

STRUCTURE ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE

I- Représentation spatiale des molécules

Représentation spatiale des molécules Chiralité : définition, approche historique. Représentation de Cram. Carbone asymétrique. Chiralité des acides α -aminés. Énantiomérie, mélange racémique, diastéréoisomérisation (Z/E, deux atomes de carbone asymétriques). Conformation : rotation autour d'une liaison simple ; conformation la plus stable. Formule topologique des molécules organiques. Propriétés biologiques et stéréoisomérisation.	Reconnaître des espèces chirales à partir de leur représentation. Utiliser la représentation de Cram. Identifier les atomes de carbone asymétrique d'une molécule donnée. À partir d'un modèle moléculaire ou d'une représentation, reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence des propriétés différentes de diastéréoisomères.</i> <i>Visualiser, à partir d'un modèle moléculaire ou d'un logiciel de simulation, les différentes conformations d'une molécule.</i> Utiliser la représentation topologique des molécules organiques. Extraire et exploiter des informations sur : - les propriétés biologiques de stéréoisomères, - les conformations de molécules biologiques, pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisomérisation dans la nature.
---	--

1. Représentation des molécules : TP 18-I

2. Isomérisation :

On distingue 2 familles d'isomères :

- * Les isomères de constitution : ce sont des molécules qui ont la même formule brute mais des formules planes différentes.
- * Les stéréoisomères : ce sont des molécules qui ont la même formule brute, les mêmes formules planes mais des représentations spatiales différentes.

3. Stéréoisomérisation :

Il existe 2 types de stéréoisomérisation : la stéréoisomérisation de conformation (TP 18-II) et la stéréoisomérisation de configuration.

4. Stéréoisomérisation de conformation

Les conformations d'une molécule correspondent aux différentes dispositions spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour des liaisons simples carbone-carbone, sans rupture de liaisons.

5. Stéréoisomérisation de configuration :

2 molécules sont des stéréoisomères de configuration s'il faut casser des liaisons chimiques pour passer de l'une à l'autre ; ce sont 2 molécules différentes.

5.1. Chiralité : (TP 18-III-1.)

La chiralité est la propriété d'un objet ou d'une molécule d'être non superposable à son image dans un miroir plan.

5.2. Atome de carbone asymétrique et chiralité:

Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes (ou groupes d'atomes) tous différents. Il est noté C*.

Remarque : Une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique est toujours chirale mais on ne peut rien affirmer si la molécule possède plusieurs atomes de carbone asymétrique.

5.3. Chiralité des acides alpha-aminés :

Les acides α -aminés $\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ sont les constituants des protéines. A part la glycine (R = H), les acides α -aminés sont chiraux.

5.4. Enantiométrie :

2 stéréoisomères de configuration, images l'un de l'autre dans un miroir plan mais non superposables, sont des énantiomères. 2 énantiomères sont donc chiraux.

Remarque : Lors de la synthèse d'une molécule chirale, on obtient généralement un mélange équimolaire (même quantité de matière) de 2 énantiomères : ce mélange est appelé mélange racémique.

5.5. Diastéréoisométrie :

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères (ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir).

5.6. Cas des molécules avec 2 atomes de carbone asymétrique : (TP 18-III-2.) :

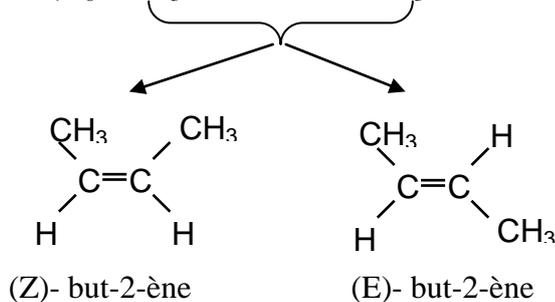
Un composé à 2 atomes de carbone asymétriques peut avoir 4 stéréoisomères dont certains sont soit diastéréoisomères soit énantiomères entre eux.

5.7. Cas particulier de la diastéréoisométrie Z / E :

Elle est due à l'impossibilité de rotation autour de la double liaison C = C pour des molécules de formule AHC = CHB, A et B étant des groupements d'atomes.

Si les 2 atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison, stéréoisométrie Z ; sinon stéréoisométrie E.

Exemple : le but-2-ène C_4H_8 : $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$



6. Quelques propriétés des diastéréoisomères : TP 19

7. Synthèse sur les propriétés des stéréoisomères :

- * Les diastéréoisomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.
- * Les énantiomères ont des propriétés physiques et chimiques identiques tant que le réactif ou le phénomène mis en jeu est achiral [analogie avec un pied droit ou gauche (chiral) qui se comporte de la même façon avec une chaussette (achiral) mais pas avec une chaussure droite (chirale)]
- * Les énantiomères ont des propriétés biologiques différentes. \implies Activité A20

II- Transformation en chimie organique

<p>Transformation en chimie organique</p> <p>Aspect macroscopique :</p> <ul style="list-style-type: none">- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination. <p>Aspect microscopique :</p> <ul style="list-style-type: none">- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.	<p>Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</p> <p>Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.</p> <p>Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.</p> <p>Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.</p> <p>Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).</p> <p>Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.</p> <p>Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.</p>
--	--

1. Aspect macroscopique

Lors d'une réaction chimique, la transformation d'une molécule peut concerner sa chaîne carbonée, ses groupes caractéristiques ou les deux simultanément.

1.1. Modification de la chaîne carbonée d'une molécule :

Il y a modification de chaîne lors d'une transformation permettant de modifier la chaîne carbonée d'une entité chimique. \implies activité A21

1.2. Modification de groupe caractéristique d'une molécule :

Il y a modification de groupe caractéristique lors d'une transformation permettant d'ajouter, d'enlever ou de remplacer un groupe caractéristique d'une entité chimique, sans modification de sa chaîne carbonée.

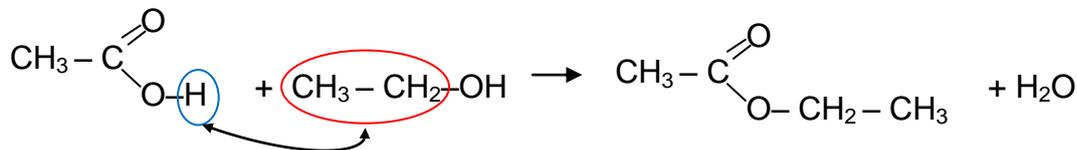
\implies activité A21

1.3. Catégories de réactions en chimie organique:

1.3.1. Réaction de substitution :

C'est une réaction où un atome (ou groupe d'atomes) est remplacé par un atome (ou groupe d'atomes).

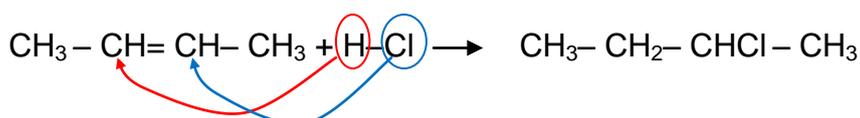
Exemple : réaction d'estérification :



1.3.2. Réaction d'addition :

Dans une réaction d'addition, un atome (ou un groupe d'atomes) vient se fixer sur des atomes de carbone initialement liés par une liaison multiple sans départ d'autres groupes d'atomes.

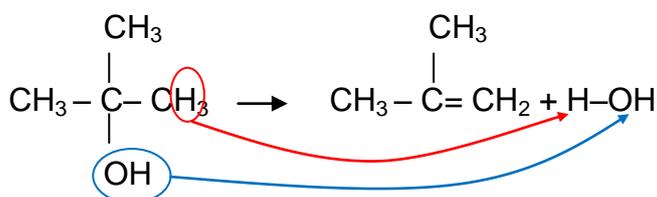
Exemple: réaction d'addition du chlorure d'hydrogène sur le but-2-ène avec formation du 2-chlorobutane.



1.3.3. Réaction d'élimination :

Une réaction d'élimination est une réaction au cours de laquelle deux atomes (ou groupes d'atomes), portés par des atomes de carbone voisins, sont éliminés pour former une liaison multiple.

Exemple: réaction d'élimination du méthylpropan-2-ol qui donne du méthylpropène et de l'eau.



1.4. Déshydratation d'un alcool : TP20

2. Aspect microscopique

Pour comprendre ce qui se passe entre le moment où les réactifs sont mis en présence et celui où apparaissent les produits, il faut s'intéresser à la réaction chimique au niveau moléculaire.

⇒ Activité A22

III- Synthétiser des molécules

Stratégie de la synthèse organique Protocole de synthèse organique : -identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; -détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; -choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; -choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; -calcul d'un rendement ; -aspects liés à la sécurité ; -coûts.	Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux. Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées. Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.
Sélectivité en chimie organique Composé polyfonctionnel : réactif chimiosélectif, protection de fonctions.	Extraire et exploiter des informations : sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs, sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique, pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole. Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.</i>

1. Stratégie de la synthèse organique : Activité A23

2. Sélectivité en chimie organique

De nombreuses molécules organiques présentent plusieurs groupes caractéristiques différents : elles sont dites **polyfonctionnelles**.

Si, au cours d'une même réaction, on veut transformer qu'un seul groupe sans modifier les autres, il faut utiliser soit des groupes chimiosélectifs soit des groupements protecteurs.

2.1. Synthèse du paracétamol : TP21

2.2. Protection de fonctions :

Lorsqu'il n'est pas possible de mettre en œuvre une réaction sélective pour faire réagir une seule fonction d'une molécule polyfonctionnelle, il faut protéger les autres fonctions.

2.2.1. Application : synthèse d'un dipeptide : activité 6 p 496-497

2.2.2. Définition: Un groupe protecteur permet de bloquer temporairement la réactivité de l'une des fonctions d'une molécule polyfonctionnelle en la transformant en une autre fonction.

Remarque : le groupe protecteur doit vérifier les conditions suivantes :

- * il doit réagir de façon sélective avec la fonction à protéger.
- * il doit pouvoir être enlevé facilement et de manière sélective une fois la réaction terminée.