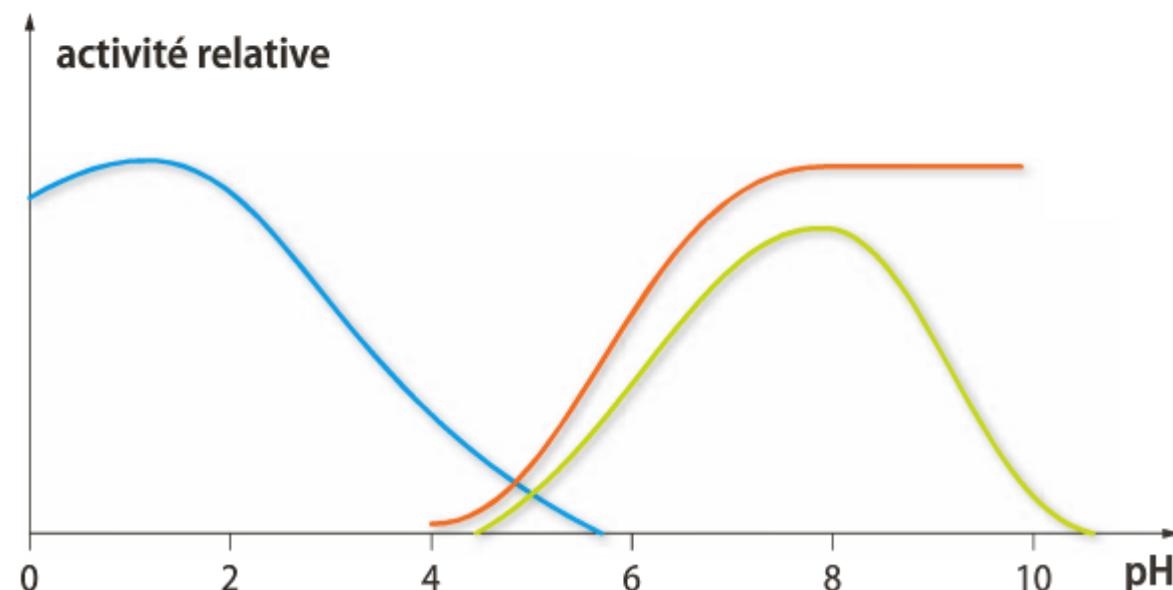
- Comment expliquer que cette activité augmente dans un premier temps ?
- Donner une estimation de la température au-dessus de laquelle l'enzyme est dénaturée.

La pepsine est une enzyme digestive présente dans le suc gastrique : elle dégrade les protéines du bol alimentaire. Elle est composée de deux lobes disposés autour d'une cavité centrale, qui accueille le substrat (modèle ci-contre).



La pepsine est synthétisée sous forme de pepsinogène dans l'estomac. L'activation du pepsinogène en pepsine est obtenue par action de l'acide chlorhydrique sécrété par les cellules de la muqueuse gastrique.

2. Parmi les trois courbes ci-dessous, qui représentent l'évolution de l'activité relative d'une enzyme en fonction du pH, quelle est celle qui correspond à la pepsine ? Justifier.

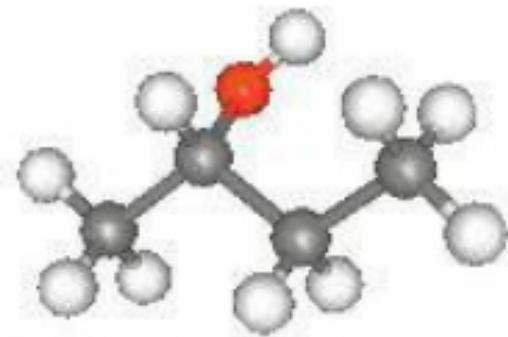
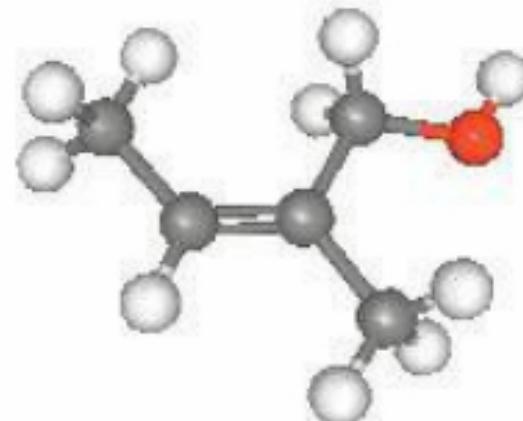
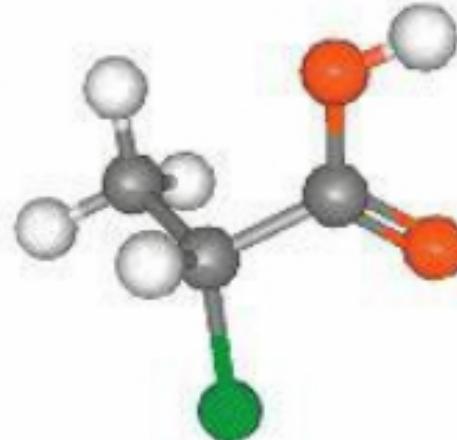
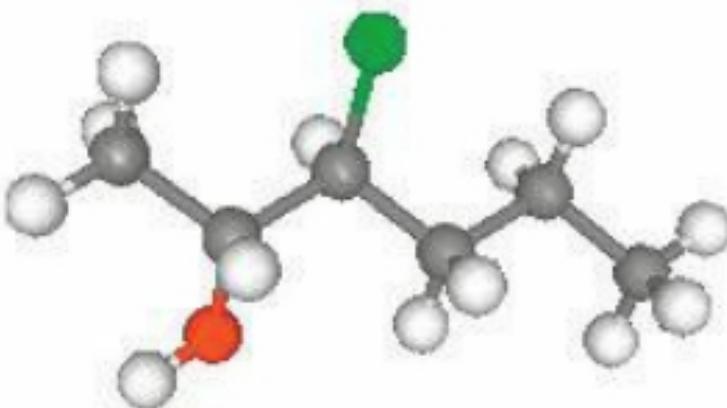


5

Identifier des atomes de carbone asymétriques

Écrire la formule développée des molécules suivantes et identifier les atomes de carbone asymétriques le cas échéant.

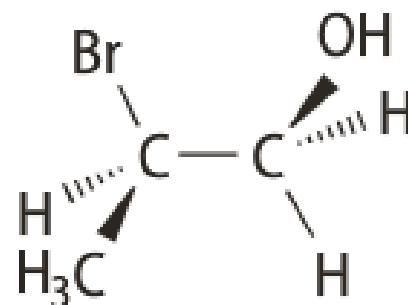
On rappelle le code des couleurs pour les modèles moléculaires : carbone, gris ; hydrogène, blanc ; oxygène, rouge ; chlore, vert.

a**b****c****d**

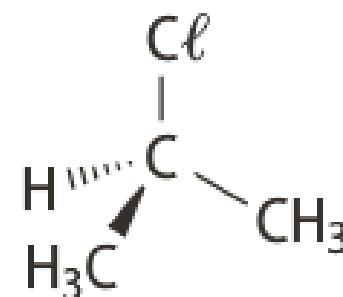
6 Carbone asymétrique et molécules chirales

1. Identifier, s'il y en a, les atomes de carbone asymétriques dans les molécules suivantes.

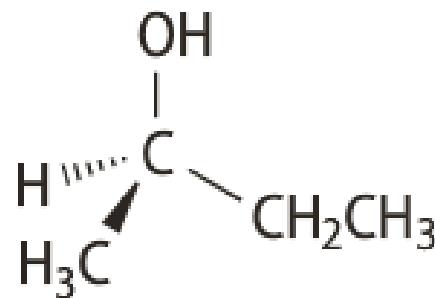
a



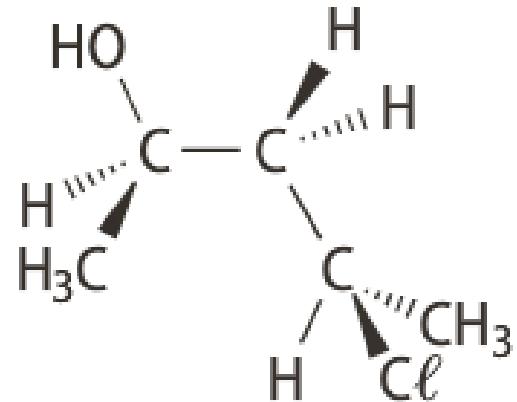
b



c



d

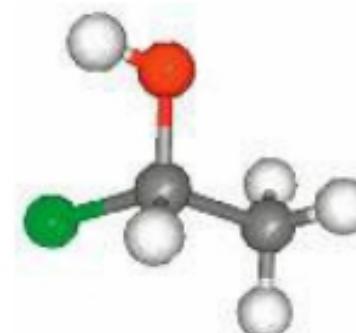
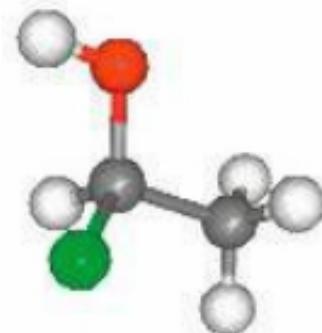
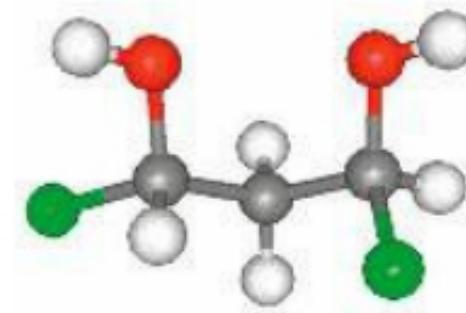
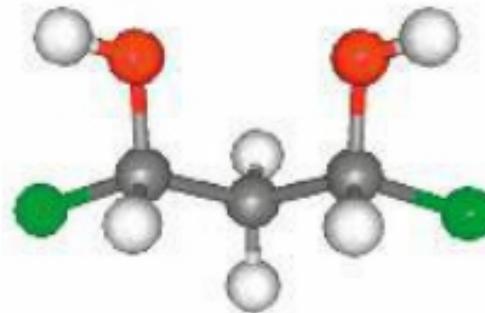
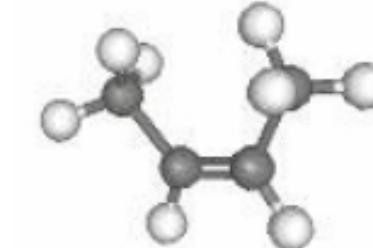
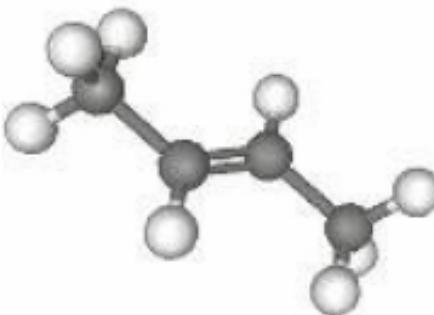


2. Parmi ces molécules, quelles sont celles qui sont chirales ?

12 Énantiomères ou diastéréoisomères

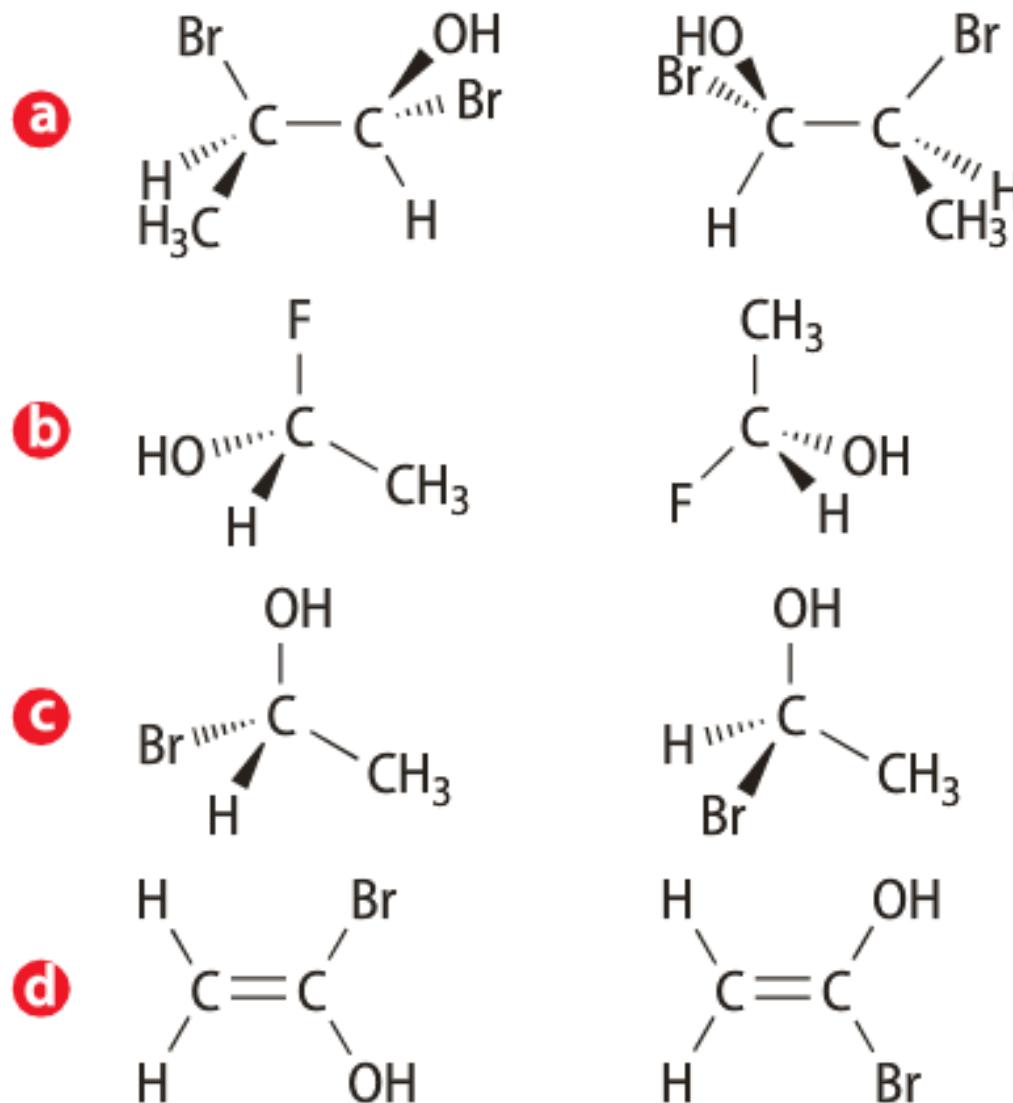
Pour chacun des couples représentés ci-dessous, indiquer si les molécules sont énantiomères ou diastéréoisomères.

On rappelle le code des couleurs pour les modèles moléculaires : carbone, gris ; hydrogène, blanc ; oxygène, rouge ; chlore : vert.

a**b****c**

13 Différents types de stéréoisomères

Pour chacun des couples représentés ci-dessous, choisir le terme adapté parmi : *identiques*, *énantiomères* et *diastéréoisomères*.

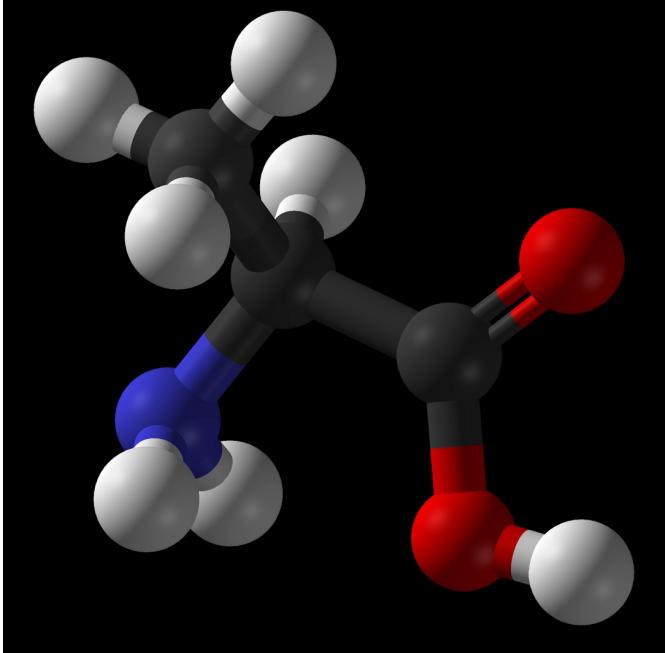


Chapitre 12

Stéréoisomérie des molécules organiques

I. les différentes représentations

Molécule d'alanine

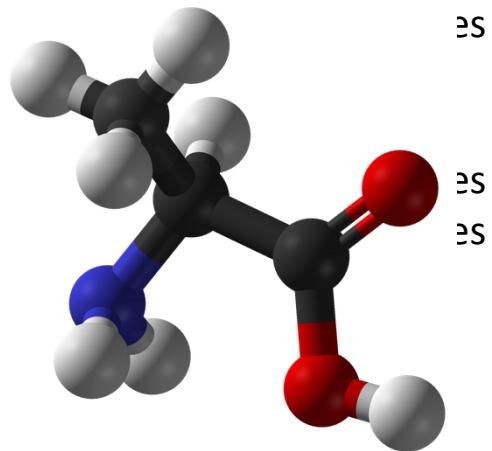


Formule brute : Elle indique le nom et le nombre de chacun des atomes de la molécule.

Formule développée : Elle indique toutes les liaisons.

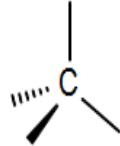
Formule semi-développée :
liaisons de l'hydrogène.

Formule topologique : On ne
de carbone et les atomes d'
de carbone.

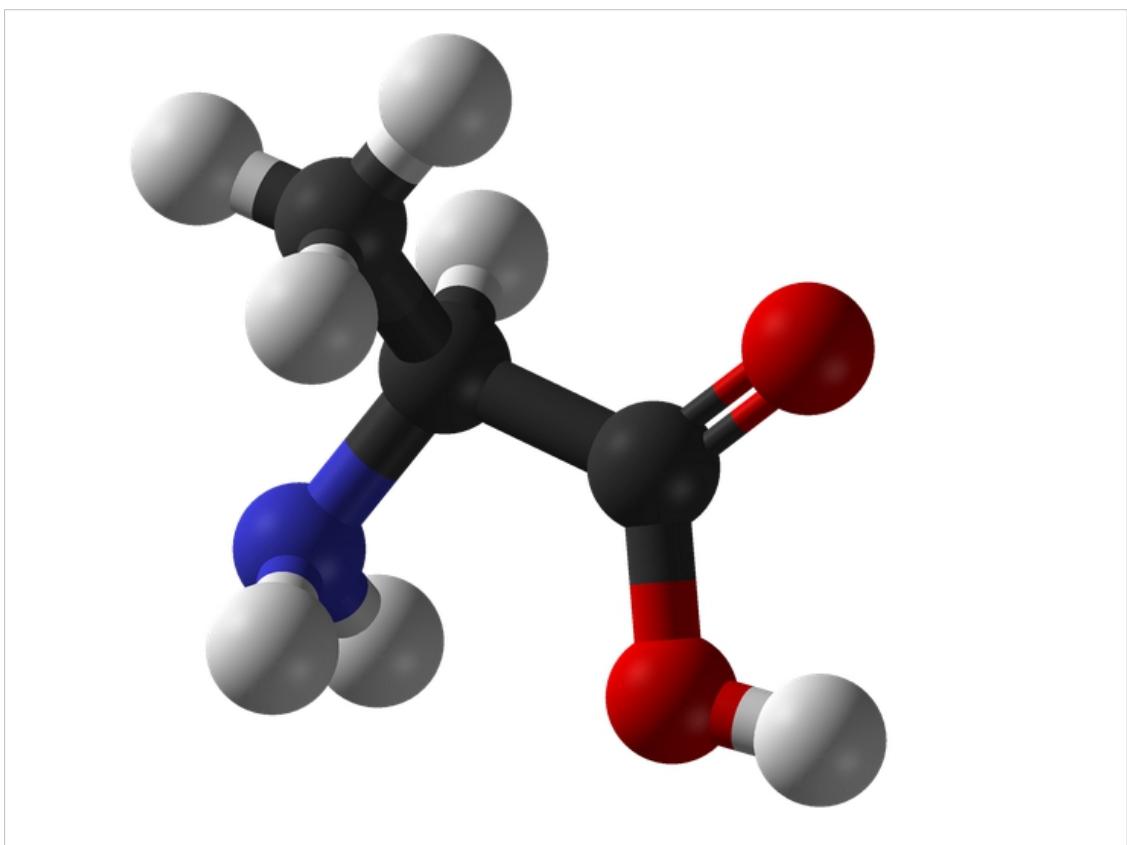


Représentation de Cram : permet une schématisation rapide des carbones tétraédriques (.....) en utilisant les conventions suivantes :

— liaison dans le plan de la figure	Représentation de Cram d'un carbone tétraédrique :
— liaison vers l'avant	
..... liaison vers l'arrière	



Remarque : On cherchera à mettre le plus possible d'atomes dans le plan de la feuille.



II. quelques définitions

Isomères : Deux molécules sont isomères si elles possèdent la même **formule brute** et une **formule semi-développée** différente. Ce ne sont pas les mêmes molécules, elles ont des noms différents.

Exemples :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	
et	
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	
et	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	
et	

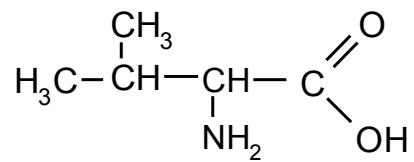
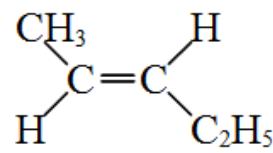
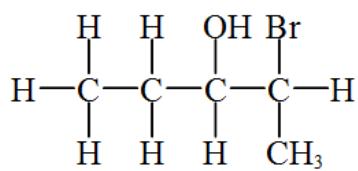
Stéréoisomères : Ce sont des molécules qui ont la même **formule semi-développée** et qui ne diffèrent que par **l'arrangement spatial** de leurs atomes :

on distingue deux grandes catégories de stéréoisomères :

les stéréoisomères de conformation (voir III)
et les stéréoisomères de configuration (voir IV).

Carbone asymétrique : Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Il est repéré par un astérisque (*).





18 Les pieds et les chaussures sont chiraux: à chaque pied sa bonne chaussure!

Chiralité : Une molécule est chirale si **elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.**

Remarque 1 : Un objet présentant un élément ou un plan de symétrie ne peut pas être chiral.

Remarque 2 : une molécule possédant 1 seul carbone asymétrique est toujours chirale

III. Stéréoisomères de conformation

1. Définition

Animation : ostralo.net

Des **rotations** peuvent avoir lieu autour de chaque **liaison simple**.

Ainsi, **pour une même molécule**, il existe des dispositions différentes des atomes les uns par rapport aux autres. Ces dispositions sont des **conformations** de la molécule.

Les isomères de conformation sont les différents agencements d'une même molécule, obtenus par rotation des liaisons simples (il n'y a pas rupture de liaison chimique)

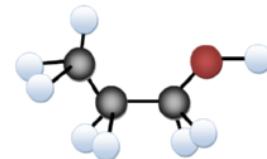
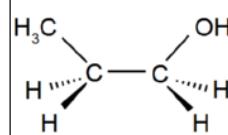
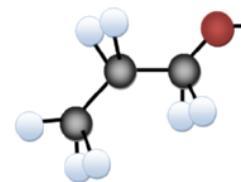
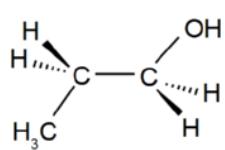
Remarque : Il est impossible d'isoler les stéréoisomères de conformation, car la rotation autour de la liaison C – C est très rapide.

2. Stabilité d'une conformation

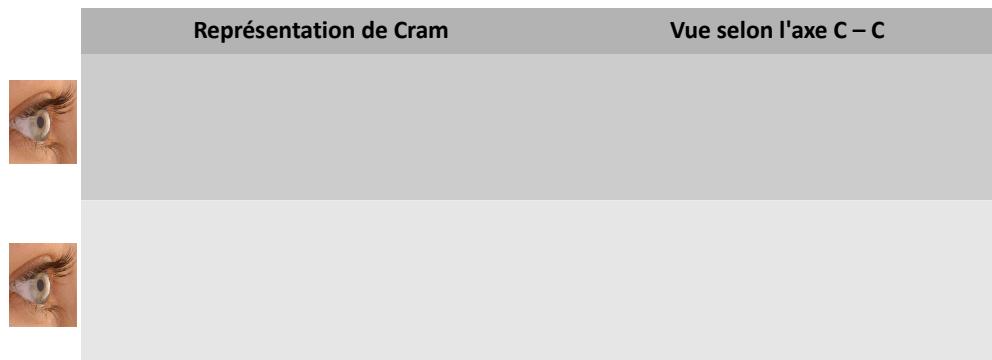
La conformation **la plus stable** d'une molécule est celle dans laquelle les atomes, ou les groupes d'atomes sont **les plus éloignés** les uns des autres. Dans ce cas, l'**énergie** de la molécule est **minimale** et égale arbitrairement à 0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple 1: Parmi les deux propositions ci-dessous, quelle est la conformation la plus stable ?

Nom de la molécule :



Exemple 2: L'éthane molécule possède une infinité de conformations possibles. On peut en distinguer deux particulières (la plus stable et la moins stable).



Animation : ostralo.net

Exemple 3: Identifier et décrire la conformation la plus stable et la conformation la moins stable de la molécule de butane.

Animation chemtube université de liverpool

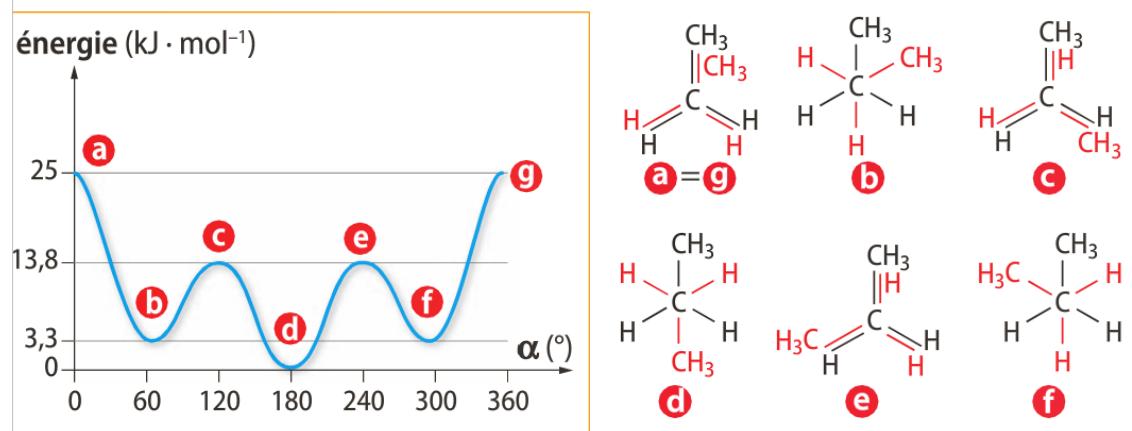
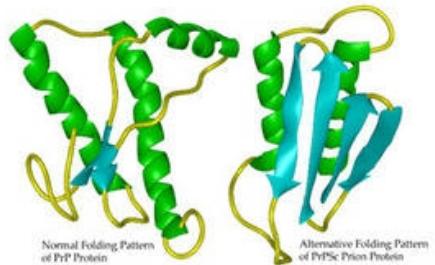
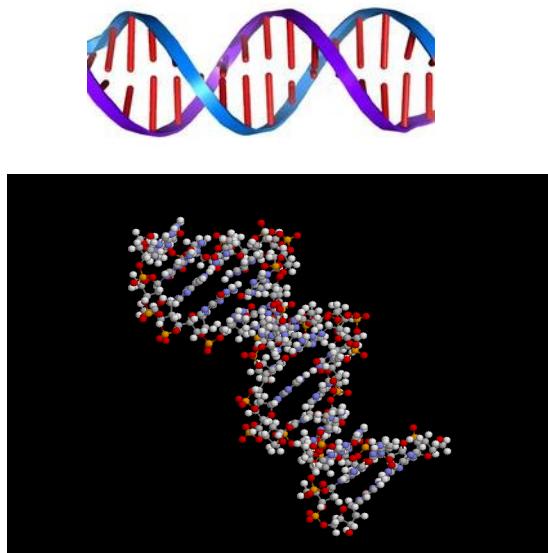


Fig. 4 Énergies des conformations de butane en fonction de l'angle de torsion

3. Importance de la conformation des molécules biologiques



Changement de conformation de la protéine PrP (prion).

La forme de gauche est la forme non pathogène, la forme de droite est la forme pathogène.

(crédit : Whitehead Institute The Massachusetts Institute of Technology)

IV. Stéréoisomères de configuration

Définition

Si deux structures stéréoisomères ne sont pas stéréoisomères de conformation, alors elles sont stéréoisomères de configuration.

1. Les énantiomères

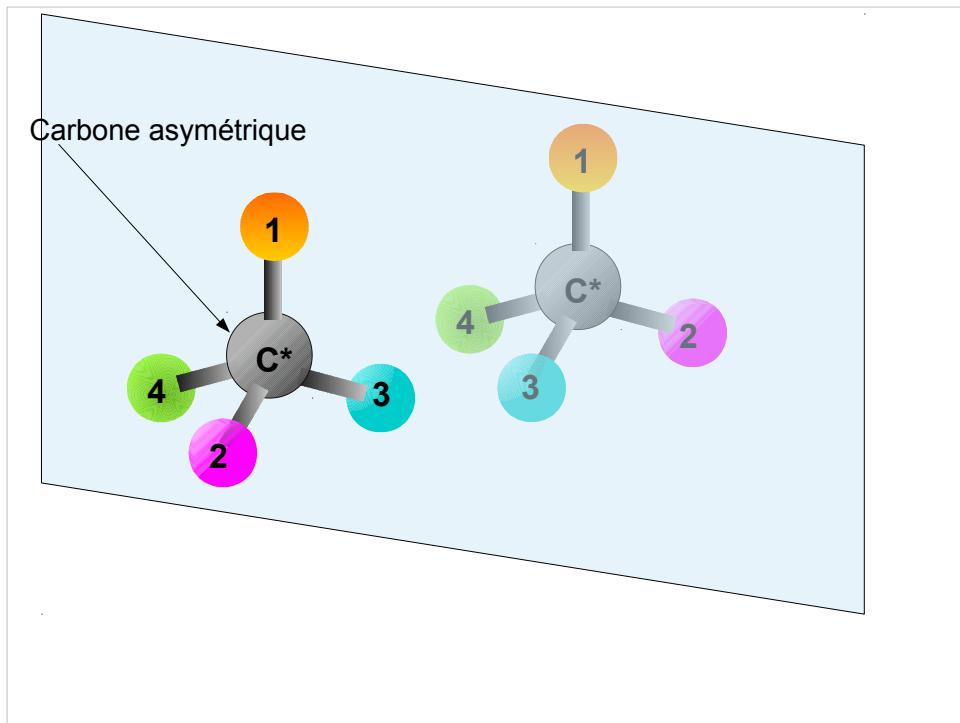
a. définition

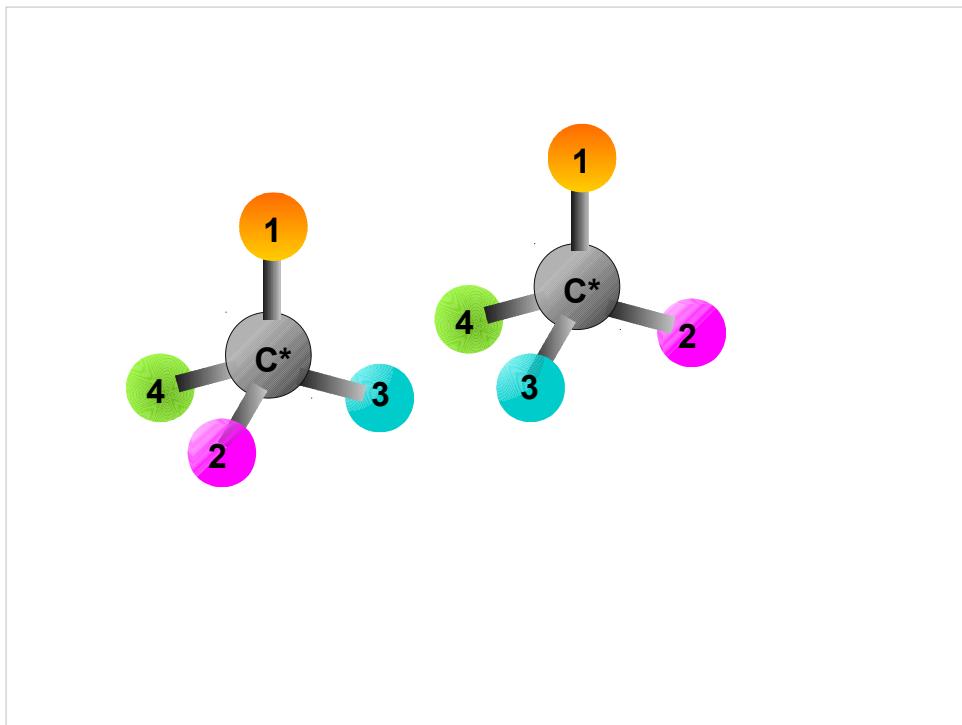
Deux énantiomères sont des molécules **images** l'une de l'autre dans un miroir plan, mais **non superposables**, même après rotation des liaisons simples.

Rq : ce sont des molécules **chirales**.

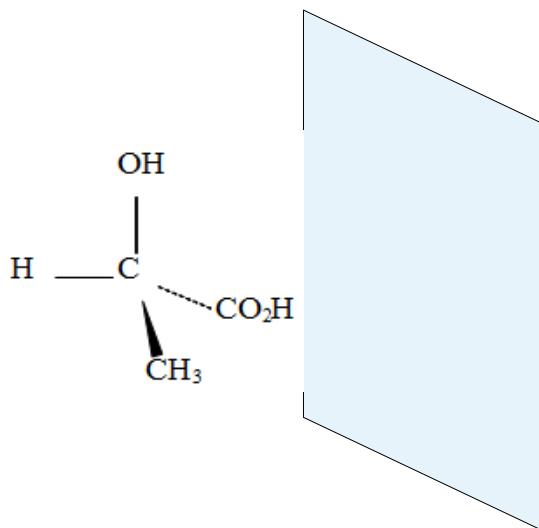


18 *Les pieds et les chaussures sont chiraux: à chaque pied sa bonne chaussure!*

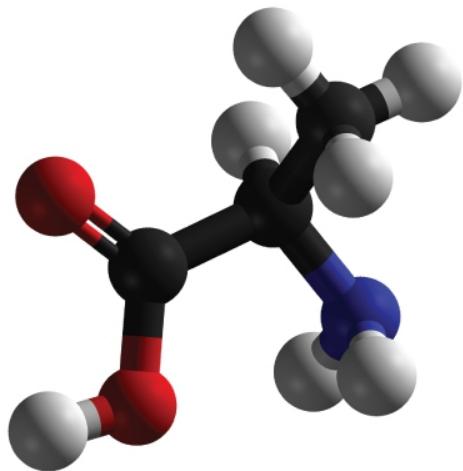




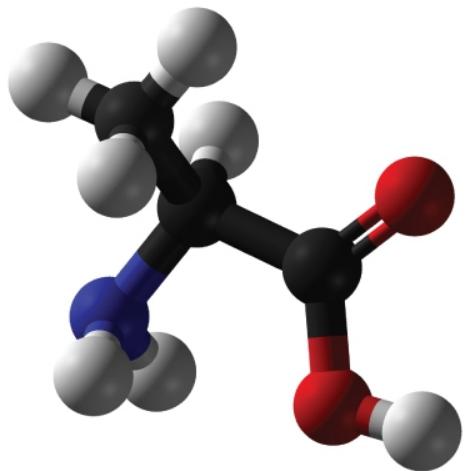
Exemple : On peut construire deux molécules correspondant à l'acide lactique, images l'une de l'autre, mais non superposables.



D-alanine



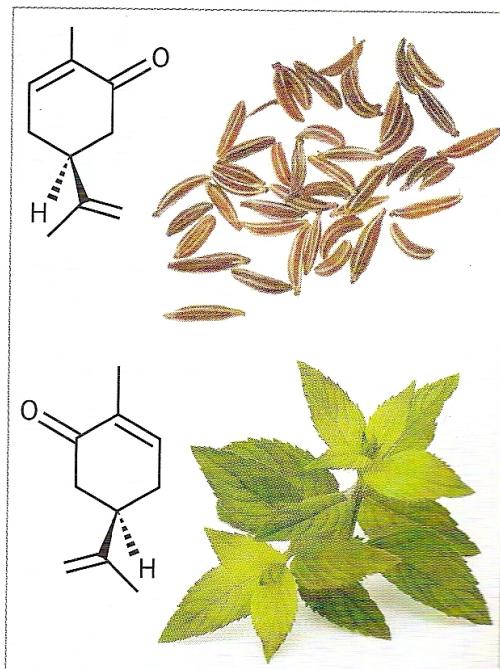
L-alanine



Lors d'une synthèse chimique, on obtient en général un mélange équimolaire (**même quantité de matière**) des deux formes du couple d'énantiomères.

Ce mélange est appelé **mélange racémique**

En général, deux énantiomères ont des propriétés **physiques et chimiques identiques**, mais des propriétés **biologiques différentes**.



20 Représentation de Cram des deux énantiomères de la molécule de carvone, d'odeurs différentes.

b. Chiralité des acides α -aminés

Les acides alpha-aminés sont les constituants des protéines.

Identifier les groupes fonctionnels et les carbones asymétriques

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ glycine	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ alanine	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ valine
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ leucine	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ acide aspartique	$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ phénylalanine

Les acides α -aminés sont des composés comportant un groupement carboxyle (**-COOH**) et un groupement amino (**-NH₂**) reliés au même carbone. A l'exception de la glycine, tous les acides α -aminés possèdent un atome de carbone **asymétrique** et sont donc **chiraux**

c. Importance de la chiralité dans la nature

Animation chiralité : ac-créteil biotechnologies

2. Les diastéréoisomères

Définition

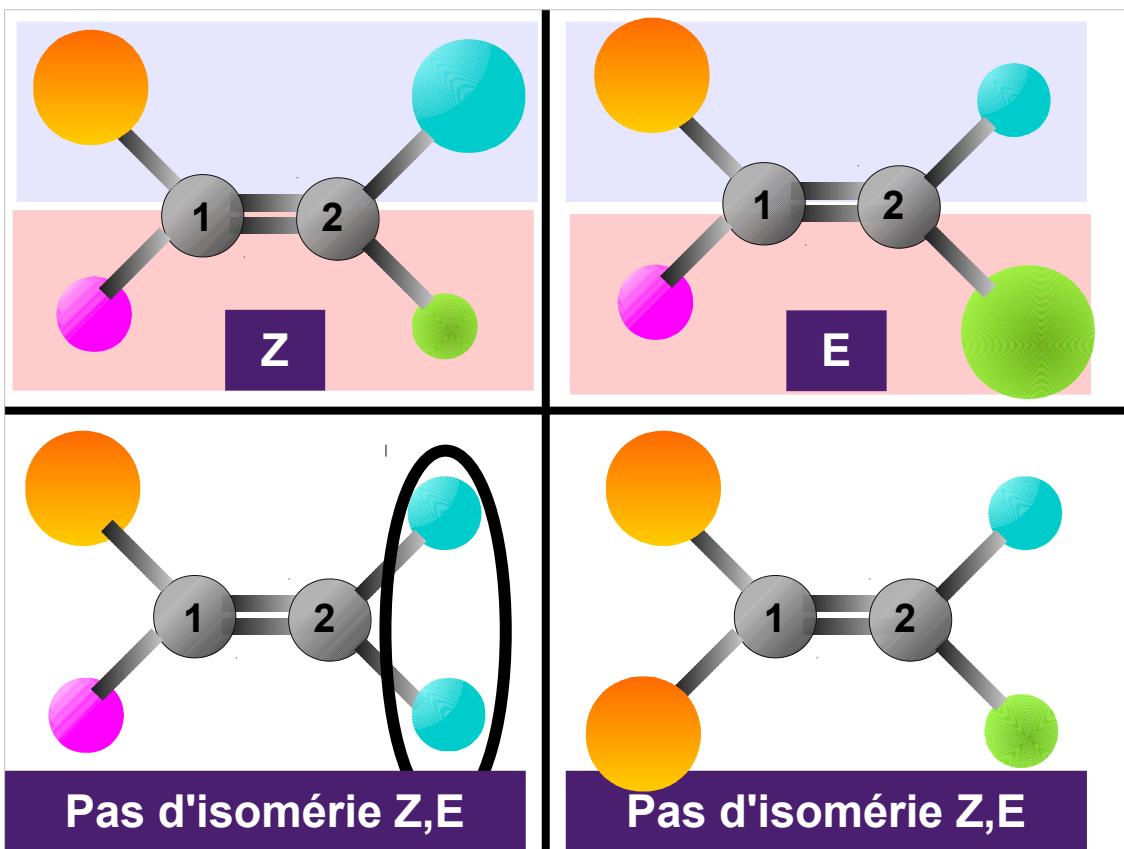
On appelle diastéréoisomères des molécules de même formule semi-développée, **non superposables** et qui **ne sont pas images** l'une de l'autre dans un miroir plan.

En général, deux diastéréoisomères ont des propriétés **physiques, chimiques et biologiques différentes.**

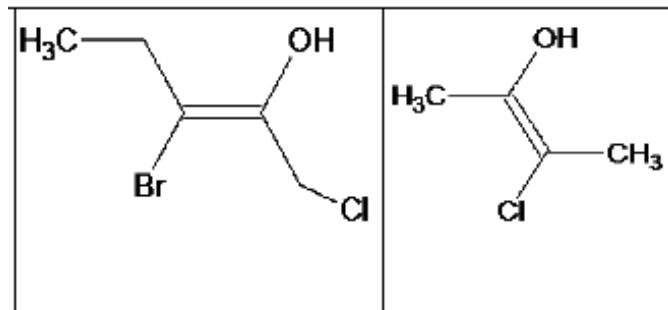
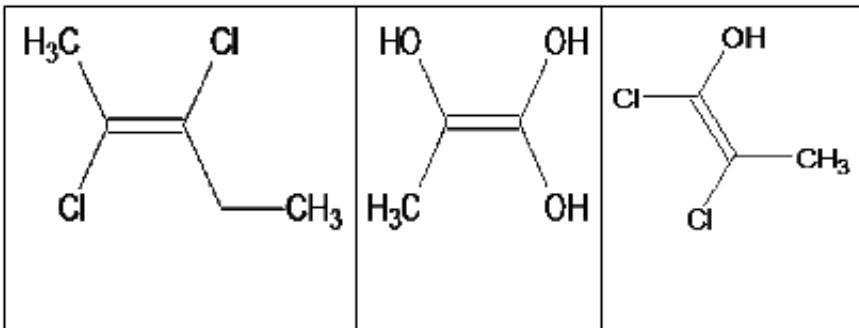
a. Diastéréoisomérie Z, E

Elle est due à **l'impossibilité de rotation** autour des liaisons doubles (C=C).

Méthode : on définit deux demi-plans séparés par l'axe de la liaison C=C. Si les deux groupements les plus volumineux reliés à chaque carbone sont dans le même demi-plan, on a le diastéréoisomère Z (Zusammen = ensemble). S'ils ne sont pas le même demi-plan, c'est le diastéréoisomère E (Entgegen = opposés).



Exemple 1 : Les composés suivants sont-ils Z ou E ?

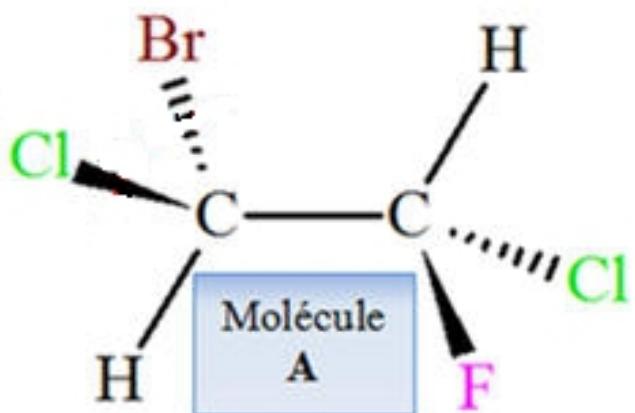


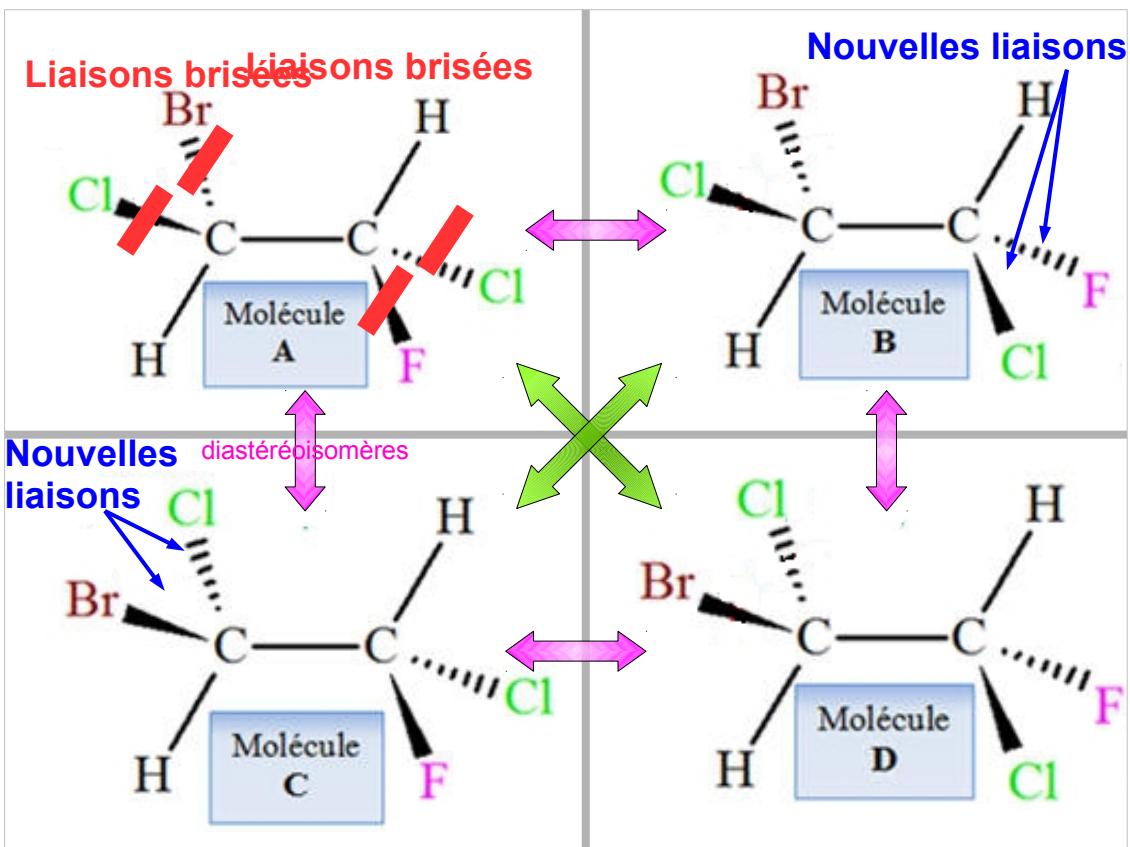
Exemple 2 : Donner les formules semi-développées et topologiques du (E)-but-2-ène et du (Z)-but-2-ène.

	(E)-but-2-ène	(Z)-but-2-ène
Formule semi-développée		
Représentation topologique		

b. Molécules à 2 atomes C asymétriques

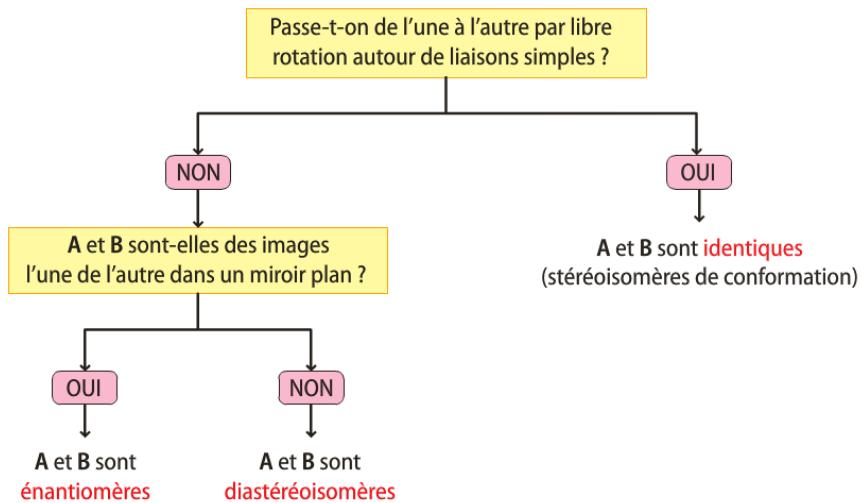
Lorsqu'une molécule a deux atomes de carbone asymétriques, il existe souvent quatre stéréoisomères, dont certains sont diastéréoisomères entre eux.





● Récapitulatif *Bordas p.280*

L'organigramme suivant résume les questions à se poser pour reconnaître si deux molécules A et B, qui ont la même formule semi-développée, sont des molécules identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.

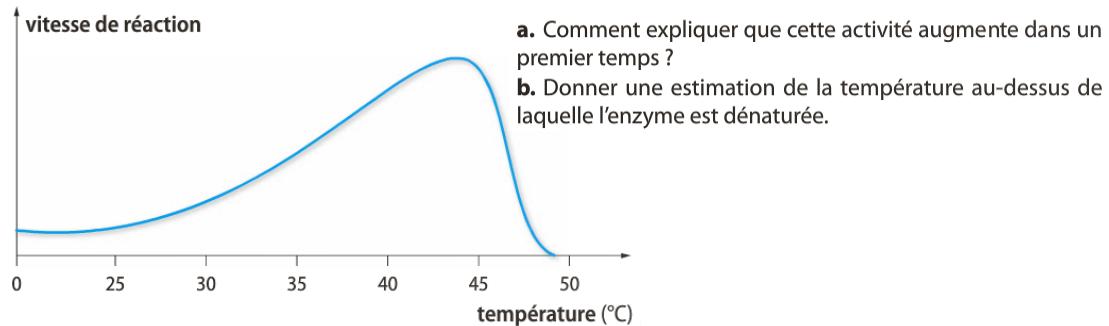


Exercices du livre : 14 p.266,
exercice corrigé p.270 (conformation)
5,6,11,12,15 p.282

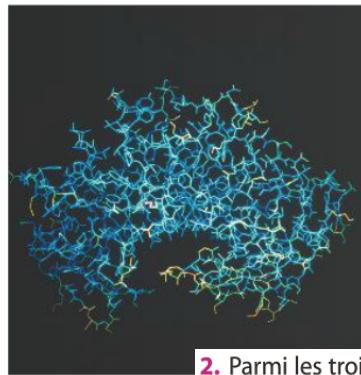
14 Conformation de la pepsine, une enzyme

Les enzymes sont des protéines. Leur particularité est de catalyser de façon très spécifique certaines réactions, en réagissant sélectivement avec une molécule donnée, appelée substrat de l'enzyme. En effet, la conformation spécifique d'une enzyme fait apparaître un site actif, par lequel le substrat se lie à elle. Tout facteur qui influence la conformation d'une enzyme peut modifier son activité catalytique.

1. La courbe ci-dessous représente l'évolution de l'activité relative d'une enzyme en fonction de la température.

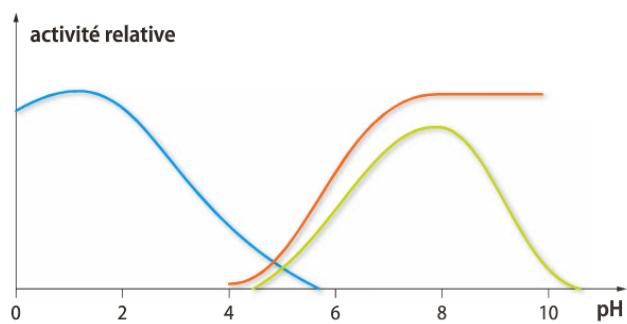


La pepsine est une enzyme digestive présente dans le suc gastrique : elle dégrade les protéines du bol alimentaire. Elle est composée de deux lobes disposés autour d'une cavité centrale, qui accueille le substrat (modèle ci-contre).



La pepsine est synthétisée sous forme de pepsinogène dans l'estomac. L'activation du pepsinogène en pepsine est obtenue par action de l'acide chlorhydrique sécrété par les cellules de la muqueuse gastrique.

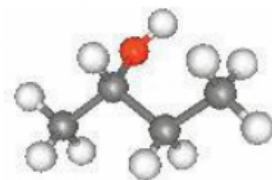
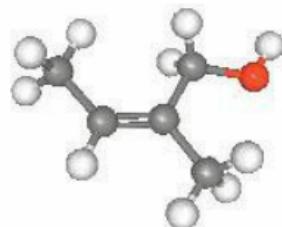
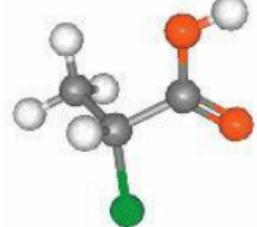
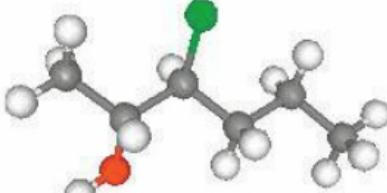
2. Parmi les trois courbes ci-dessous, qui représentent l'évolution de l'activité relative d'une enzyme en fonction du pH, quelle est celle qui correspond à la pepsine ? Justifier.



5 Identifier des atomes de carbone asymétriques

Écrire la formule développée des molécules suivantes et identifier les atomes de carbone asymétriques le cas échéant.

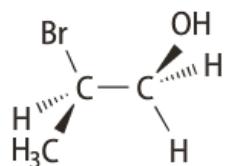
On rappelle le code des couleurs pour les modèles moléculaires : carbone, gris ; hydrogène, blanc ; oxygène, rouge ; chlore, vert.

a**b****c****d**

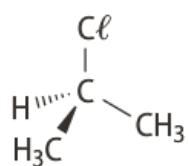
6 Carbone asymétrique et molécules chirales

1. Identifier, s'il y en a, les atomes de carbone asymétriques dans les molécules suivantes.

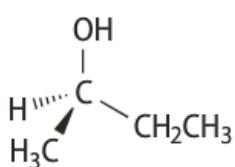
a



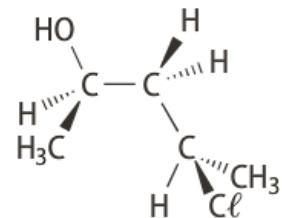
b



c



d

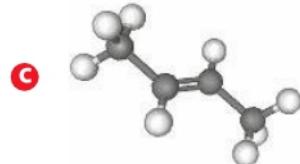
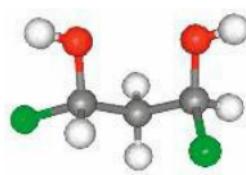
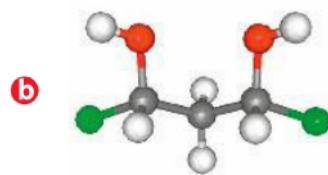
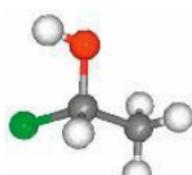
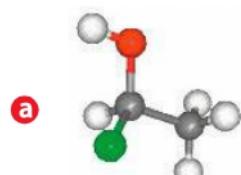


2. Parmi ces molécules, quelles sont celles qui sont chirales ?

12 Énantiomères ou diastéréoisomères

Pour chacun des couples représentés ci-dessous, indiquer si les molécules sont énantiomères ou diastéréoisomères.

On rappelle le code des couleurs pour les modèles moléculaires : carbone, gris ; hydrogène, blanc ; oxygène, rouge ; chlore : vert.



13 Différents types de stéréoisomères

Pour chacun des couples représentés ci-dessous, choisir le terme adapté parmi : *identiques*, *énanthiomères* et *diastéréoisomères*.

