

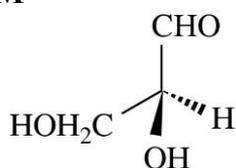
## Exercices d'application

5 minutes chrono !

### 1. Mots manquants

- conformation
- chirale
- asymétrique
- énantiomères
- racémique
- configuration

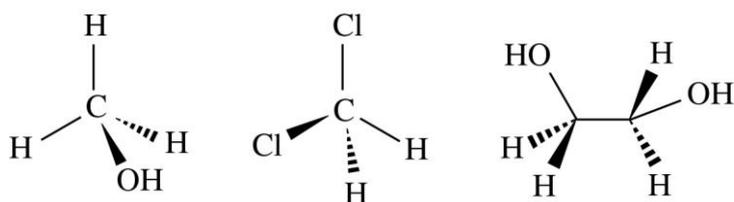
### 2. QCM



- 
- La représentation de Cram.
- Stéréoisomères de conformation.
- Un clou.
- $\text{ClCH(OH)-CH}_3$ .
- Énantiomères.

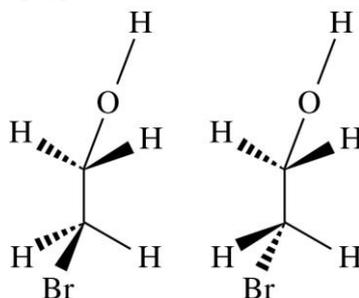
## Compétences exigibles

3.



- a. méthanol    b. dichlorométhane    c. éthan-1,2-diol

4. Conformères du 2-bromoéthane-1-ol :



5. \*Carbones asymétriques.

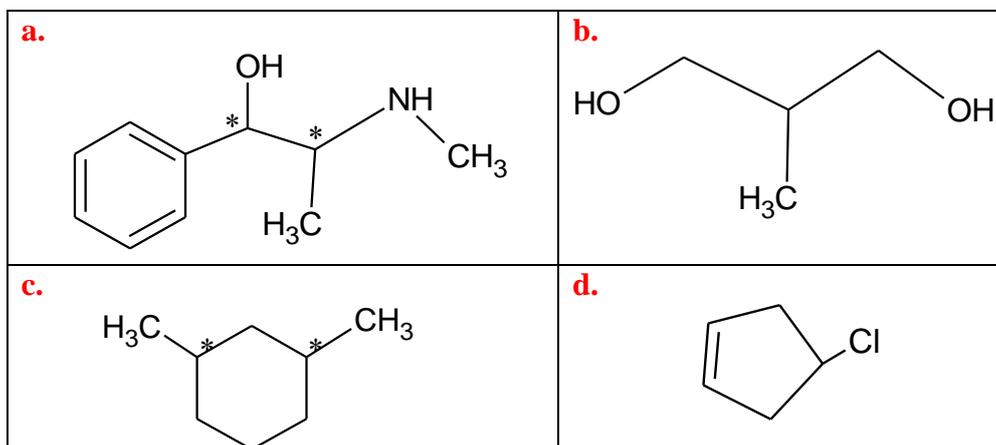
a.  $\text{CH}_3 - \text{C}^*\text{HBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ .

b.  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$  : pas d'atome de carbone asymétrique.

c.  $\text{CH}_3 - \text{C}^*\text{HBr} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ .

d.  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}^*\text{HCl} - \text{CH}_3$ .

6. Les C asymétriques sont notés \*

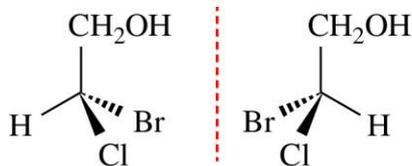


7. La première molécule est non chirale car elle n'a pas d'atome de carbone asymétrique.

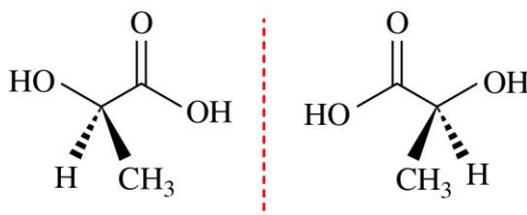
La seconde est chirale car elle possède un atome de carbone asymétrique.

La troisième est chirale car elle possède deux atomes de carbone asymétriques.

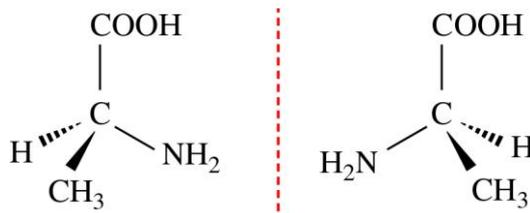
8. a. 1-bromo-1-chloroéthan-1-ol :  $\text{ClCHBr-CH}_2(\text{OH})$



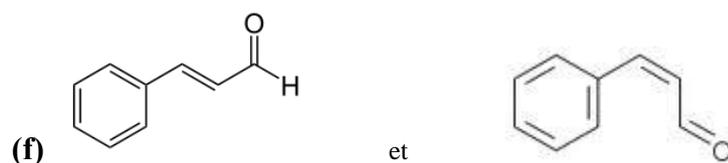
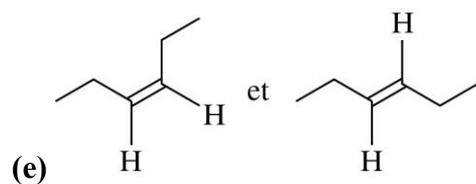
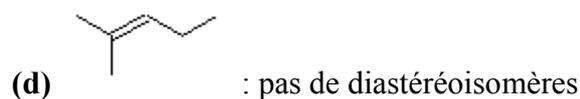
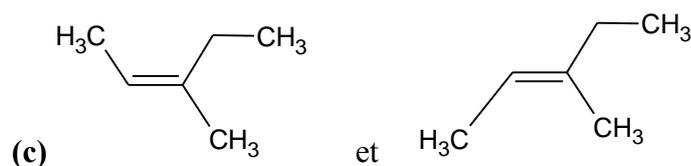
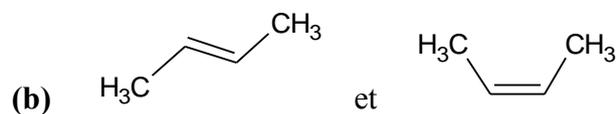
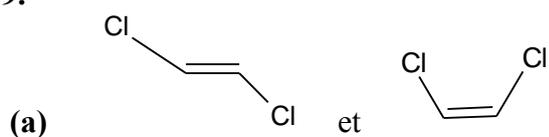
b. Acide 2-hydroxypropanoïque (ou acide lactique) :  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CO}_2\text{H}$



c. Acide 2-aminopropanoïque (ou alanine) :  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CO}_2\text{H}$



9.



10. Exercice difficile : s'aider de modèles moléculaires.

a. Énantiomères car images l'une de l'autre.

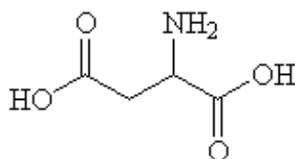
b. Diastéréoisomères.

c. Énantiomères.

d. Énantiomères.

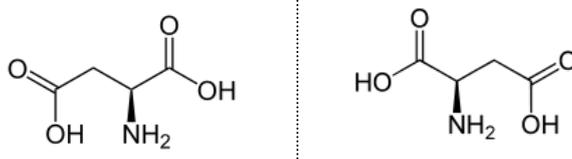
11. a. Formule semi-développée :  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

Formule topologique :



**b.** Le carbone asymétrique est le carbone portant le groupe caractéristique amine ( $\text{NH}_2$ ) car il est tétraédrique et lié à 4 groupes d'atomes différents.

Les deux énantiomères sont représentés ci-dessous :



### Compétences générales

**12. a.** 1-chloroéthan-1-ol : possède un atome de carbone asymétrique, c'est une molécule chirale.

**b.** 2-chloroéthane-1-ol : ne possède pas d'atome de carbone asymétrique (il y a deux H sur chacun des deux C de la molécule), la molécule n'est pas chirale.

**c.** (Z)-2-méthoxybut-2-ène : ne possède pas d'atome de carbone asymétrique, la molécule n'est pas chirale.

---

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

Informations du doc 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.** Un composé « énantiopur » 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.

---

## Exercices de méthode

### 14. Exercice résolu.

15. a. La formule semi développée de l'isomère proposé est :



\* La chaîne est formée de 5 atomes de carbone → **pentane**.

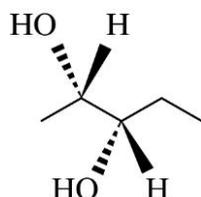
\* Deux groupes caractéristiques OH sur les atomes de carbone 2 et 3 → 2,3-diol.

Le carbone 2 et le carbone 3 sont des carbones asymétriques : tétraédriques et liés à 4 groupes d'atomes différents.

Rappel : pour une molécule possédant 2 atomes de carbone asymétrique, il existe le plus souvent 4 stéréoisomères, certains sont énantiomères entre eux et certains diastéréoisomères.

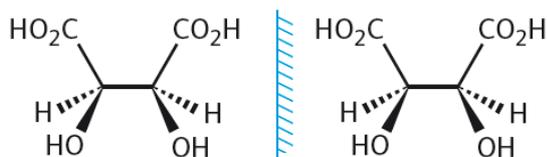
b. Si la molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir, il s'agit d'**énantioméris**.

c. Représentation de la molécule B après rotation de 180° autour de  $\Delta$  :



Elle n'est pas superposable à la molécule A : ce sont des énantiomères, les molécules sont chirales.

d. Cas de l'acide tartrique :



Cette molécule D est superposable à son image dans un miroir plan : elle n'est pas chirale

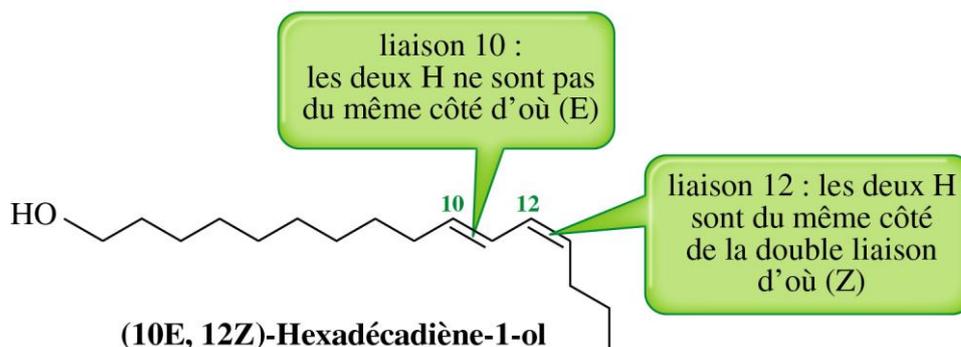
Dans ce cas, on parle de forme « méso » qui s'observe lorsque la molécule, à 2 atomes de carbone asymétrique, présente un plan de symétrie.

16. a. - On compte 16 atomes de carbone → **hexadéca** ;

- On remarque un groupe caractéristique OH, conférant la fonction alcool en première position d'où **-1-ol** ;

- On note deux doubles liaisons, l'une en 10° position (à partir du OH) et l'autre en 12° position d'où **10,12-dièn** ;

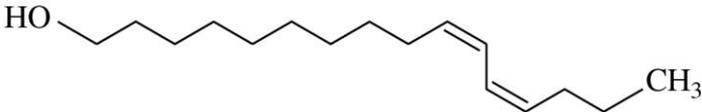
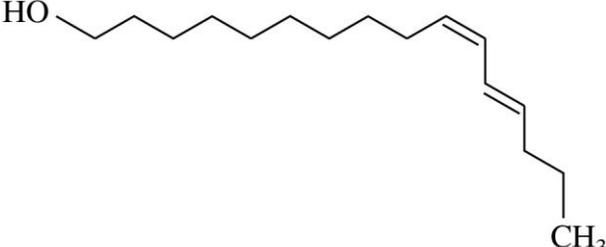
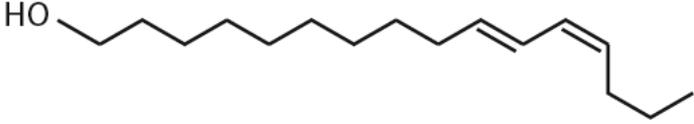
- Orientation de la chaîne de part et d'autre de chaque liaison double :



b. Cette molécule ne présente pas d'atome de carbone asymétrique, tétraédrique lié à 4 groupements différents, elle n'a pas d'énantiomères.

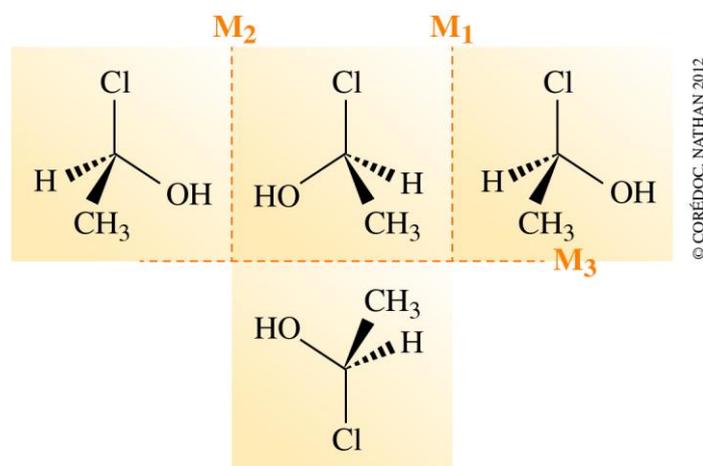
c. Chaque double liaison peut, si les groupements liés sont différents, être à l'origine de deux diastéréoisomères, le (Z) et le (E).

On voit qu'il y a 4 combinaisons possibles de 2 caractères (Z et E) sur deux positions (10 et 12).

Liaison 10	Liaison 12	Préfixe au nom	Représentation de l'isomère
Z	Z	(10Z, 12Z)	
Z	E	(10Z, 12E)	
E	E	(10E, 12E)	
E	Z	(10E, 12Z)	 Bombykol

## Exercices d'entraînement

17. a. et b. On trace les symétriques de la structure d'origine par rapport aux axes (M<sub>1</sub>), (M<sub>2</sub>) et (M<sub>3</sub>) représentant, en coupe, les plans des miroirs.



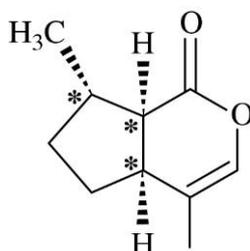
c. Chacune des structures est image de la structure initiale par un miroir : elles sont donc toutes les trois identiques entre elles et représentatives d'un même énantiomère ; on peut passer de l'une à l'autre sans casser de liaison.

18. 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.

19. 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 C asymétriques.

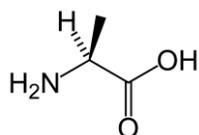


c. Les isomères A et B sont énantiomères car non superposables dans l'espace ; d'ailleurs, ils n'activent pas le même récepteur biologique du système nerveux du chat.

20. a.

La molécule d'alanine est : HO<sub>2</sub>C-CH(NH<sub>2</sub>)-CH<sub>3</sub>.

Représentation d'un isomère :



b. Cette molécule est chirale car elle possède un atome de carbone asymétrique.

c. 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'isomérisie de conformation, résultant de la libre rotation autour de liaisons simples entre atomes de carbone C-C.

d. - à une température supérieure à 100°C, les œufs deviennent vraiment « durs » (caoutchouteux) ;

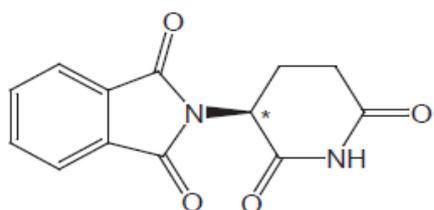
- à une température de l'ordre de 68°C, les œufs sont « mollets » : « le blanc est pris, mais délicat, et le jaune est resté liquide avec son goût de jaune frais ».



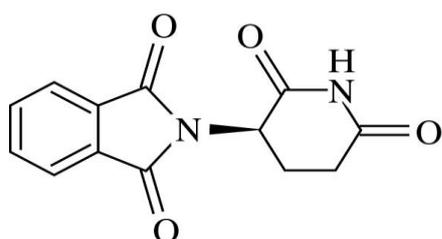
21. Si on utilise ici *Chemsketch 3D*, logiciel libre, le détail des étapes à suivre est décrit sur le tutoriel accessible à l'adresse suivante :

[http://www.acdlabs.com/download/docs/chemsk\\_t12.pdf](http://www.acdlabs.com/download/docs/chemsk_t12.pdf)

22. a. L'atome de carbone asymétrique est noté sur la molécule avec une \*.



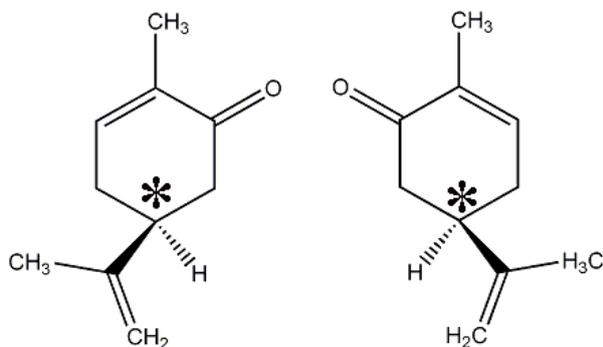
*Énantiomère toxique*



*Énantiomère non toxique*

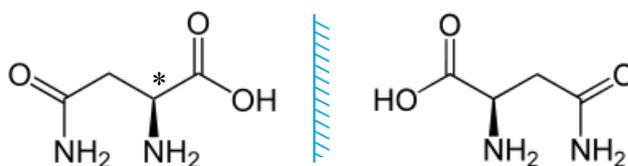
b. Dans un mélange racémique, les deux énantiomères sont présents, le toxique et le non toxique. Les patientes à qui le racémique a été administré ont donné naissance à des enfants malformés.

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

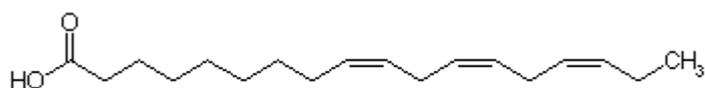


À gauche, l'isomère présent dans le cumin, à droite celui à odeur de menthe.

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.



24. a.



b. À partir du CH<sub>3</sub>, on trouve :

- Une double liaison en 3<sup>o</sup> position d'où ω3.
- Une double liaison en 6<sup>o</sup> position d'où ω6.
- Une double liaison en 9<sup>o</sup> position d'où ω9.

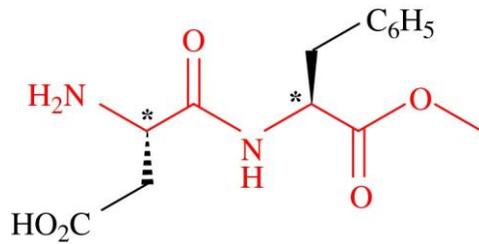
c. Dénombrons les isomères de configuration : il s'agit de diastéréoisomères.

	ω3	ω6	ω9
<b>Géométrie autour des différents C = C</b>	Z	Z	Z
	Z	Z	E
	Z	E	E
	Z	E	Z
	E	Z	Z
	E	Z	E
	E	E	E
	E	E	Z

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

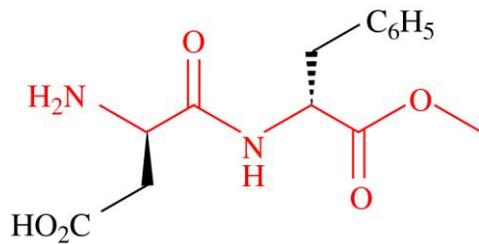
25. Énantionémie ; travail de communication à partir du cours et des exercices proposés.

26. a.



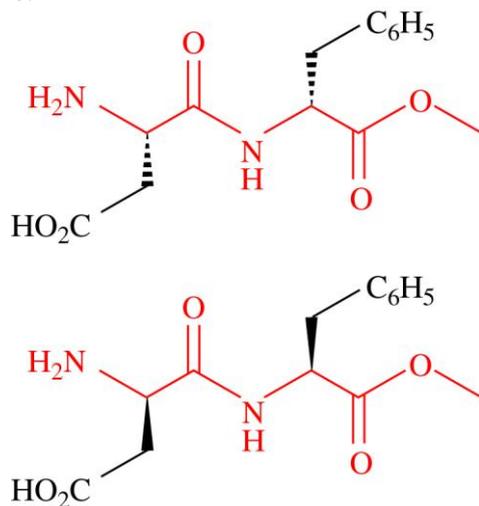
On met en évidence 2 atomes de carbone asymétriques dans cette molécule.

b.



Pour observer cet énantiomère sur un miroir, il faudrait placer le plan du miroir parallèlement au plan de la feuille de papier (au-dessus ou en dessous).

c.



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

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

---

27. L'élève doit d'abord construire avec les modèles les deux diastéréoisomères du but-2-ène : l'isomère (E) et l'isomère (Z).

Ensuite, à l'aide de l'éditeur de molécules (ici *Chemsketch*), il effectuera les représentations demandées et les exploitera (outil « distance »). Attention aux unités !

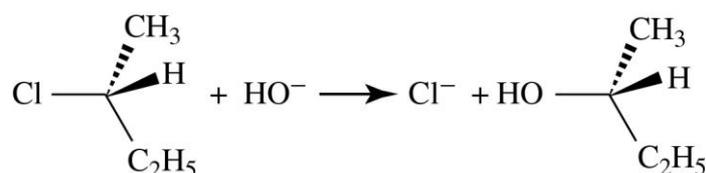
Distance entre le premier et le dernier carbone dans le cas de l'isomère (E) :

Distance entre le premier et le dernier carbone dans le cas de l'isomère (Z) :

28. 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 groupements différents.

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

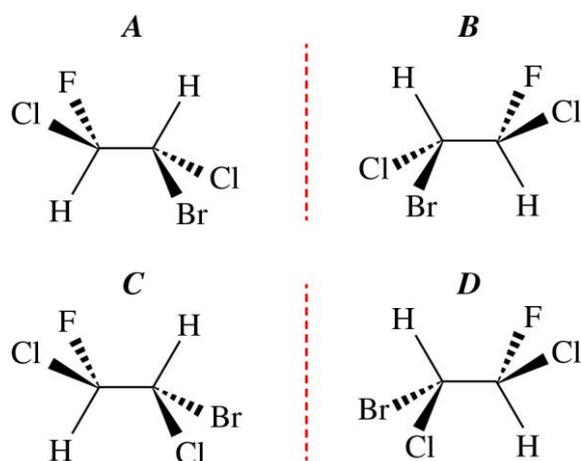
c.



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.

### Exercices de synthèse

29. Suivre la démarche proposée dans les pages d'aides en fin de manuel, page C-16.  
Pour la molécule  $\text{FCICH}-\text{CHBrCl}$ , on trouve :



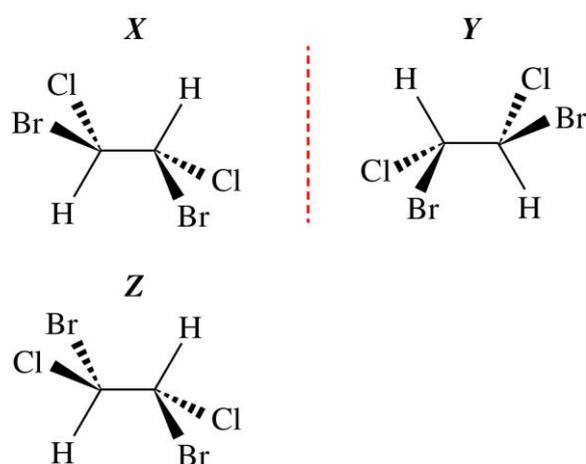
(A) et (B) sont images dans un miroir mais non superposables : énantiomères.

(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 :



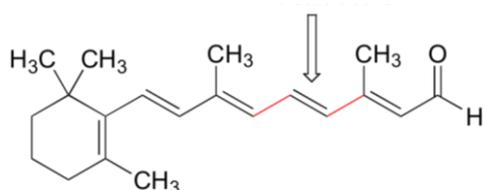
(Y) est l'image de (X) dans un miroir et ne sont pas superposables : ce sont des énantiomères.

(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.

30.

a. Le rétinol « tout E ».



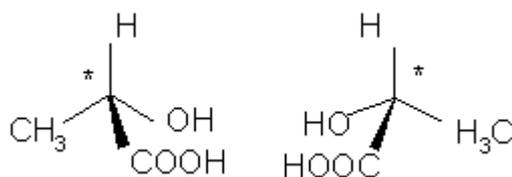
Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone 4 et 5 se placent en position (E).

**b.** La relation entre le rétinol Z et le rétinol « tout E » est une isomérisation de configuration : ce sont des diastéréoisomères. On peut parler de diastéréoisomérisation.

**c.** Le passage de la forme Z à la forme « tout E » nécessite une rupture de liaisons ; cette rupture nécessite de l'énergie qui est apportée par la lumière (énergie du photon vue en 1<sup>e</sup> S)

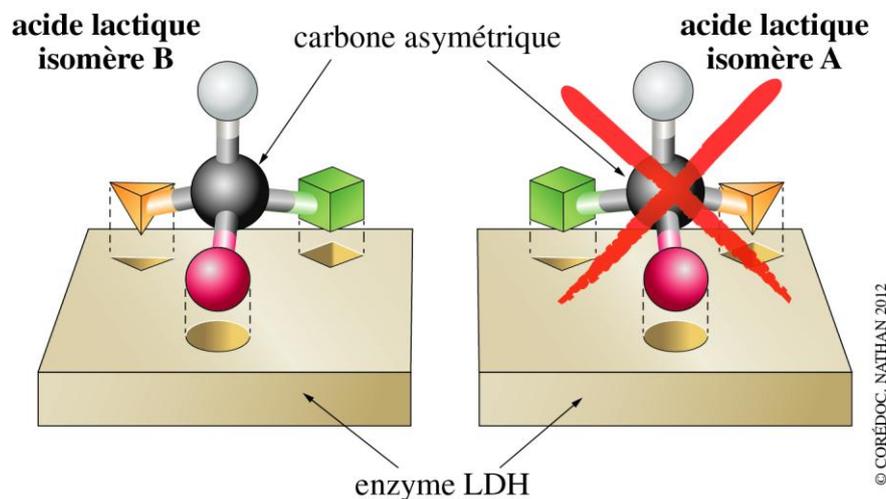
**d.** Si le rétinol « tout E » ne revenait pas en rétinol Z, la rétine ne pourrait plus être capable de percevoir de nouvelles lumières ; ce retour prend néanmoins un certain temps qui est comptabilisé dans le temps désigné comme « persistance rétinienne », de l'ordre de 1/10<sup>e</sup> de seconde.

**31. a.** On voit que 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.

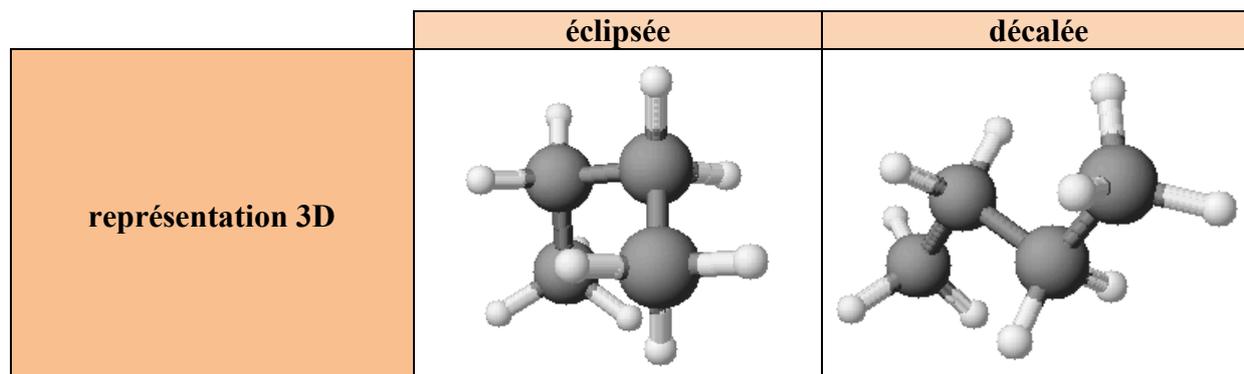
**c.** Les deux stéréoisomères de l'acide lactique sont chimiquement oxydables de façon identique ; mais leur oxydation est lente. On peut accélérer une transformation à l'aide d'un catalyseur (voir chapitre 13) enzymatique (ici la LDH) qui est un enchaînement d'acides aminés avec une stéréogéométrie particulière et qui n'agit que sur des stéréoisomères du fait de sites stéréospécifiques, propriété que l'on peut schématiser ainsi :



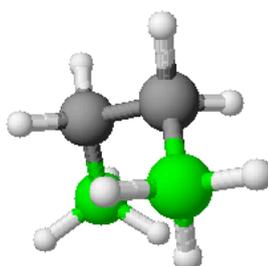
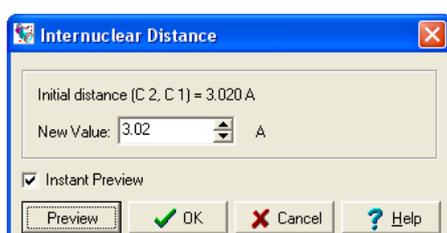
**d.** La main humaine est un objet chiral puisqu'elle n'est pas identique à son image dans un miroir ! Les deux énantiomères sont la main gauche et la main droite.

- 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.

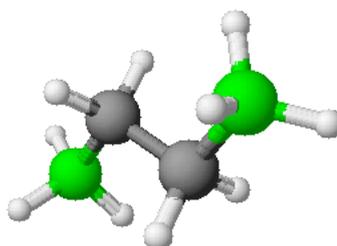
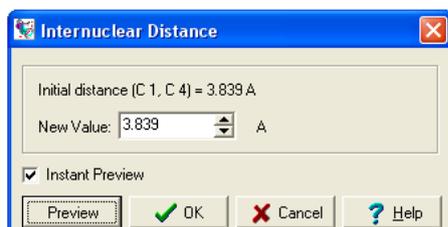
32. a. Résolution à l'aide de *Chemsketch*.



b.



$$D = 3,0 \times 10^{-10} \text{ m}$$



$$D = 3,8 \times 10^{-10} \text{ m}$$

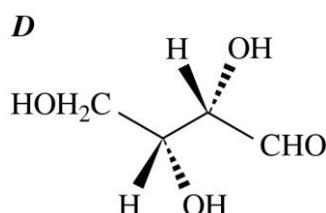
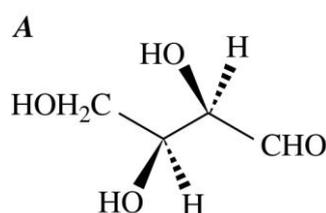
c. La distance est plus grande dans la conformation décalée. C'est donc la conformation décalée qui est la plus stable et la plus probable.

33. a. Formule développée du tétrose : HOCH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH(OH)-C $\overset{\text{H}}{\text{H}}=O$

b. Le groupe caractéristique entouré en rouge est un groupe « aldéhyde » d'où le préfixe « aldo- ».

c. Les deux atomes de carbone asymétriques sont le 2° et le 3° (de la chaîne de 4 d'où « tétr »). Ils sont tétraédriques et sont liés à quatre groupes d'atomes différents.

d.

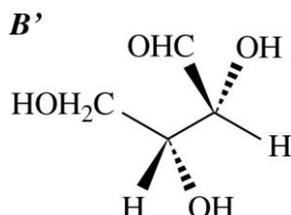


D est l'image de A par rapport à un miroir parallèle au plan de représentation : les liaisons en avant du plan dans A sont à l'arrière du plan dans D et réciproquement. Ces deux isomères sont des énantiomères.

e. Pour passer de l'isomère A à l'isomère B, on a échangé H et OH sur le carbone 2 de la chaîne, par contre le carbone 3 ne voit pas de changement : ces isomères ne sont pas image l'un de l'autre.

f. Les isomères A et B sont des diastéréoisomères car ils ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir.

g. Dans la molécule B', les groupements liés au carbone 3 vont se décaler du fait de la rotation (libre) autour de la liaison C-C.



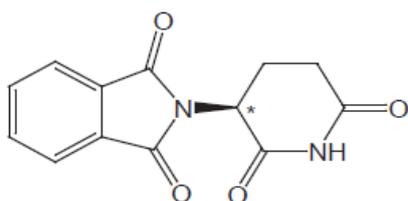
Type de stéréoisomérisation	Stéréoisomérisation
stéréoisomères de configuration	A, B, C et B'
énantiomères	C & B (et A & D)
diastéréoisomères	A & B ; A & C
stéréoisomères de conformation	B & B'

### 34. Proposition de synthèse de documents

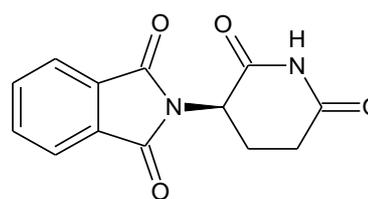
Les molécules présentées dans ces documents sont chirales, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas superposables à leur image dans un miroir plan ; ces molécules chirales possèdent un atome de carbone asymétrique, lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Une molécule chirale et son image dans un miroir plan forment un couple d'énantiomères, et le mélange équimolaire de deux énantiomères est dit « mélange racémique ».

Le document 1 rapporte le drame de la thalidomide qui, administrée sous forme de racémique (les deux énantiomères en égale quantité), a été à l'origine de graves malformations fœtales ; sur les figures ci-dessous, on indique par \* l'atome de carbone asymétrique et on représente les deux énantiomères :

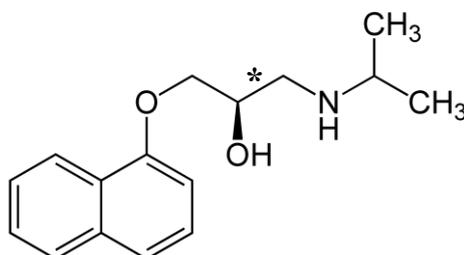


*Énantiomère toxique S*



*Énantiomère non toxique R  
antivomitif*

La molécule de propranolol possède aussi un atome de carbone asymétrique\* :



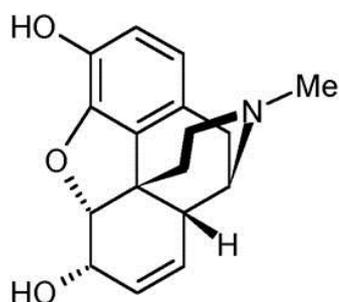
## Sirius T<sup>erm</sup> S - Chapitre 14. Stéréoisomérisation des molécules organiques

Les molécules de quinine et de morphine ont, quant à elles, plusieurs atomes de carbone asymétrique.

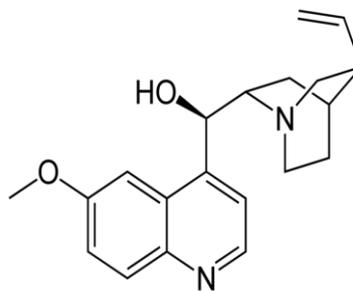
En quoi les propriétés de deux énantiomères sont-elles différentes au point d'être à l'origine de si graves conséquences ?

- Au niveau chimique, les énantiomères qui possèdent sur une même chaîne carbonée des groupes caractéristiques identiques, ont les mêmes propriétés (les vitesses de transformations peuvent éventuellement être différentes en cas de catalyse enzymatique) ;

- Par contre, d'après le document 1, on sait que l'action d'un médicament fait intervenir des processus biologiques impliquant des protéines dont les structures présentent des cavités chirales. Or, l'association d'un racémique (deux énantiomères) avec une protéine chirale peut donner des complexes diastéréoisomères d'énergie différente : la probabilité de formation de l'un des deux sera donc prépondérante ; l'énantiomère non complexé avec une première protéine peut parfois aller se fixer sur une autre provoquant d'autres effets.



*Morphine*



*Quinine*