

ACTIVITÉS

1. ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

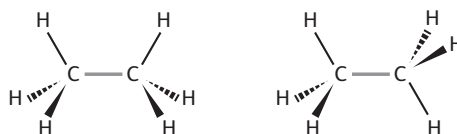
Différentes conformations d'une molécule

Réponses

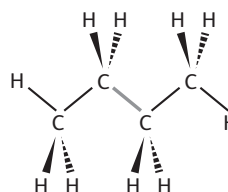
RÉALISER

1. a. Réaliser l'expérience.

b. Deux conformations de la molécule d'éthane :

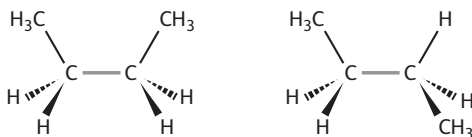


Conformations de la molécule de butane : une première représentation est possible.

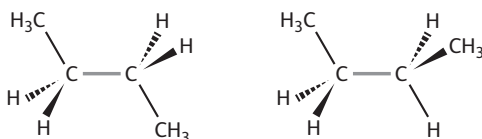


On peut alors faire remarquer à l'élève que les groupes $-CH_3$ peuvent être représentés de manière compacte (semi-développée) :

Conformations éclipsées



Conformations décalées

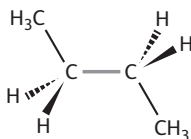


Seules deux réponses étaient attendues.

ANALYSER

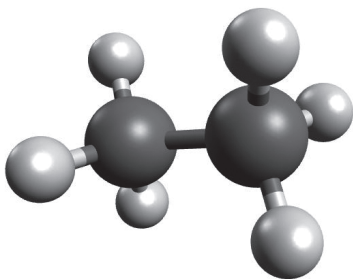
2. a. Le passage d'une conformation à l'autre ne nécessite pas de rupture de liaison.

b.

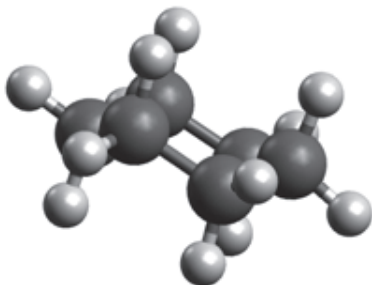


RÉALISER

3. a.



b.



ANALYSER

4. a. Le terme « décalé » pour désigner cette particularité des liaisons C-H de deux atomes de carbone voisins est particulièrement adapté : le 2^e atome de carbone semble avoir tourné ou s'être « décalé » de $1/6^{\circ}$ de tour (ou 60° d'angle) par rapport au précédent.

b. On retrouve bien cette propriété de décalage des liaisons dans la conformation du cyclohexane calculée par ordinateur.

VALIDER

5. Vue sous un certain angle (schéma de la réponse 3. b.), la molécule de cyclohexane de conformation « décalée » ressemble à un petit fauteuil, d'où le nom de « conformation chaise ».

2. ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

Construire des stéréoisomères de configuration

Commentaires

L'objectif de cette activité est de mettre en évidence les notions de carbone asymétrique et de chiralité pour une molécule.

Réponses

RÉALISER

1. Réaliser l'expérience.

ANALYSER

2. a. Pour (A), tous les modèles sont superposables. Pour (B), tous les modèles ne sont pas superposables. Il en existe deux différents. Pour (B), on ne peut pas passer de l'un à l'autre sans rompre de liaison.

Molécule (A) : CH_2BrCl	Molécule (B) : $CHClFBr$

b. La molécule (A) possède un plan de symétrie passant par les atomes C, H et H.

COMMUNIQUER

3. Dans les deux molécules, l'atome de carbone est tétraédrique (lié à 4 atomes).

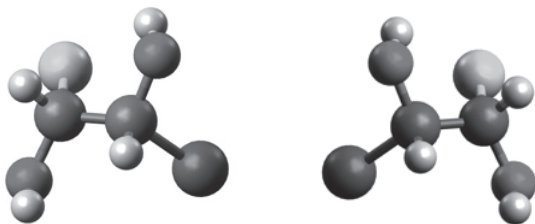
Dans la molécule (A), l'atome C central est lié à deux atomes d'hydrogène, un atome de chlore et un atome de brome : les 4 atomes ne sont pas différents.

Dans la molécule (B), l'atome C central est lié à un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un atome de brome et un atome de fluor : les 4 atomes sont différents.

L'atome de carbone de la molécule (B), dit asymétrique, est au centre d'un tétraèdre et lié à 4 atomes différents.

RÉALISER

4. a. et b.

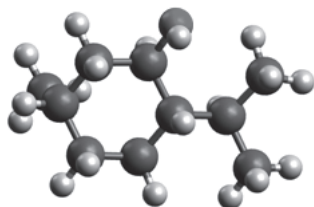


ANALYSER

5. a. Les deux structures créées ne sont pas superposables.
 b. On ne peut pas passer de l'une à l'autre sans rompre de liaison.
 c. Au total, la classe peut créer jusqu'à quatre structures différentes.

RÉALISER

6. Il y a 7 réponses possibles dont :



3. DÉMARCHE D'INVESTIGATION

Différentes propriétés des diastéréoisomères

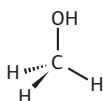
Pour cette démarche d'investigation, se reporter aux fiches-guide élève et professeur sur le site : sirius.nathan.fr/sirius2017

EXERCICES Appliquer le cours

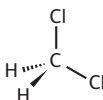
I Représentation spatiale des molécules (§1 du cours)

13. Dessiner en représentation de Cram

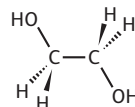
a.



b.

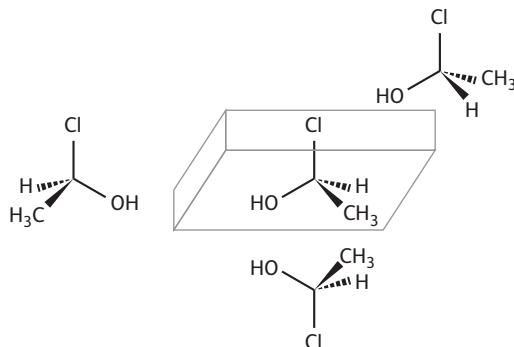


c.



14. Dessiner des images dans un miroir

a. et b.

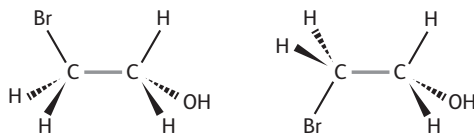


c. Les trois structures dessinées sont identiques.

I Stéréoisomérisation de conformation (§2 du cours)

15. Représenter des conformations

Conformères du 2-bromoéthane-1-ol (parmi les réponses possibles)



I Stéréoisomérisation de configuration (§3 du cours)

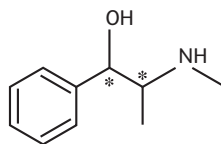
16. Identifier des atomes de carbone symétriques

- a. $\text{CH}_3 - \text{C}^* \text{HBr} - \text{CH}_2 \text{Br}$
 b. $\text{CH}_2 \text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2 \text{Br}$
 c. $\text{CH}_3 - \text{C}^* \text{HBr} - \text{C}^* \text{H}(\text{OH}) - \text{CH}_3$
 d. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCl} - \text{CH}_3$

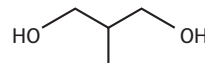
17. Chercher des atomes asymétriques

Les C asymétriques sont notés *.

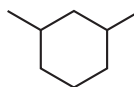
a.



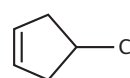
b.



c.



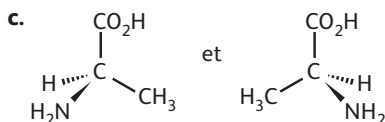
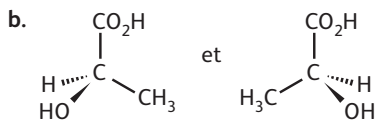
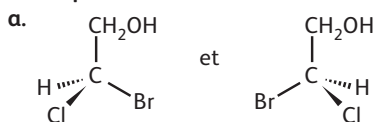
d.



18. Reconnaître des espèces chirales

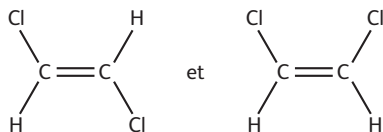
La première molécule est achirale. Les deux autres sont chirales.

19. Représenter des énantiomères

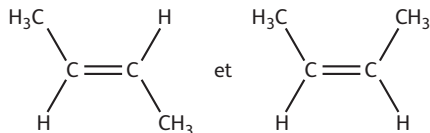


20. Reconnaître des diastéréoisomères

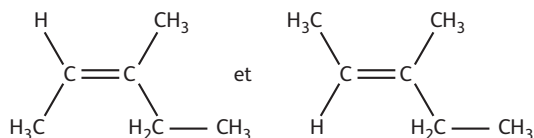
a. Oui.



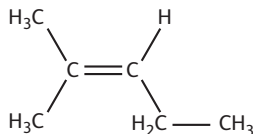
b. Oui.



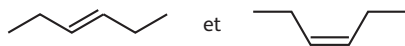
c. Oui.



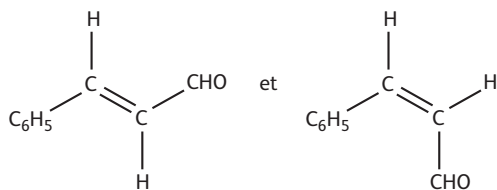
d. Non.



e. Oui.

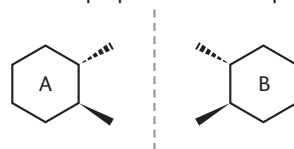


f. Oui.

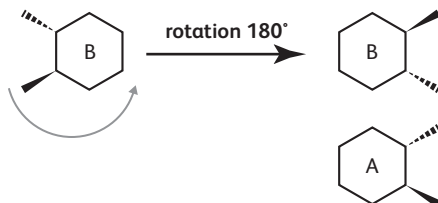


21. Reconnaître des stéréoisomères

a. Les molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan vertical et perpendiculaire au plan de la feuille.



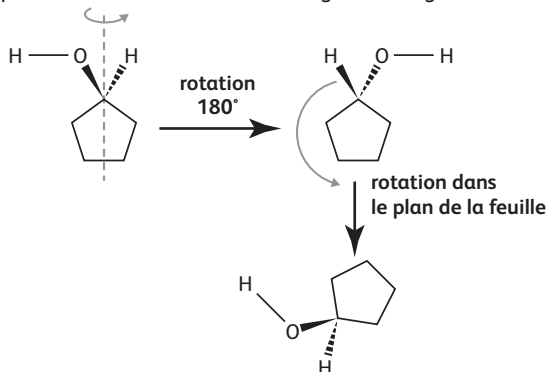
La structure B obtenue n'est pas superposable à A.



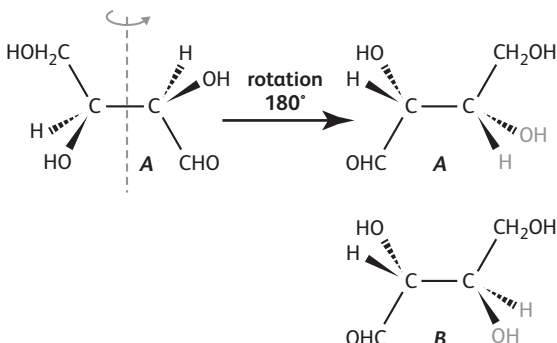
Les deux molécules sont donc énantiomères l'une de l'autre.

b. Les molécules sont des diastéréoisomères l'une de l'autre (isomérisie Z/E).

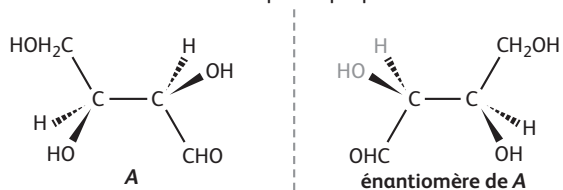
c. Les deux molécules représentées sont identiques. On passe de l'une à l'autre en changeant l'angle de vue.

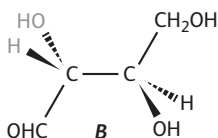


d. Les deux structures ne sont pas identiques car deux groupes ne sont pas à la même position sur les deux molécules.



L'énantiomère de A n'est pas superposable à B.





Les deux molécules sont donc diastéréoisomères l'une de l'autre.

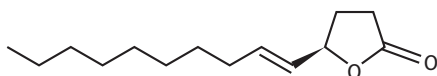
EXERCICES S'entraîner

22. Exercice résolu dans le manuel

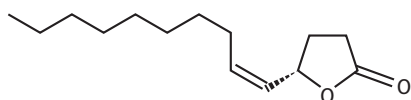
23. Application de l'exercice résolu

1. Cette molécule fait partie d'un couple de stéréoisomères *Z/E*.

Son diastéréoisomère *Z/E* est :



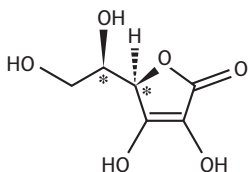
2. Son énantiomère est :



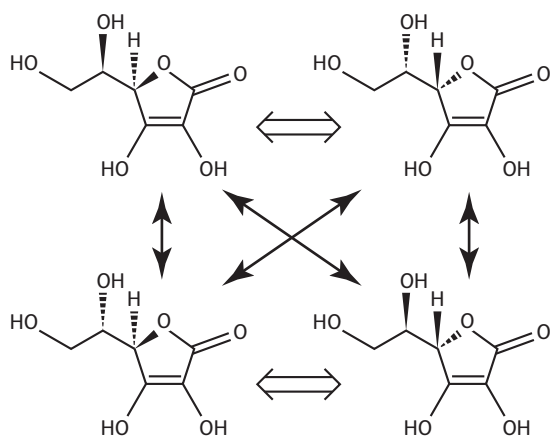
24. Exercice résolu dans le manuel

25. Application de l'exercice résolu

1. Les deux atomes de carbone asymétriques sont notés par * :



2. Les stéréoisomères de configuration sont :



3.

\longleftrightarrow : énantiomères

\longleftrightarrow : diastéréoisomères

26. Apprendre à rédiger

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

a. On compte 16 atomes de carbone d'où hexadéca.

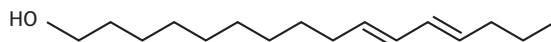
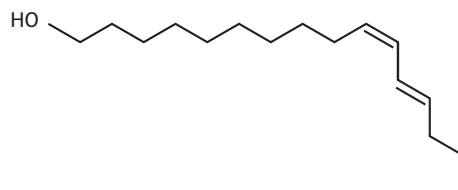
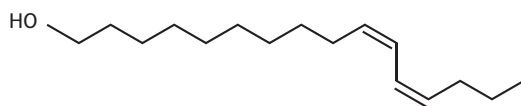
On remarque un groupe caractéristique OH, en première position d'où -1-ol.

On note deux doubles liaisons, l'une en 10^e position (à partir du OH) et l'autre en 12^e position d'où 10,12-dièn. Les lettres *E* et *Z* sont admises sans plus d'explication.

b. Cette molécule ne présente pas d'atome de carbone tétraédrique lié à 4 groupes différents: elle ne présente pas d'atome de carbone asymétrique.

c. Chaque double liaison peut, si les groupes liés sont différents, être à l'origine de deux diastéréoisomères.

Il y a 4 combinaisons possibles de 2 doubles liaisons sur deux positions (10 et 12).



27. Analyser des modèles moléculaires

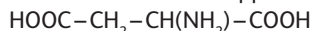
> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.

a) et d) sont chirales.

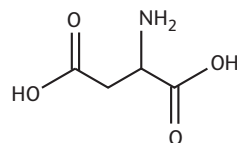
28. Représenter un acide α -aminé

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

a. Formule semi-développée :

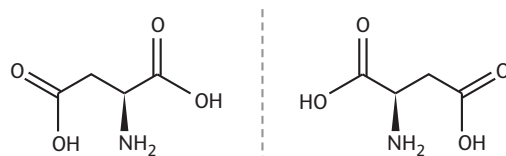


Formule topologique :



b. Le carbone asymétrique est le carbone portant le groupe caractéristique amino (NH_2) car il est tétraédrique et lié à 4 groupes d'atomes différents.

Les deux énantiomères sont représentés ci-dessous :



29. Exploiter des textes de vulgarisation

> COMPÉTENCES : **S'approprier, analyser, valider.**

a. Phrase 1 du document 1 : « Les propriétés pharmacologiques de deux énantiomères peuvent être très différentes. »

Informations du document 2 : « L'activation d'un récepteur ne peut se faire que par une molécule ayant des affinités pour lui et qui se fixera à lui. »

On imagine bien que, si l'énantiomère (A) peut activer le récepteur (R_A), l'autre énantiomère (B) ne puisse pas activer ce même récepteur pour des raisons de géométrie dans l'espace et qu'il pourrait activer un autre récepteur (R_B) : les actions de (A) et (B) peuvent alors être très différentes.

b. Une espèce « énantiopure » ne contient qu'un seul énantiomère d'une molécule chirale.

c. Si, comme dans le cas imaginé en a., les énantiomères (A) et (B) d'une molécule chirale activent des récepteurs R_A et R_B différents et que la thérapie recherchée nécessite l'activation de R_A seul, il faut prescrire une préparation ne contenant que l'énantiomère A, donc une préparation énantiopure ; un racémique est un mélange de deux énantiomères d'une même molécule, ce qui est à proscrire ici.

30. Influence du LSD

> COMPÉTENCES : **Analyser, communiquer.**

a. La structure en trois dimensions de la partie entourée en jaune de la molécule de LSD est identique à la structure de la partie activante de la molécule de sérotonine (à droite sur le schéma de gauche).

b. Les perturbations de la vision sont dues à l'action du LSD sur les synapses à sérotonine du cerveau : la molécule de LSD, dans la partie entourée en jaune sur le schéma, a une structure tridimensionnelle très proche de celle de la sérotonine, le neurotransmetteur normal de la vision. Elle va donc se lier aux récepteurs à sérotonine des neurones post-synaptiques, mais avoir une action à la fois plus importante et plus longue.

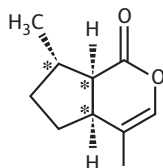
31. In English Please

> COMPÉTENCES : **S'approprier, analyser, communiquer.**

a. Seul l'isomère A de la nepetalactone a un effet sur le comportement des chats ; l'isomère B est inactif.

b. Les atomes de carbone asymétriques sont tétraédriques et liés à 4 groupes d'atomes différents. On les pointe par *. Il y a 3 atomes de carbone asymétriques.

c. Les isomères A et B sont énantiomères car images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables (il faut imaginer le miroir comme confondu avec le plan de la page).



32. Gastronomie et isoméris

> COMPÉTENCES : **Analyser, réaliser, valider.**

a. Lorsqu'une protéine se déroule, il n'y a pas de rupture de liaison covalente.

Les structures initiales et finales n'ont pas la même forme.

Il s'agit d'isoméris de conformation, résultant de la libre rotation autour de liaisons simples entre atomes de carbone C-C.

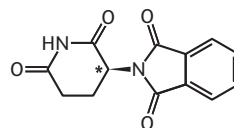
b. À une température supérieure à 100°C, les œufs deviennent vraiment « durs » (caoutchouteux).

À une température de l'ordre de 68°C, les œufs sont « mollets » : « le blanc est pris, mais délicat, et le jaune est resté liquide avec son goût de jaune frais ».

33. Un problème de santé publique

> COMPÉTENCES : **Analyser, réaliser, communiquer.**

a. L'atome de carbone asymétrique est l'atome de géométrie tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents. Il est noté par * sur la formule topologique de la molécule.

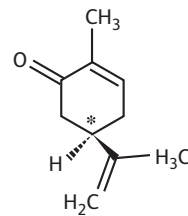
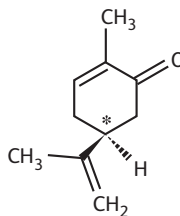


b. Dans les années 1960 les femmes enceintes ont absorbé le mélange de la molécule à effet thérapeutique et de la molécule conduisant aux malformations de l'embryon.

34. Propriétés biologiques des stéréoisomères

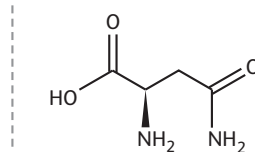
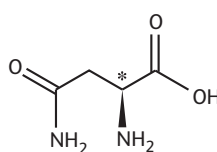
> COMPÉTENCES : **Analyser, réaliser, communiquer.**

a. Les deux énantiomères de la carvone ; le carbone asymétrique est indiqué par une étoile.



À gauche, l'isomère présent dans le cumin, à droite celui à odeur de menthe.

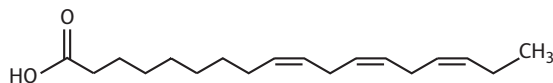
b. La molécule d'asparagine : le carbone asymétrique est repéré par une étoile. Les deux structures sont images l'une de l'autre dans un miroir plan : ce sont des énantiomères.



35. ★ Acide gras insaturé

> COMPÉTENCES : **Analyser, réaliser, communiquer.**

a.



b. À partir du CH₃, on trouve :

- une double liaison en 3° position d'où ω3 ;
- une double liaison en 6° position d'où ω6 ;
- une double liaison en 9° position d'où ω9.

c. Il s'agit de diastéréoisomères.

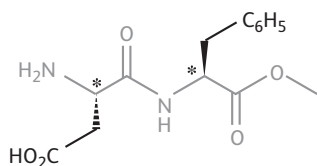
	ω3	ω6	ω9
Géométrie autour des différents C=C	Z	Z	Z
	Z	Z	Non Z (E)
	Z	Non Z (E)	Non Z (E)
	Z	Non Z (E)	Z
	Non Z (E)	Z	Z
	Non Z (E)	Z	Non Z (E)
	Non Z (E)	Non Z (E)	Non Z (E)
	Non Z (E)	Non Z (E)	Z

On trouve 8 combinaisons possibles de 2 caractères (Z et E) sur 3 centres.

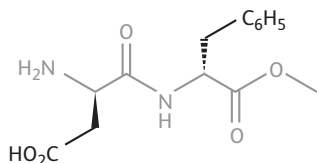
36. ★ L'aspartame

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

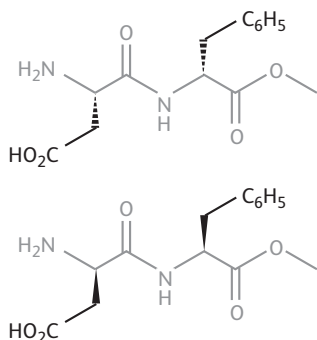
a. On met en évidence 2 atomes de carbone asymétriques dans cette molécule (notés *).



b. Pour observer cet énantiomère sur un miroir, il faudrait que le miroir soit confondu avec le plan de la feuille.



c. Ces deux molécules sont des diastéréoisomères de l'aspartame ; elles sont énantiomères entre elles.



d. Les récepteurs du goût sont spécifiques puisque des molécules de structure spatiale différente (stéréoisomères) n'agissent pas sur les mêmes récepteurs et provoquent une réponse sensorielle différente (sucrée ou amère).

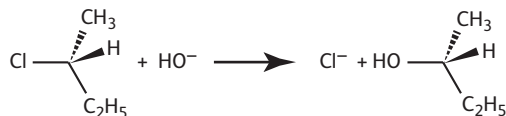
37. ★ Exploiter des documents

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser.

a. Dans le 2-chlorobutane et dans le butan-2-ol, le carbone portant le groupe caractéristique (Cl ou OH) est un carbone tétraédrique lié à 4 groupes différents : il est asymétrique.

b. La molécule de 2-chlorobutane représentée est chirale puisqu'elle contient un seul atome de carbone asymétrique.

c.

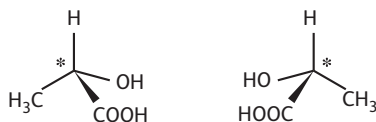


d. On voit que le produit de l'action sur l'énantiomère du réactif de référence est l'énantiomère du produit de référence : la configuration du produit synthétisé dépend de la configuration du réactif, ce qui est la définition d'une réaction stéréospécifique.

38. ★ Catalyse enzymatique

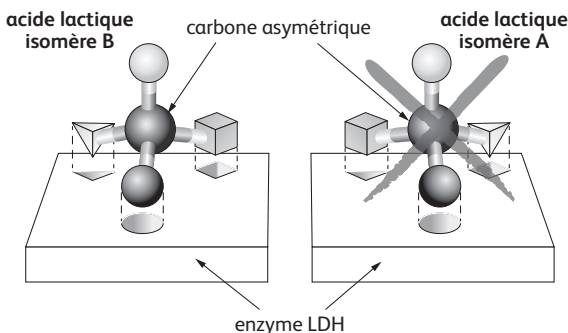
> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

a. L'acide lactique contient un atome de carbone asymétrique : c'est une molécule chirale dont les deux isomères sont représentés ci-dessous avec la représentation de Cram :



b. L'isomère représenté dans le document 2, oxydé en présence de LDH, est le stéréoisomère B du document 1.

c. Les deux stéréoisomères de l'acide lactique sont chimiquement oxydables de façon identique ; mais leur oxydation est lente. On peut accélérer une transformation à l'aide d'un catalyseur (voir chapitre 12) enzymatique (ici la LDH) qui est un enchaînement d'acides aminés avec une géométrie particulière et qui n'agit que sur des stéréoisomères du fait de sites spécifiques, propriété que l'on peut schématiser ainsi :



d. La main humaine est un objet chirale puisqu'elle n'est pas identique à son image dans un miroir ! Les deux énantiomères sont la main gauche et la main droite.

– Si une main interagit avec un objet achiral comme une balle sphérique, l'interaction est identique entre la main gauche et la balle ou entre la main droite et la balle.

– Si la main interagit avec un objet chiral, comme un gant : seule la main droite rentre dans le gant droit et la main gauche dans le gant gauche ; le gant, comme la LDH, se comporte comme un récepteur stéréospécifique. La même analyse peut être réalisée en analysant une poignée de main entre deux personnes.

39. ★ Conformation la plus probable

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

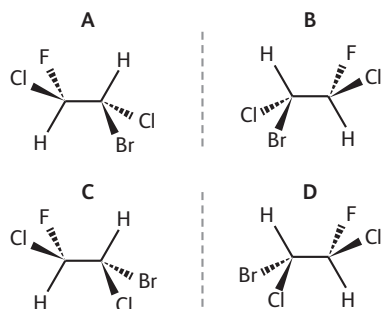
a. et b.

	représentation 3D	distance entre les deux atomes de carbone extrêmes (en nm)
éclipsée		0,30
décalée		0,38

c. La distance est plus grande dans la conformation décalée. C'est donc la conformation décalée qui est la plus stable et la plus probable.

40. ★★ S'auto-évaluer

Pour la molécule $\text{FCICH}-\text{CHBrCl}$, on trouve :



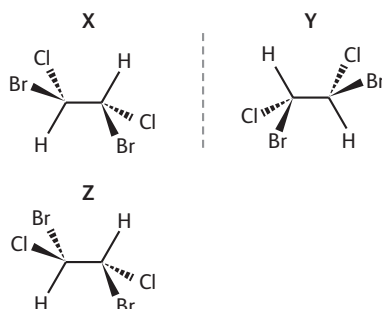
A et **B** sont images dans un miroir mais non superposables : énantiomères.

C est obtenu en échangeant les positions de Br et Cl sur le carbone 2 ; **A** et **C** ne sont pas identiques et ne sont pas images dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères.

D est l'image de **C** dans un miroir et non superposable à **C** : **D** et **C** sont énantiomères.

D'où 4 stéréoisomères de configuration chiraux.

Pour la molécule $\text{BrClCH}-\text{BrClCH}$, on trouve :



Y est l'image de **X** dans un miroir et ne sont pas superposables : ce sont des énantiomères.

Z diastéréoisomère de **X**, est construite en échangeant Cl et Br sur le carbone 1 : **Z** possède un plan de symétrie, est identique à son image dans un miroir et n'est pas chirale. Cette molécule $\text{BrClCH}-\text{BrClCH}$ a donc 3 stéréoisomères, deux chiraux et un achiral.

La différence mise en évidence entre les deux provient du fait que les atomes de carbone (1) et (2) de $\text{FCICH}-\text{CHBrCl}$ sont liés à des atomes différents alors que les atomes de carbone (1) et (2) de $\text{BrClCH}-\text{BrClCH}$ sont liés aux mêmes atomes H, Cl et Br ; ce qui donne un caractère symétrique à l'un des diastéréoisomères.

EXERCICES Objectif BAC

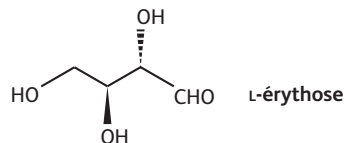
Les fiches-guides permettant d'évaluer ces exercices par compétences sont disponibles sur le site : sirius.nathan.fr/sirius2017

41. ANALYSE ET RÉACTIONS DE CERTAINS GLUCIDES LÉGERS

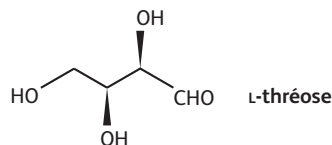
> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, connaître.

1. a. le D-érythrose et le D-thréose diffèrent par la configuration d'un seul atome de carbone symétrique. Ce sont des stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères.

b.



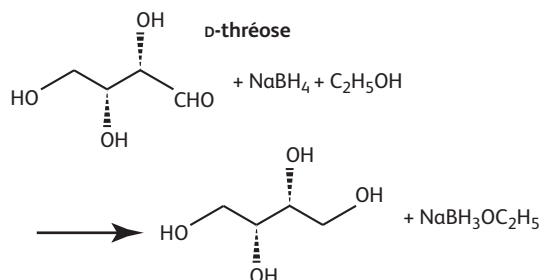
2. a.

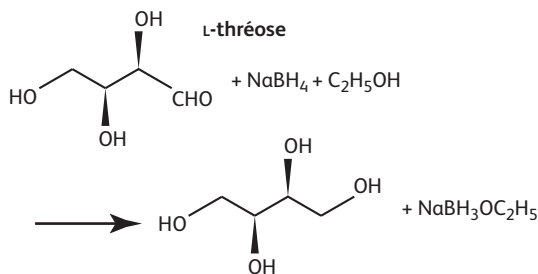


b. C'est un diastéréoisomère du D-érythrose.

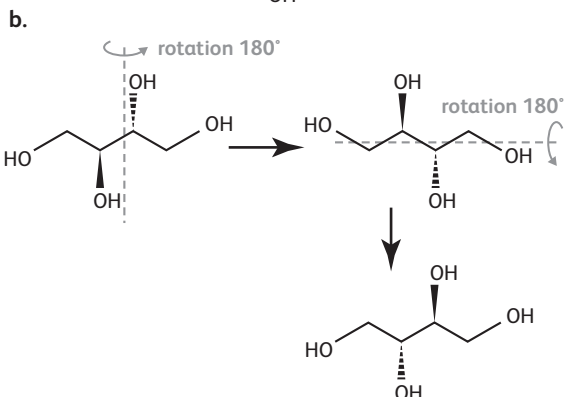
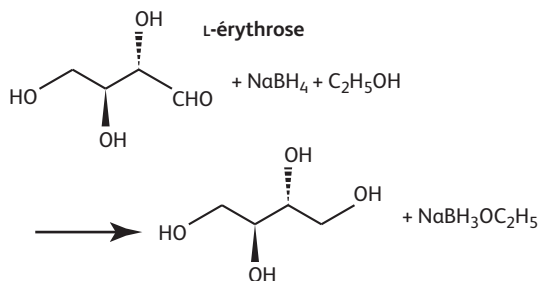
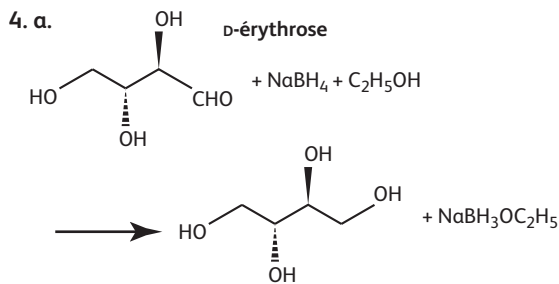
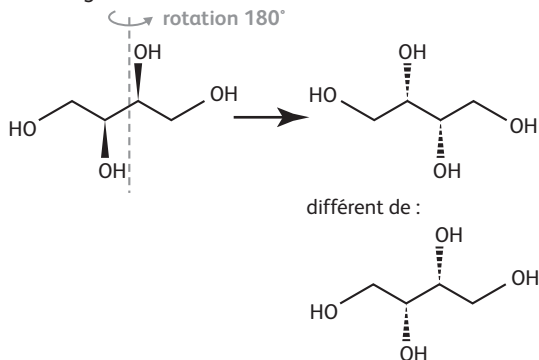
c. La molécule présentée est l'énantiomère du D-thréose. Par analogie avec le L-érythrose qui est l'énantiomère du D-érythrose, ce dernier stéréoisomère est donc le L-thréose.

3. a.





b. En imaginant que le miroir est confondu avec le plan de la feuille, on identifie bien que les deux molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir.



On constate que les deux molécules obtenues sont identiques.

c. La molécule formée présente deux atomes de carbone asymétriques mais est achirale car son image dans un miroir plan lui est superposable.

42. RÉOLUTION DE PROBLÈME

Dédoublément des énantiomères

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

Le document 1 permet de définir un mélange racémique : un mélange en mêmes quantités des deux énantiomères d'un couple. Il précise pourquoi il est intéressant de réussir à séparer les deux énantiomères.

Le document 2 rappelle que deux énantiomères ont presque toutes leurs propriétés physiques identiques. Il est donc très difficile de les séparer par les méthodes traditionnelles (chromatographie sur support achiral, recristallisation, distillation, etc.).

Par contre, deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes, comme par exemple leur solubilité dans l'eau.

Le document 3 explique comment transformer un couple de deux énantiomères en deux molécules différentes diastéréoisomères entre-elles, qui pourront être séparées.

Un protocole possible

1. Dissoudre une quantité n du mélange racémique de l'acide 2-méthylbutanoïque dans de l'eau afin de former une solution saturée. Les deux espèces de ce mélange sont notées (RA) et (SA).

2. Ajouter une quantité n de (+)-1-phényléthan-1-amine notée P . Grâce à une réaction acide base, RA réagit avec P pour donner RAP, et SA réagit avec P pour donner SAP. RAP et SAP sont des stéréoisomères qui ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères.

3. Un des diastéréoisomères est certainement moins soluble dans l'eau que l'autre : il précipite (on suppose ici que c'est par exemple RAP). Séparer le solide du liquide par filtration.

4. Récupérer le filtrat et ajouter une quantité $\frac{n}{2}$ d'acide

chlorhydrique en solution aqueuse afin de former une solution de SA.

5. Dissoudre le solide RAP et ajouter une quantité $\frac{n}{2}$

d'acide chlorhydrique en solution aqueuse afin de former une solution de RA.

Les deux énantiomères sont ainsi séparés.