

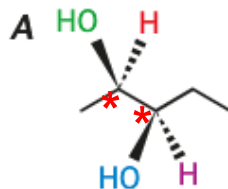
THEME 2 : Lois et modèles

C14 Stéréoisomérisation des molécules organiques

En AP

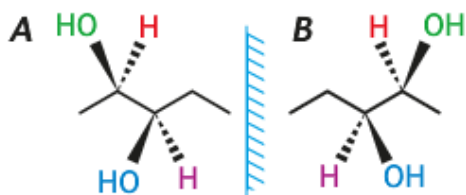
N°15, 16, 19 et 20 P.296

Un isomère du pentane-2,3-diol, noté *A*, est représenté ci-contre suivant la convention de Cram. Cette molécule possède deux atomes de carbone asymétriques. Est-elle chirale? Pour le savoir, répondre aux questions suivantes.



a. À l'aide de la représentation ci-dessus, justifier le nom donné à cette espèce chimique. Identifier les atomes de carbone asymétriques.

b. Le schéma ci-dessous représente l'isomère *A* et son image dans un miroir, notée *B*.

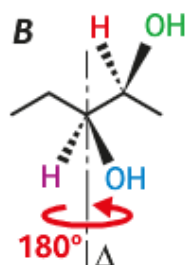


Supposons dans un premier temps que les molécules *A* et *B* ne sont pas superposables.

Dans ce cas, de quel type d'isomérisation s'agit-il?

c. Pour savoir si les molécules *A* et *B* sont superposables, on fait tourner la molécule *B* de 180° autour de l'axe Δ .

Dessiner la nouvelle représentation de la molécule *B*. Est-elle superposable à la molécule *A*? Conclure sur la relation d'isomérisation entre les formes *A* et *B*. Ces molécules sont-elles chirales?



Conseils Pour dessiner la molécule tournée de 180° , il faut représenter à droite de l'axe Δ chaque atome situé à gauche de cet axe, et inversement. Les atomes représentés en avant du plan passent en arrière, et ceux représentés en arrière passent en avant du plan.

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



La chaîne est formée de

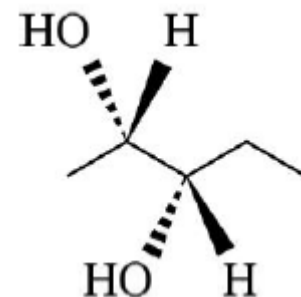
- 5 atomes de carbone \rightarrow **pentane**.
- Deux groupes caractéristiques hydroxyle OH sur les atomes de carbone 2 et 3 \rightarrow 2,3-diol.

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

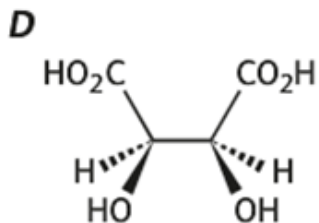
b. Si la molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir, il s'agit d'**énantiomérisation**.

c. Représentation de la molécule *B* après rotation de 180° autour de Δ :

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



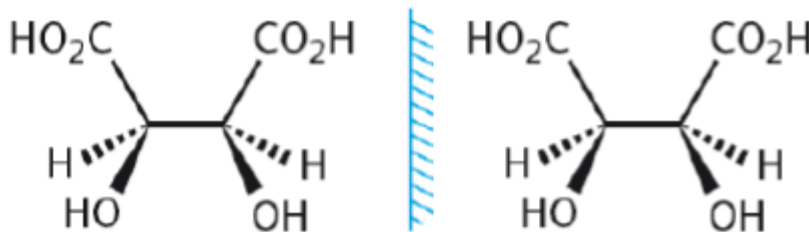
d. On s'intéresse à une autre molécule, notée *D* et représentée ci-dessous, qui est une forme de l'acide tartrique.



En utilisant une démarche analogue, dire si cette molécule, qui compte deux atomes de carbone asymétriques, est chirale.

Conseils Dessiner dans un premier temps l'image de la molécule *D* dans un miroir plan orthogonal au plan de la feuille. Attention : dans ce cas, les atomes représentés en avant du plan restent en avant, et ceux représentés en arrière du plan sont toujours en arrière.

d. Cas de l'acide tartrique :



Cette molécule *D* est superposable à son image dans un miroir plan : elle n'est pas chirale (achirale) car elle présente un plan de symétrie.



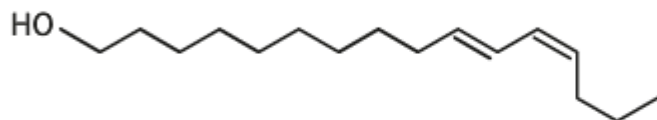
Voici l'énoncé d'un exercice et un guide (en violet) ; ce guide vous aide à rédiger la solution détaillée et à retrouver les réponses aux questions posées.

Énoncé

Le bombykol est la phéromone d'attraction sexuelle du bombyx, papillon du ver à soie. Son nom est :

(10E, 12Z)-hexadéca-10,12-diène-1-ol.

Sa formule topologique est représentée ci-dessous.



a. Vérifier que la formule topologique est en accord avec le nom de la molécule. Argumenter.

► Numéroté les liaisons carbone-carbone à partir du groupe caractéristique. Vérifier que les liaisons doubles sont situées aux numéros 10 et 12.

À l'aide des données, vérifier que la 10^e liaison est en configuration E et la 12^e en configuration Z.

► Compter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée et relever la position du groupe caractéristique -OH.

b. Cette molécule comporte-t-elle des atomes de carbone asymétriques ?

► Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique avant de répondre à la question.

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

On remarque un groupe caractéristique
OH => fonction alcool en première position
d'où

-1-ol ;

On note deux

Liaisons doubles, l'une en 10^{ème} position (à partir du OH) et l'autre en 12^{ème} position d'où

10,12-diène ;

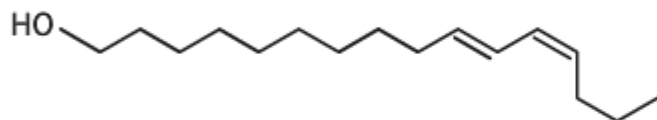
Enfin, puisqu'il y a des doubles liaisons, il y a une isomérisation Z/E :



Voici l'énoncé d'un exercice et un guide (vous aide à rédiger la solution détaillée) réponses aux questions posées.

Énoncé

Le bombykol est la phéromone d'attraction du bombyx, papillon du ver à soie. Son nom est (10*E*, 12*Z*)-hexadéca-10,12-diène-1-ol. Sa formule topologique est représentée ci-dessous.



(10*E*, 12*Z*)-Hexadécadiène-1-ol

liaison 10 :
les deux H ne sont pas
du même côté d'où (*E*)

liaison 12 : les deux H
sont du même côté
de la double liaison
d'où (*Z*)

a. Vérifier que la formule topologique est en accord avec le nom de la molécule. Argumenter.

- ▶ Numérotter les liaisons carbone-carbone à partir du groupe caractéristique. Vérifier que les liaisons doubles sont situées aux numéros 10 et 12. À l'aide des données, vérifier que la 10^e liaison est en configuration *E* et la 12^e en configuration *Z*.
- ▶ Compter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée et relever la position du groupe caractéristique -OH.

b. Cette molécule comporte-t-elle des atomes de carbone asymétriques ?

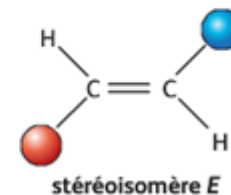
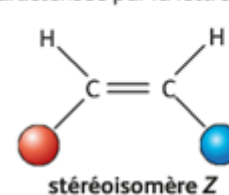
- ▶ Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique avant de répondre à la question.

Liaisons doubles, l'une en 10^{ème} position (à partir du OH) et l'autre en 12^{ème} position d'où **10,12-diène** ;

Enfin, puisqu'il y a des doubles liaisons, il y a une isomérie *Z/E* :

b. Cette molécule ne présente pas d'atome de carbone asymétrique => elle n'a pas d'énantiomères.

Donnée. Si les deux atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison C=C, alors cette double liaison est caractérisée par la lettre « *Z* ». Dans le cas contraire, elle est caractérisée par la lettre « *E* ».





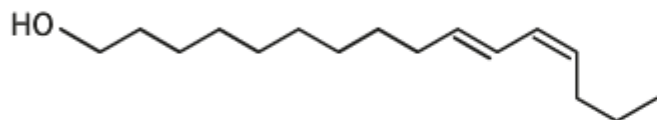
Voici l'énoncé d'un exercice et un guide (en violet) ; ce guide vous aide à rédiger la solution détaillée et à retrouver les réponses aux questions posées.

Énoncé

Le bombykol est la phéromone d'attraction sexuelle du bombyx, papillon du ver à soie. Son nom est :

(10*E*, 12*Z*)-hexadéca-10,12-diène-1-ol.

Sa formule topologique est représentée ci-dessous.



a. Vérifier que la formule topologique est en accord avec le nom de la molécule. Argumenter.

► Numérotter les liaisons carbone-carbone à partir du groupe caractéristique. Vérifier que les liaisons doubles sont situées aux numéros 10 et 12.

À l'aide des données, vérifier que la 10^e liaison est en configuration *E* et la 12^e en configuration *Z*.

► Compter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée et relever la position du groupe caractéristique -OH.

b. Cette molécule comporte-t-elle des atomes de carbone asymétriques ?

► Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique avant de répondre à la question.

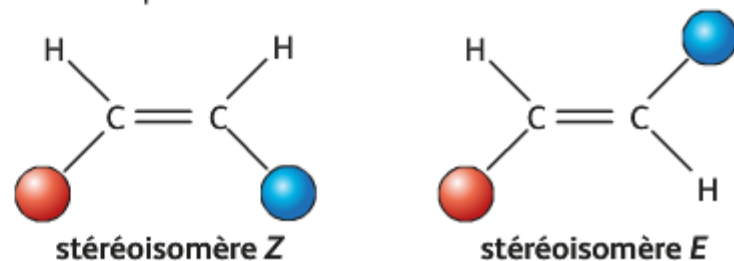
c. Combien de stéréoisomères du bombykol existe-t-il ? De quel type de stéréoisomérisation s'agit-il ? Représenter ces stéréoisomères.

► Vérifier que, pour chaque double liaison, il existe deux possibilités pour positionner les quatre groupes d'atomes. Conclure sur le nombre de stéréoisomères.

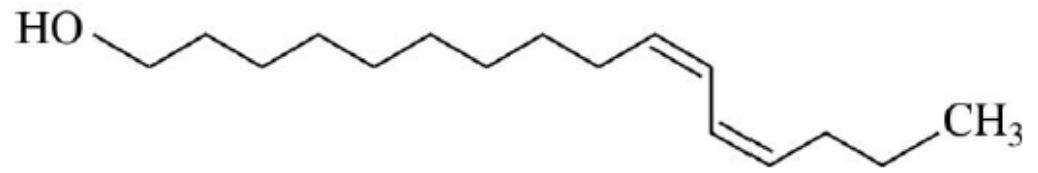
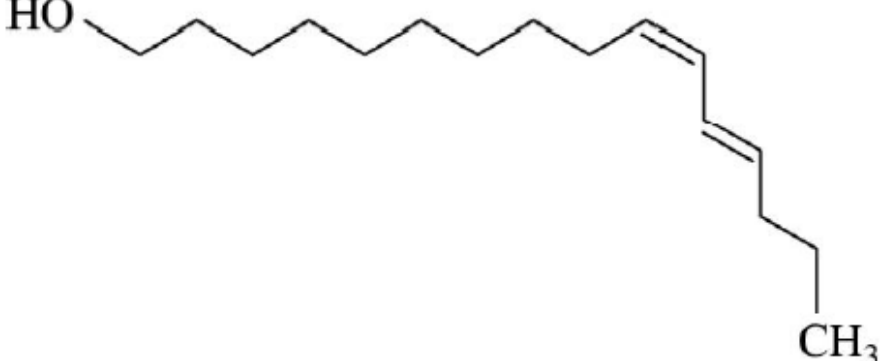

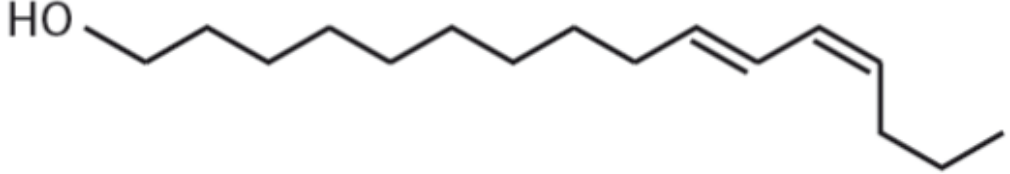
► Rappeler à quel type de stéréoisomérisation est associée l'existence d'une double liaison.

► Représenter ces quatre molécules.

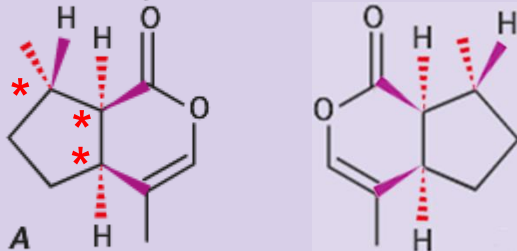
Donnée. Si les deux atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison C=C, alors cette double liaison est caractérisée par la lettre « *Z* ». Dans le cas contraire, elle est caractérisée par la lettre « *E* ».



c. Chaque double liaison peut, si les groupements liés sont différents, être à l'origine de deux diastéréoisomères, le (*Z*) et le (*E*) => il y a 4 combinaisons possibles

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)	 <p data-bbox="1149 1206 1362 1256" style="text-align: center;">Bombykol</p>

Nepetalactone is the active component of catnip. Two versions of this compound are shown.



Compound A has a remarkable effect on cats (i.e. it makes them "stoned") whereas compound B has no biological activity.

Vocabulaire. Catnip : herbe à chats.

- Laquelle de ces deux molécules a une influence sur le comportement des chats ?
- Identifier les atomes de carbone asymétriques de la molécule A.
- Quelle est la relation de stéréochimie entre les espèces A et B ? Justifier.



<http://www.chemspider.com/ImageView.aspx?id=141747&mode=3d>

19. a.

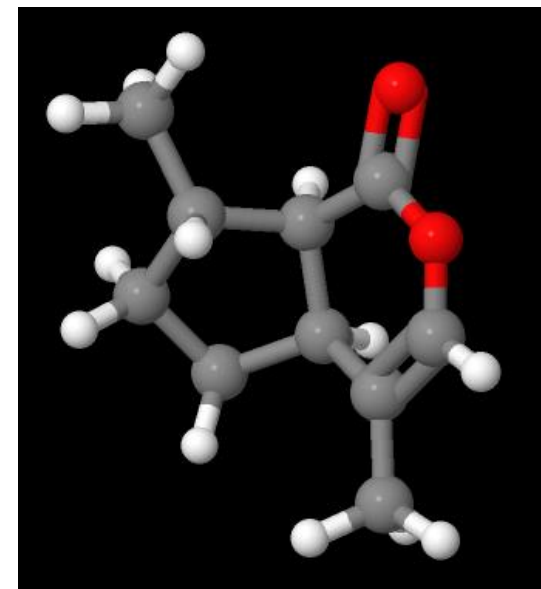
Seul l'isomère A de la nepetalactone a un effet sur le comportement des chats ; l'isomère B est inactif.

b. Il y a

3 atomes de Carbone asymétriques.

c. Les isomères A et B sont énantiomères car

images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables dans l'espace => ils n'activent pas le même récepteur biologique du système nerveux du chat.



20 Gastronomie et isoméries

Compétences générales Extraire et exploiter des informations

En tant que scientifique, je me pose la question suivante : à quelle température un œuf cuit-il ? [...] le blanc et le jaune d'œuf contiennent de l'eau et des protéines qui coagulent sous l'action de la chaleur. Les protéines sont de minuscules pelotes repliées sur elles-mêmes qui se déroulent, pour chaque sorte, à une température bien précise : 61 °C, 68 °C, 70 °C... Quand elles sont déroulées, elles s'associent en un réseau [...] où sont dispersées [...] d'autres molécules de protéines, d'eau, etc. Plus la température augmente, plus les types de protéines déroulées sont nombreux et plus le réseau du filet se resserre. Ainsi dans le blanc d'œuf, c'est à 61 °C que la première protéine (l'ovotransferrine) commence à se dérouler et à former un filet très fragile. À 70 °C exactement, une autre sorte de protéine se déroule et renforce le premier filet. Le gel formé est plus dur. À mesure que la température augmente, de plus en plus de filets viennent se former et à 100 °C les œufs finissent par être caoutchouteux. [...]

[Dans le jaune] la première transformation importante se fait à 68 °C. Fort de ces constatations, je me suis alors demandé ce qui se passe quand on met des œufs dans un four à 65 °C. Comme cette température est supérieure à 61 °C (température de première coagulation des protéines du blanc) mais inférieure à 68 °C (première coagulation des protéines du jaune), on obtient des œufs étranges dont le blanc est pris mais délicat et dont le jaune est resté liquide avec son goût de jaune frais.

D'après Hervé This,

<http://podcast.agroparistech.fr/users/gastronomiemoleculaire/>

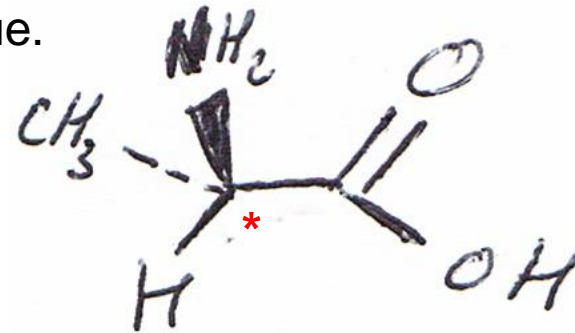


a. Une protéine est une macromolécule composée d'une ou plusieurs chaînes contenant un grand nombre d'acides α -aminés. Représenter, à l'aide de la convention de Cram, la molécule d'alanine, un acide α -aminé possédant :

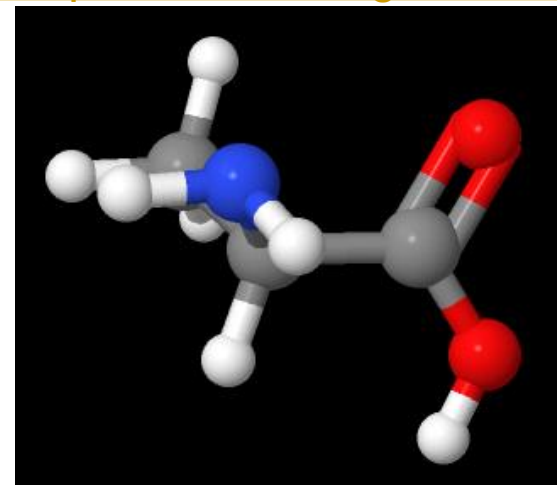
- trois atomes de carbone ;
- sur un même atome carbone, le groupe caractéristique carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$, le groupe caractéristique amino $-\text{NH}_2$ et le groupe méthyle.

b. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.

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



<http://www.chemspider.com/ImageView.aspx?mode=3d&id=582>



20 Gastronomie et isoméries

Compétences générales Extraire et exploiter des informations

En tant que scientifique, je me pose la question suivante : à quelle température un œuf cuit-il ? [...] le blanc et le jaune d'œuf contiennent de l'eau et des protéines qui coagulent sous l'action de la chaleur. Les protéines sont de minuscules pelotes repliées sur elles-mêmes qui se déroulent, pour chaque sorte, à une température bien précise : 61 °C, 68 °C, 70 °C... Quand elles sont déroulées, elles s'associent en un réseau [...] où sont dispersées [...] d'autres molécules de protéines, d'eau, etc. Plus la température augmente, plus les types de protéines déroulées sont nombreux et plus le réseau du filet se resserre. Ainsi dans le blanc d'œuf, c'est à 61 °C que la première protéine (l'ovotransferrine) commence à se dérouler et à former un filet très fragile. À 70 °C exactement, une autre sorte de protéine se déroule et renforce le premier filet. Le gel formé est plus dur. À mesure que la température augmente, de plus en plus de filets viennent se former et à 100 °C les œufs finissent par être caoutchouteux. [...]



[Dans
se fait
dema
four à
61 °C
du bla
des p
dont l
liquid

Œuf cuit
à 68°C



Œuf dur cuit à
100°C

c. Lorsqu'une protéine se déroule :

- y a-t-il rupture de liaison(s) covalente(s) ? **Non**
- les structures initiale et finale sont-elles superposables ? **Non**
- de quel type d'isomérisation s'agit-il ? Argumenter la réponse.

d. Dans quelle gamme de température faut-il cuire un œuf pour qu'il soit « mollet » ? pour qu'il soit « dur » ?

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

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