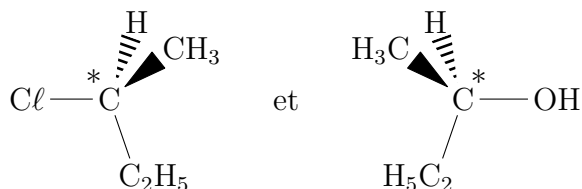


Correction des exercices du chapitre 17 (fin)

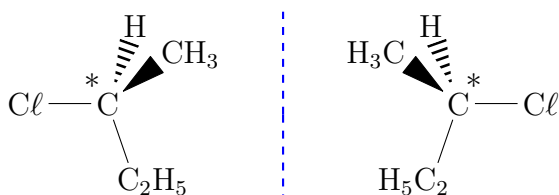
17.8 N° 28 p. 300 – Inversion de Walden

- a. Les deux molécules en question comportent chacune un atome de carbone asymétrique, noté C*, carbone portant quatre substituants différents :

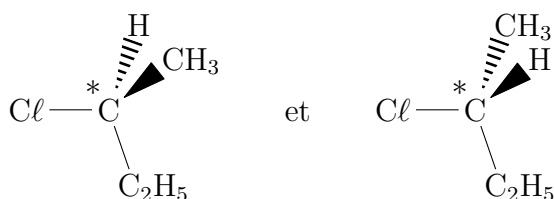


- b. Le 2-chlorobutane est bien chiral, puisqu'il porte un atome de carbone asymétrique. Autrement dit, la molécule de 2-chlorobutane possède un stéréoisomère, les deux molécules étant des énantiomères.

- c. Représentons le couple d'énantiomères en question :

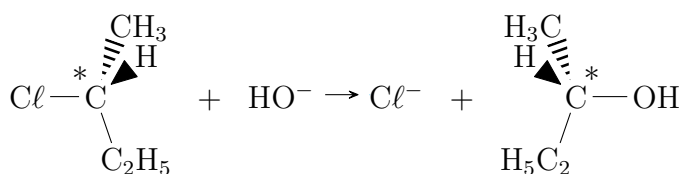


À gauche on a l'énantiomère dessiné dans l'énoncé, et à droite on a son image dans un miroir. On tourne cette molécule de 180° par rapport à un axe vertical pour la comparer plus facilement à son énantiomère :



Il s'agit bien de deux molécules différentes, elles sont non superposables entre elles et l'on ne peut passer de l'une à l'autre qu'en cassant des liaisons. Comme représenté ici, il faudrait échanger le groupe méthyle CH₃ avec l'hydrogène H.

On peut alors écrire la même réaction, avec une attaque des ions hydroxyde à l'opposé du chlore :



Le butan-1-ol obtenu est chiral, c'est l'énantio-

mère de celui obtenu avec la réaction écrite dans l'énoncé.

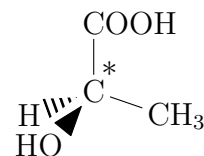
- d. On obtient, à partir d'un réactif dans une configuration particulière, un produit lui-même dans une configuration particulière. La réaction est bien stéréospécifique.

17.9 N° 31 p. 301 – Catalyse enzymatique

- a. La représentation proposée au doc. 1 ne permet pas de distinguer facilement les liaisons simples des liaisons doubles. Listons les groupes accrochés sur le carbone, dans le sens des aiguilles d'une montre, sur le stéréoisomère A :

- en haut, un groupe carboxyle —COOH ;
- à droite, un groupe méthyle —CH₃ ;
- à gauche, un groupe hydroxyle —OH ;
- vers l'arrière, un hydrogène partiellement caché.

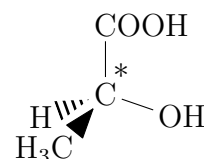
Le carbone en question porte quatre substituants différents : il s'agit d'un carbone asymétrique C*. La molécule A est chirale, une représentation de Cram possible est :



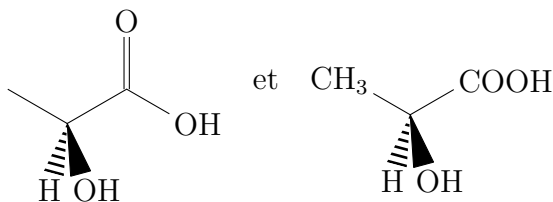
Pour le stéréoisomère B, dans le sens des aiguilles d'une montre :

- en haut, un groupe carboxyle —COOH ;
- à droite, un groupe hydroxyle —OH ;
- à gauche, un groupe méthyle —CH₃ ;
- vers l'arrière, un hydrogène (caché).

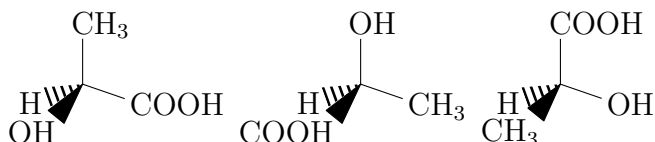
La molécule B est chirale, une représentation de Cram possible est :



- b. Voici les représentations topologiques et de Cram du stéréoisomère oxydé lors de la catalase enzymatique :



On tourne la molécule dans le sens des aiguilles d'une montre, pour que le groupe méthyle soit à la verticale, tout en gardant l'hydrogène vers l'arrière; on continue de tourner la molécule autour de cette liaison C-H, par incrément de 109° dans le sens des aiguilles d'une montre, pour voir si la molécule correspond à l'une des deux précédentes :



À droite, on « reconnaît » le stéréoisomère B.

- c. Comme indiqué au doc. 2, lorsque l'acide lactique réagit avec des réactifs non chiraux, la réaction ne dépend pas de la configuration de la molécule. La réaction n'est pas stéréospécifique.

Inversement, en présence de l'enzyme LDH, la réaction n'est catalysée que pour l'un des deux énantiomères. L'enzyme est stéréospécifique. Ceci s'explique comme une concordance entre une clef et une serrure : la molécule A n'a pas la « bonne forme » pour réagir avec l'enzyme.

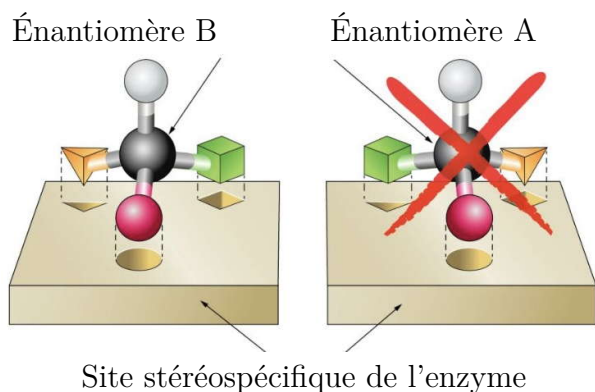


Schéma : d'après Nathan Physique-Chimie TS 2012.

- d. La main est chirale, main gauche et main droite sont deux énantiomères, images l'une de l'autre dans un miroir.

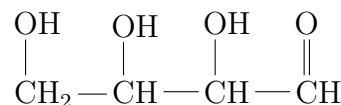
Si l'on manipule un objet achiral, comme une balle de tennis, peu importe que ce soit de sa main droite ou de sa main gauche (l'habileté supérieure d'une main sur l'autre est une pure habitude, qui peut être modifiée facilement par l'entraînement).

En revanche, pour se serrer la main, si votre interlocuteur vous tend sa main droite, il faut vous-même tendre votre main droite, afin de ne pas donner une impression étrange. La poignée de main est un

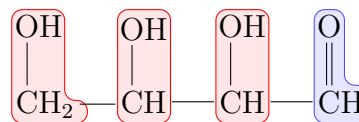
échange stéréospécifique. Avec les gestes barrières, vous pouvez aussi vous limiter à une petite courbette à la façon chinoise, de loin, et tousser dans votre coude.

17.10 N° 33 p. 302 – Les aldotétrose

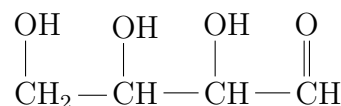
- a. Formule semi-développée de la tétrose :



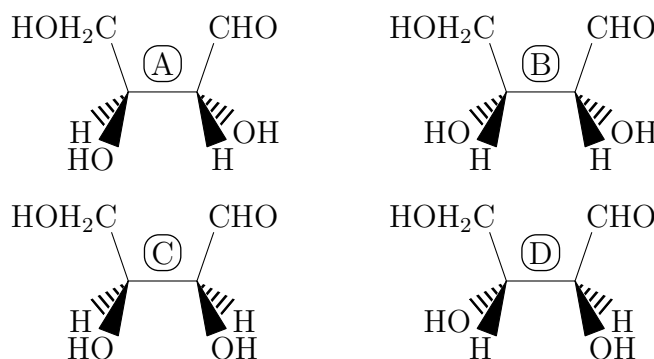
- b. On a trois groupes hydroxyles (un trialcool) et un groupe carbonyle (un aldéhyde) :



- c. Les atomes de carbone asymétrique C* portent des quatre substituants différents :



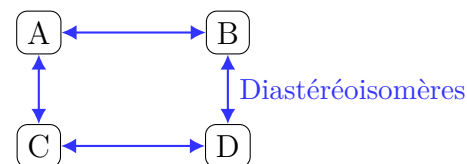
- d. Tout d'abord, il est plus simple de représenter les quatre molécules dans leur conformation éclipsée, la moins stable, plutôt que dans leur conformation décalée, la plus stable; simple affaire de préférence personnelle me direz-vous, mais cela facilite la comparaison visuelle des molécules.



Une fois ceci réalisé, on peut aisément comparer les configurations des carbones asymétriques n° 2 et n° 3, en observant la position des groupes hydrogène et hydroxyle. Par exemple, on constate un carbone :

n° 2 identique entre (A) et (C), et entre (B) et (D);
n° 3 identique entre (A) et (B), et entre (C) et (D).

On a ainsi trouvé les couples de diastéréoisomères :

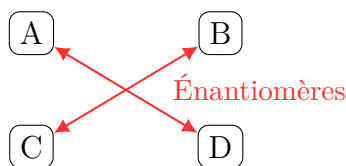


On constate une différence de configuration entre les carbones :

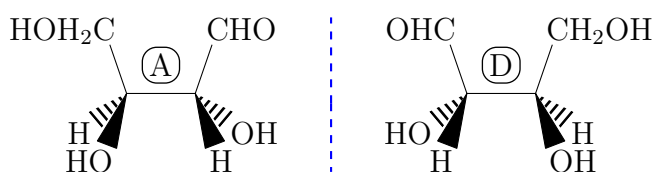
n° 2 et n° 3 pour (A) et (D);

n° 2 et n° 3 pour (B) et (C).

On a ainsi trouvé les couples d'énantiomères :



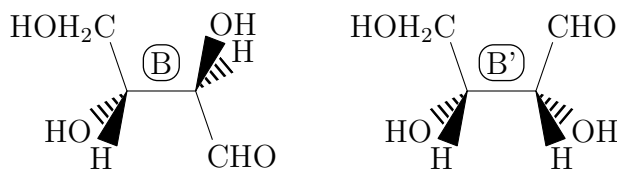
Pour bien visualiser que (A) et (D) sont stéréoisomères, il faut tourner (D) de 180° autour d'un axe vertical. On constate alors qu'il faut placer le miroir verticalement entre les deux molécules, car elles sont images l'une de l'autre par ce miroir :



e. A et B ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.

f. Diastéréoisomérisation, tel que vu précédemment.

g. Schéma (B) et (B') demandé, en respectant cette fois la conformation décalée pour (B) :



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

Utilisez le bon vocabulaire !

