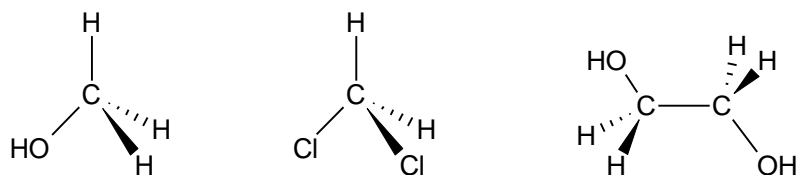


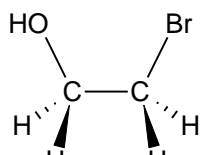
Stéréoisomères : Correction exercices livre P 303

Exercice 13

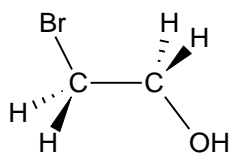


Exercice 15

Conformation éclipsée



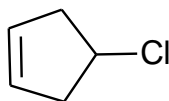
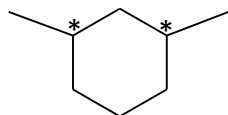
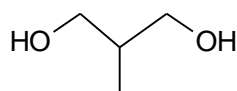
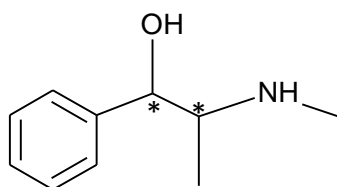
Conformation décalée



Exercice 16

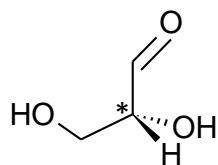
- $\text{CH}_3 - \text{C}^*\text{HBr} - \text{CH}_2\text{Br}$
- $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ (pas de carbone asymétrique : le carbone central porte 2 groupes $-\text{CH}_2\text{Br}$)
- $\text{CH}_2\text{Br} - \text{C}^*\text{HBr} - \text{C}^*\text{H}(\text{OH}) - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{C}^*\text{HCl} - \text{CH}_3$

Exercice 17

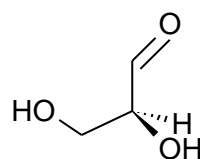


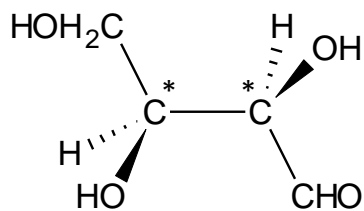
Exercice 18

Pour être chirale, la molécule doit posséder au moins 1 carbone asymétrique

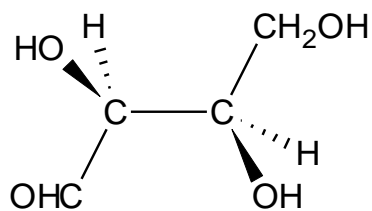


qui a pour énantiomère :



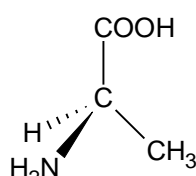
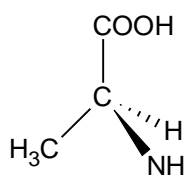
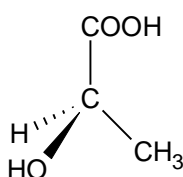
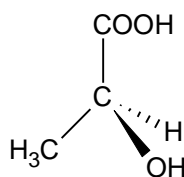
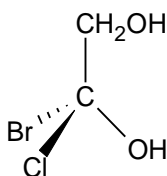
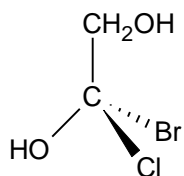


qui a pour énantiomère :



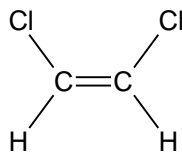
Exercice 19

On représente la molécule avec Cram autour du carbone asymétrique :

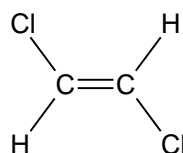


Exercice 20

a.

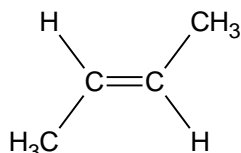


Isomère Z

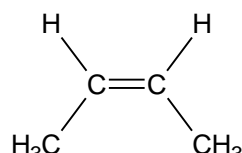


Isomère E

b.

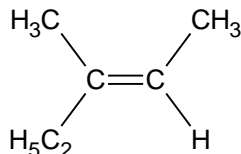


Isomère E

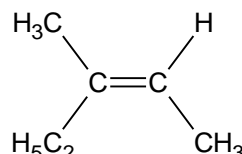


Isomère Z

c.

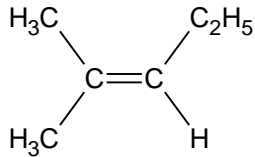


Isomère E

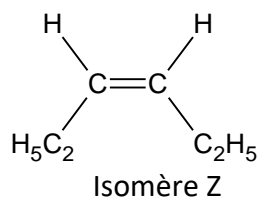
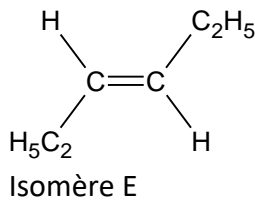


Isomère Z

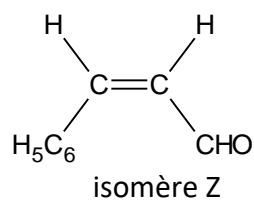
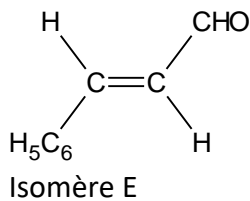
d. Pas de diastéréoisomère : 1 des deux carbones trigonal porte 2 substituants identiques :



e.

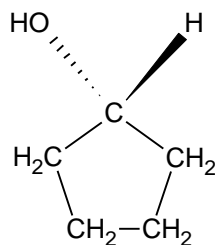
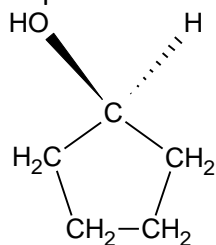


f.

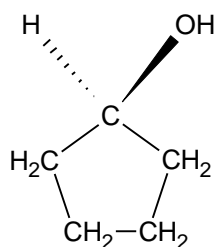
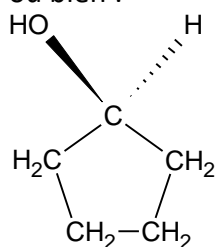


Exercice 21

- a. Les molécules possèdent 2 carbone asymétriques ; elles ne sont pas superposables mais image l'une de l'autre dans 1 miroir: il s'agit de 2 énantiomères
- b. Les molécules possèdent 1 liaison double ; elles ne sont pas superposables : il s'agit de diastéréoisomères (l'une Z, l'autre E)
- c. Les molécules ne possèdent pas de carbone asymétrique ; elles doivent être superposables
Représentons les molécules dans le même sens (rotation de la seconde) :



ou bien :



si on retourne la seconde

Elles sont superposables : groupe -OH vert l'avant et atome d'hydrogène vers l'arrière dans les 2 cas.

- d. Les molécules possèdent 2 carbones asymétriques ; elles ne sont pas superposables ; elles ne sont pas image l'une de l'autre dans 1 miroir : il s'agit de diastéréoisomères

Exercice n°28

a.



b.

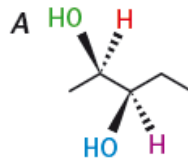


Avec - R représente - CH₂ - COOH

Ce sont des énantiomères.

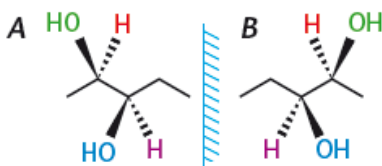
Exercice :

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.

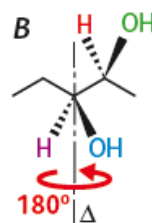


Supposons dans un premier temps que les molécules A et B ne sont pas superposables.

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

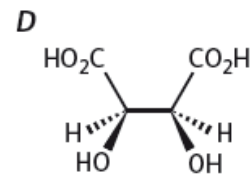
c. Pour savoir si les molécules A et B sont superposables, on fait tourner la molécule B de 180° autour de l'axe Δ.

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.

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.

a. Justification nomenclature :

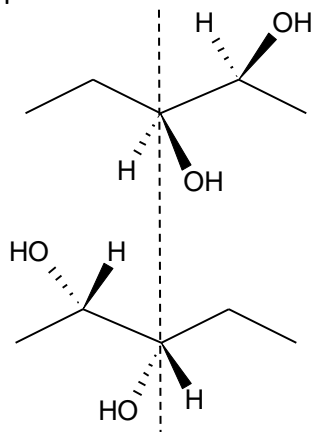
La chaîne comporte 5 carbones : il s'agit donc d'un « pentane »

Cette chaîne porte 2 groupes -OH situés sur les 2^{ème} et 3^{ème} carbone de la chaîne : il s'agit donc d'un alcool, plus précisément d'un dialcool, d'où le suffixe « -diol »

Les carbones asymétriques sont les carbones portant les groupes - OH, soit les 2^{ème} et 3^{ème} carbone de la chaîne.

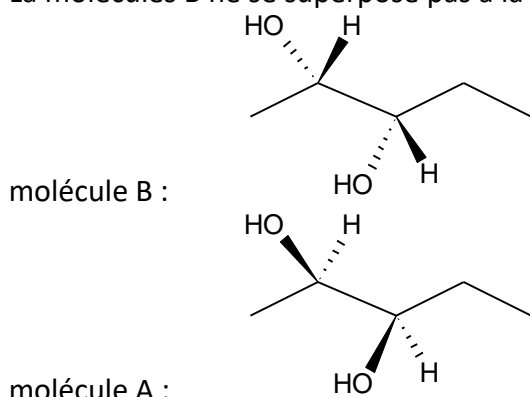
b. Les molécules A et B semblent être des énantiomères puisqu'elles sont images l'une de l'autre dans 1 miroir. Ce n'est cependant pas le cas si elles sont superposables. Vérifions....

c. Représentation des la molécule B :



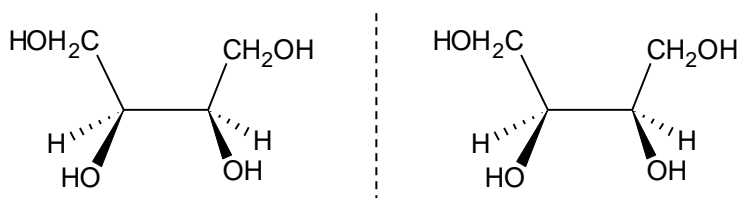
On a effectué une rotation de 180° autour d'un axe passant par le carbone central de la chaîne. En plus de l'inversion de la position, les liaisons qui « sortaient » du plan de la feuille, « rentrent » à présent dans ce plan, et inversement.

La molécules B ne se superpose pas à la molécule A :



Les molécules sont chirales ; elles sont donc énantiomères.

d. La molécule et son image dans un miroir sont parfaitement superposables : malgré la présence de 2 carbones asymétriques, cette molécule n'est pas chirale et ne présente aucune stéréoisométrie (ni énantiométrie, ni diastéréoisométrie).

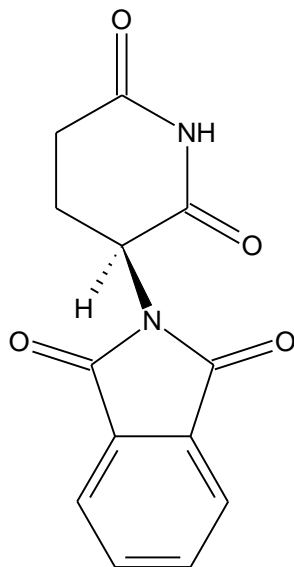
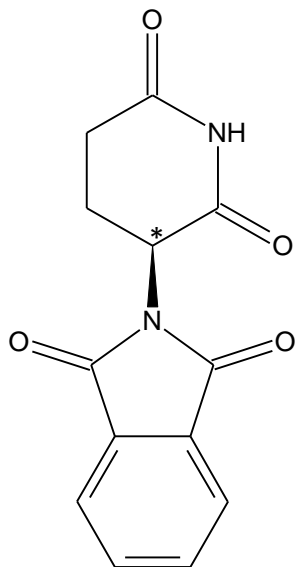


Exercice n°30

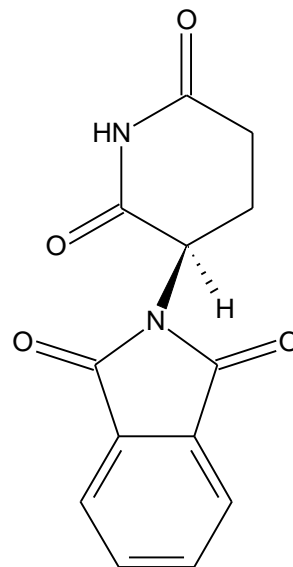
- Les molécules de LSD et de sérotonine ont en commun deux cycles (l'un à 6 carbones, l'autre à 5 carbones) qui présentent exactement les mêmes conformations. Ces cycles constituent la partie stéréospécifique : les deux molécules peuvent donc se fixer sur le même récepteur et activer les neurones.
- La libération de la sérotonine dans l'espace synaptique est la conséquence d'une réception de lumière sur la rétine. Ce n'est pas le cas du LSD ingéré, qui va entraîner une information « visuelle » fictive au niveau du cerveau : des troubles de la perception visuelle sont engendrés.

Exercice n°33

a.



Enantiomère

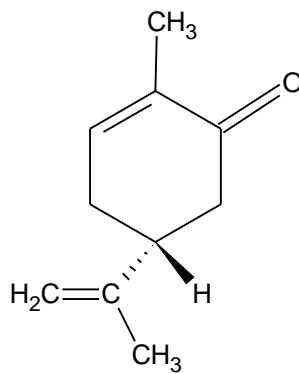
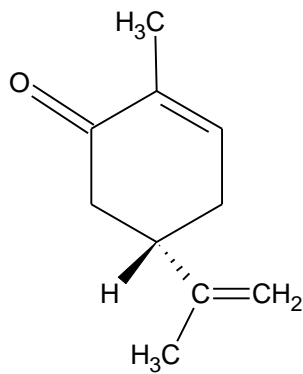


Enantiomère toxique

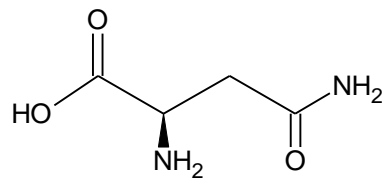
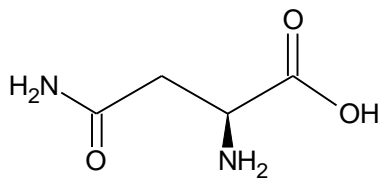
b. Un mélange racémique est un mélange équimolaire des deux énantiomères (énantiomères obtenus en proportions équivalentes), obtenus lors de la synthèse de la molécule chirale.

Exercice n°34

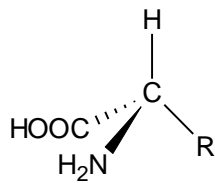
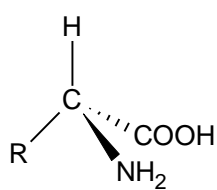
a.



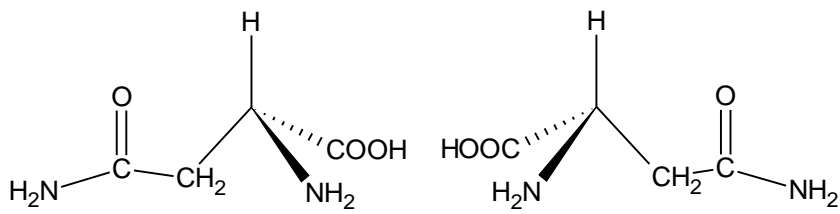
b.



ou bien :

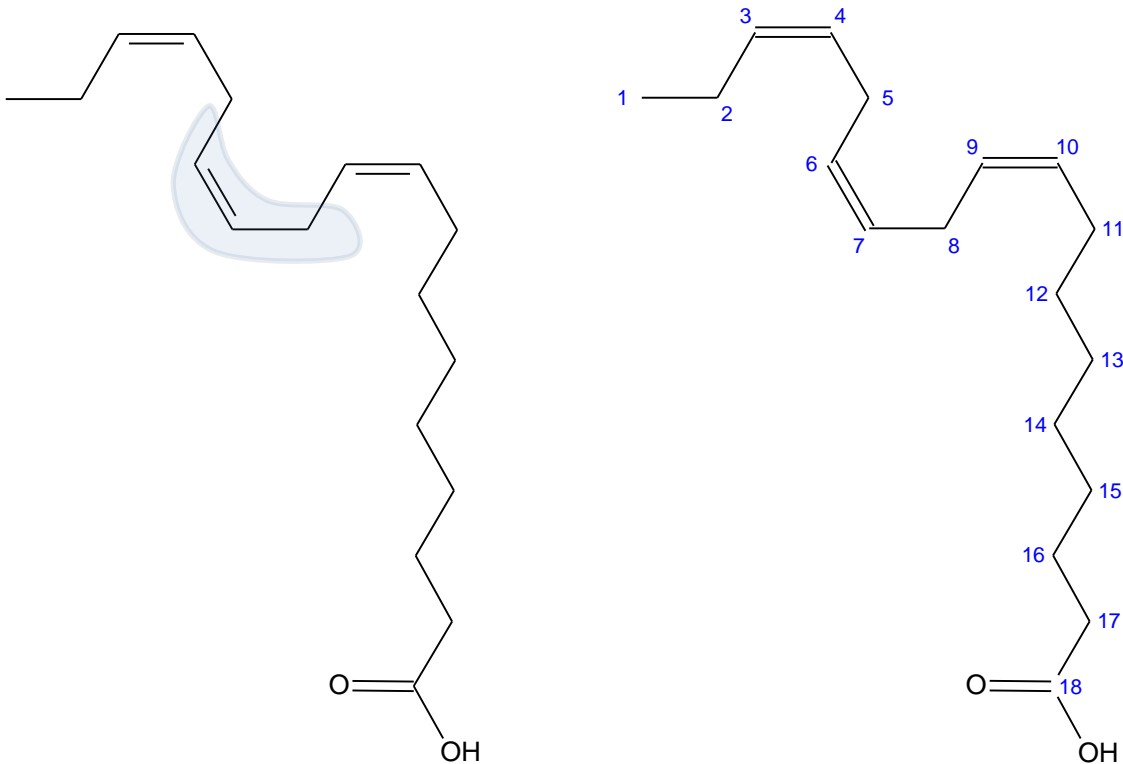


ou encore :



Exercice n°35

a.



b. La numérotation de chaîne selon les biologistes est la suivante (attention : ordre inverse des chimistes qui numérotent la chaîne à partir du carbone portant la fonction) :

Les doubles liaisons interviennent bien sur les carbones 3, 6 et 9.

c. On peut appeler l'acide dessiner : $\omega 3(Z) - \omega 6(Z) - \omega 9(Z)$

Il existe également :

$\omega 3(E) - \omega 6(Z) - \omega 9(Z)$

$\omega 3(Z) - \omega 6(E) - \omega 9(Z)$

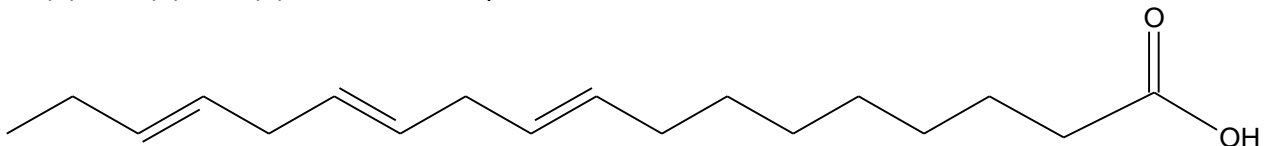
$\omega 3(Z) - \omega 6(Z) - \omega 9(E)$

$\omega 3(E) - \omega 6(E) - \omega 9(Z)$

$\omega 3(E) - \omega 6(Z) - \omega 9(E)$

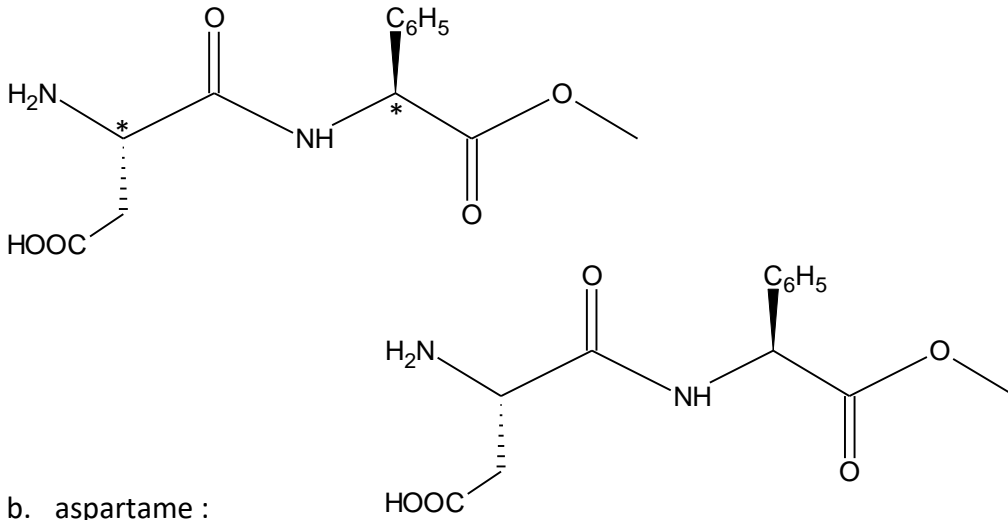
$\omega 3(Z) - \omega 6(E) - \omega 9(E)$

$\omega 3(E) - \omega 6(E) - \omega 9(E)$ dont voici la représentation :

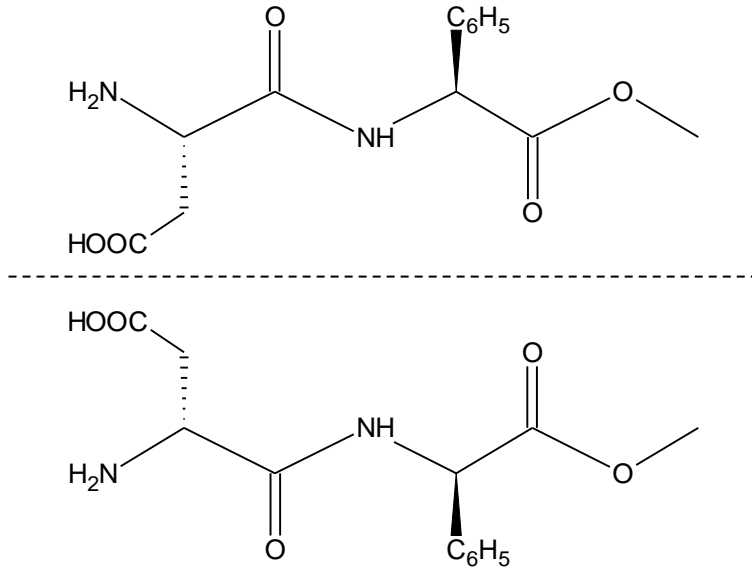


Exercice n°36

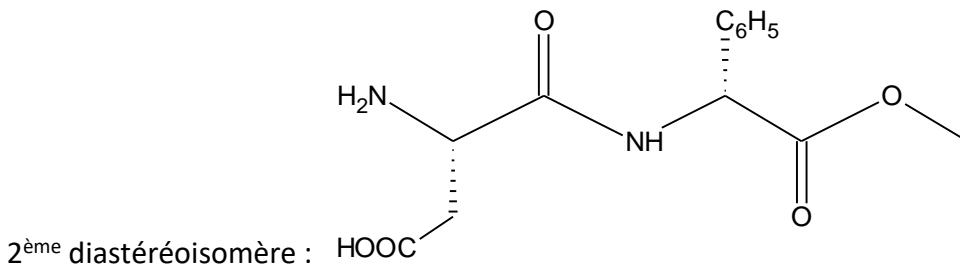
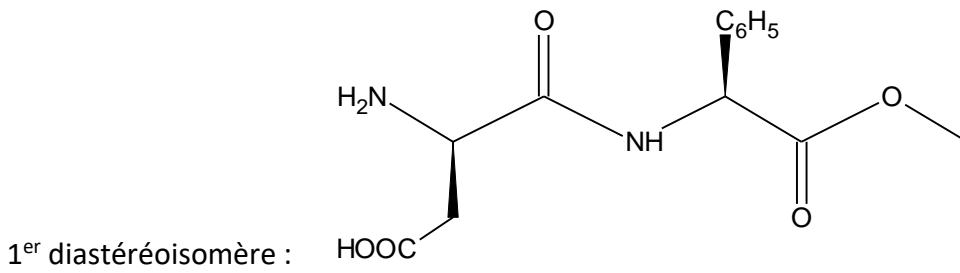
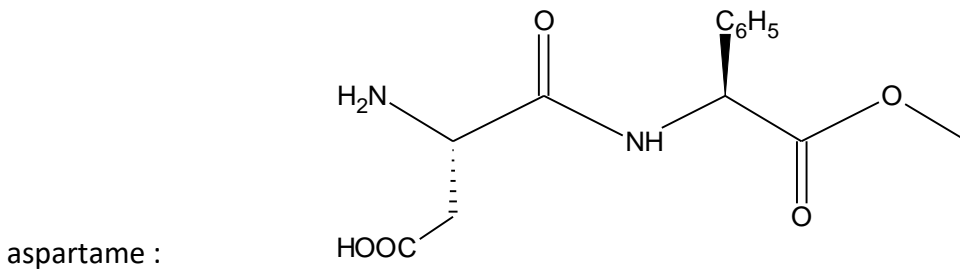
a.



b. aspartame :



c.



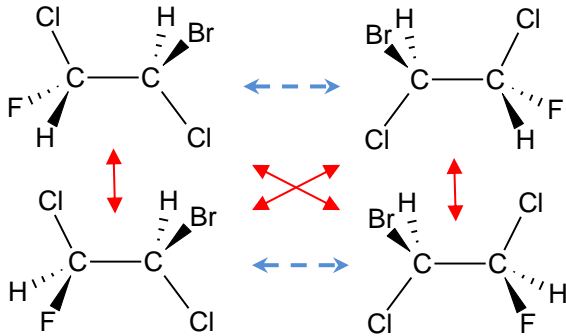
d. Les récepteurs du goût sucré sont stéréospécifiques.

Exercice

Énoncé. La molécule de 2-bromo-1,2-dichloro-1-fluoroéthane $\text{FCICH}-\text{CHBrCl}$ existe sous forme de quatre stéréoisomères de configuration chirale, alors que la molécule de 1,2-dibromo-1,2-dichloroéthane $\text{BrClCH}-\text{CHBrCl}$ n'existe que sous forme de trois stéréoisomères de configuration, dont un est achiral et deux sont chiraux.

→ En s'appuyant sur des représentations de Cram, expliquer cette différence.

4 stéréoisomères du 2-bromo-1,2-dichloro-1-fluoroéthane :



Aucune de ces molécules n'est superposable à une autre.

Les molécules reliées par une flèche



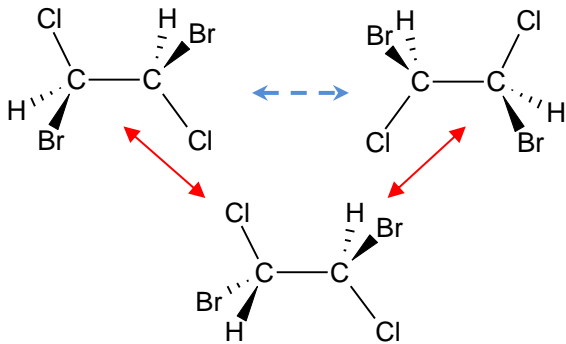
sont énantiomères

Les molécules reliées par une flèche

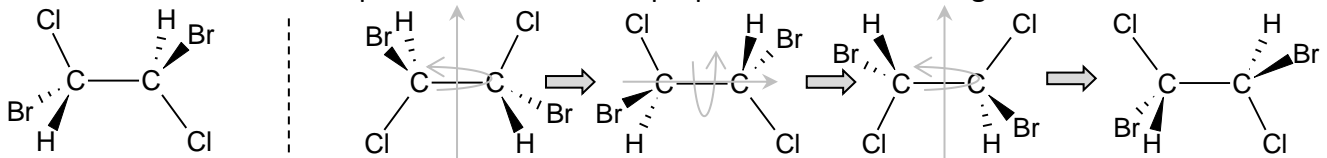


sont diastéréoisomères

3 isomères du 1,2-dibromo-1,2-dichloroéthane :



La dernière molécule n'est pas chirale : elle est superposable avec son image dans un miroir :



Exercice chimie de la vision :

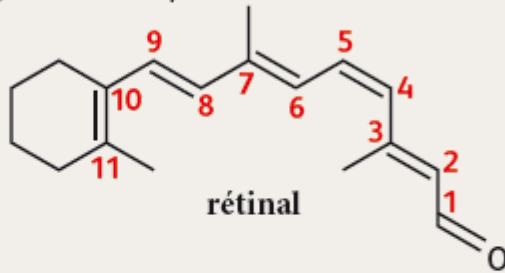
Le mécanisme de la vision fait intervenir deux types de photorécepteurs: les cônes et les bâtonnets. Ces cellules tapissent la rétine. Les bâtonnets sont sensibles à la luminosité; un signal nerveux y est émis sous l'effet d'un signal lumineux.

Les bâtonnets contiennent de la rhodopsine, assemblage d'une protéine, l'opsine, et d'une molécule, le rétinol, emboîté dans l'opsine.

À l'obscurité, le rétinol est nommé « rétinol Z » à cause de la liaison entre les atomes de carbone 4 et 5.

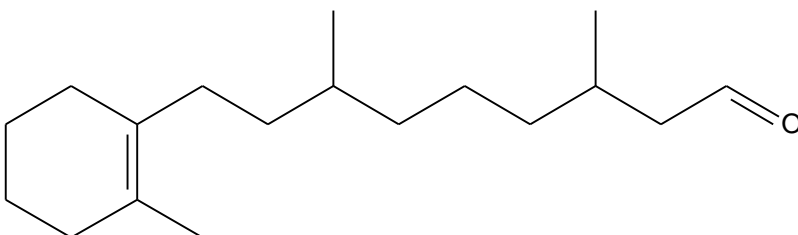
Il est lié par l'atome de carbone 1 à l'extrémité d'un acide α -aminé de l'opsine, et sa forme s'ajuste à celle de l'opsine. Sous l'effet de la lumière, les doubles liaisons C=C du rétinol se déplacent. La liaison entre les atomes de carbone 4 et 5 devient alors momentanément une liaison simple. Le rétinol peut s'isomériser en rétinol « tout E », dont la forme n'est plus adaptée à celle de l'opsine; il s'en détache donc. Cette isomérisation s'accompagne de la création d'un influx nerveux.

Le rétinol tout E est ensuite transformé en rétinol, puis en rétinol Z, qui peut de nouveau se combiner à la molécule d'opsine: la rhodopsine est régénérée en quelques millisecondes.



- a. Représenter la molécule de rétinol « tout E » en considérant que seule la double liaison C_4-C_5 subit une modification de configuration.
- b. Quelle est la relation de stéréochimie entre le rétinol Z et le rétinol « tout E » ?
- c. Le passage d'une forme à l'autre nécessite-t-il la rupture d'une liaison? Si oui, quelle est l'origine de l'énergie nécessaire à cette rupture ?
- d. À votre avis, que se passerait-il si le rétinol « tout E » ne reformait pas le rétinol Z ?

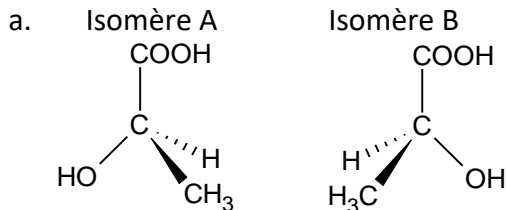
a.



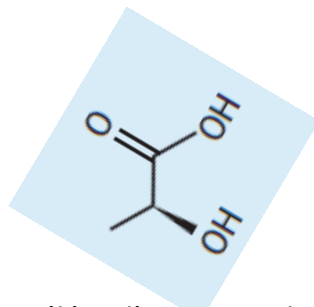
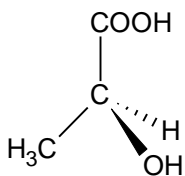
- b. La relation entre le rétinol Z et le rétinol « tout E » est une isomérisation de configuration : ce sont des diastéréoisomères. On peut parler de diastéréoisomérisation Z/E.

- c. Le passage de la forme Z à la forme « tout E » nécessite une rupture de liaisons ; cette énergie est apportée par un photon ($E = h \cdot \nu$)
- d. Si « tout E » ne revenait pas en rétinol Z, il ne pourrait plus se relier à l'opsine et celle-ci ne serait plus sensible à la lumière.
Ce retour prend néanmoins un certain temps qui est comptabilisé dans le temps désigné comme « persistance rétinienne », de l'ordre de $1/10^6$ de seconde.

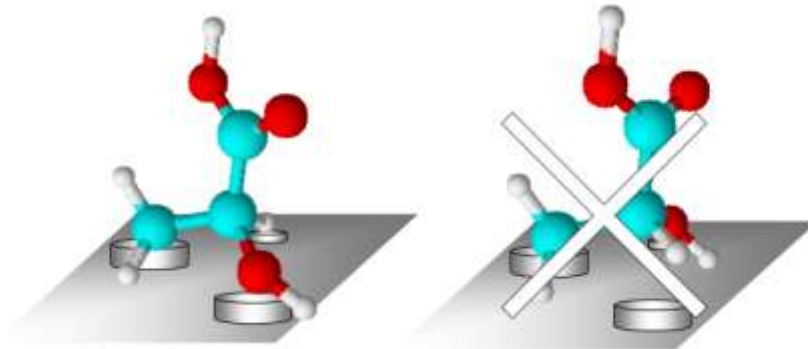
Exercice n°38



- b. Il s'agira de l'isomère B :



- c. Le catalyseur (LDH) utilisé pour accélérer l'oxydation des molécules est une enzyme sur laquelle doit se fixer la molécule. Le site sur lequel se fixe la molécule est stéréospécifique et ne fixe qu'une des deux molécules : l'énantiomère B.

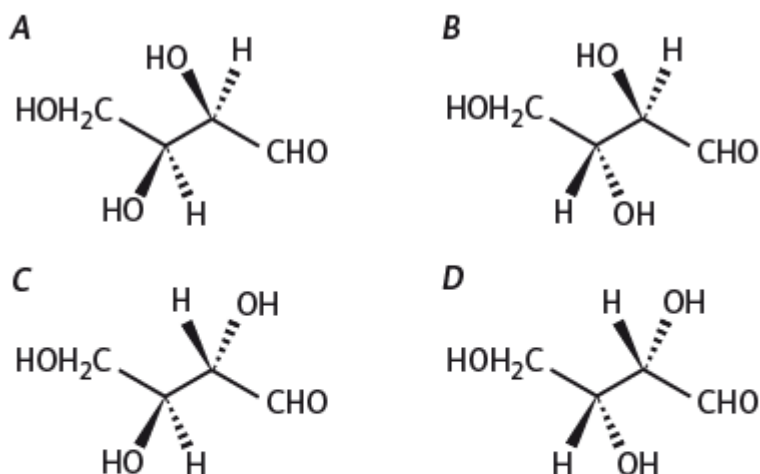


- d. La main humaine est un objet chiral puisqu'elle n'est pas identique à son image dans un miroir ! Les deux énantiomères sont la main gauche et la main droite.
- Si une main interagit avec un objet achiral comme une balle sphérique, l'interaction est identique entre la main gauche et la balle ou entre 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.

Exercice stéréochimie des glucides légers :

Les aldotétraoses sont des glucides légers constitués d'une chaîne carbonée de quatre atomes de carbone. Ce sont des intermédiaires lors de la photosynthèse du glucose.

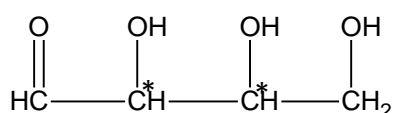
Les aldotétraoses existent sous forme de quatre stéréoisomères de configuration, notés *A*, *B*, *C* et *D*, dont les représentations de Cram sont données ci-après.



- Écrire la formule semi-développée de ce tétrose.
- Entourer et nommer les groupes caractéristiques. Justifier le préfixe « aldo- » des aldotétraoses.
- Identifier les deux atomes de carbone asymétriques.
- Vérifier que le stéréoisomère *D* peut être vu comme l'image dans un miroir du stéréoisomère *A*, en expliquant où placer le miroir plan. Quel type de stéréoisomérisation les relie ?
- Quelle est la différence entre *A* et *B* ? Peuvent-ils être vus comme des images l'un de l'autre dans un miroir plan ?
- Quelle est la nature de l'isomérisation qui relie *A* à *B* ?
- Réaliser le dessin de *B'* à partir de *B* par rotation de 180° autour de la liaison carbone-carbone du milieu de la molécule. Recopier et compléter le tableau des différents types de stéréoisomérisation proposé ci-dessous, en plaçant les différents isomères *A*, *B*, *D* et *B'*.

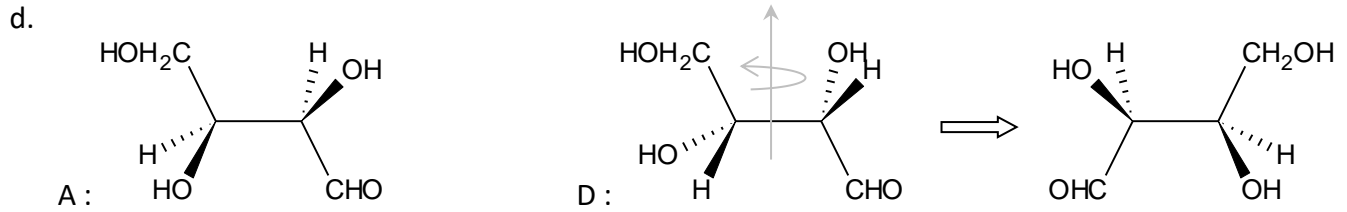
Type de stéréoisomérisation	Stéréoisomères
stéréoisomères de configuration	
énantiomères	
diastéréoisomères	
stéréoisomères de conformation	

a.



- Il y a 3 groupes hydroxyles (fonction alcool) et un groupe carbonyle (fonction aldéhyde) aldol est une contraction entre **aldéhyde** et **alcool**.

c. Les deux carbones du milieu de la chaîne sont asymétriques.

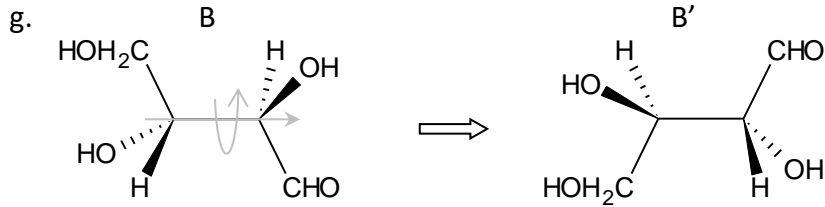


D est bien l'image de A dans un miroir.

e. A et B ne se superposent : il y a une inversion des substituants H et OH sur 1 des carbones.

Ils ne sont pas énantiomères (pas image l'un de l'autre dans un miroir)

f. A et B sont des diastéréoisomères.



Type de stéréoisomérisation	Stéréoisomère
Stéréoisomères de configuration	A B C D
énantiomères	C et B ; A et D
diastéréoisomères	A et B ; A et C
Stéréoisomères de conformation	B et B'