Année 2009-2010	CO1_Les molécules organiques
1_S	
ACTIVITES	

I. INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE

Activité documentaire 1 : Courte histoire de la chimie organique

Origines : force vitale

A partir du XVII^e siècle, on a commencé à faire la distinction entre la « chimie minérale », qui ne fait appel qu'à la matière inerte et la chimie organique qui puise ses sources dans le règne animal et végétal.

Cette distinction était justifiée par le dogme de la « force vitale » (théorie du vitalisme), seule cause mystérieuse censée être alors capable d'édifier in vivo des composés comme l'« alcool vini » (l'éthanol) ou l'acide acétique.

Les premières synthèses

Au XIX^e siècle, Marcelin Berthelot, s'appuyant sur quelques « synthèses », à partir de matières extraites du monde inerte, de substances considérées jusqu'alors comme spécifiquement organiques : alcool, méthane, méthanol, benzène, urée, etc., émit l'hypothèse que toute substance organique pouvait être synthétisée in vitro à partir d'éléments minéraux ; l'avenir devait parfaitement justifier cette hypothèse. Ses travaux portèrent un coup fatal au vitalisme.

Expérience de Miller

Plus proche de nous, dans les années 1950, Stanley Miller vérifia obtint quatre acides aminés protéiques en soumettant un mélange gazeux de méthane, d'hydrogène, d'ammoniac et d'eau (atmosphère primordiale) à des décharges électriques (éclairs). Il identifia également l'acide cyanhydrique et le formaldéhyde qui permettent d'accéder à de nombreuses briques du vivant dans des conditions simples. Par cette expérience remarquable, il démontrait la continuité entre la chimie organique du carbone et les briques du vivant.

Importance de la chimie organique

On connaît aujourd'hui des millions de molécules organiques.

Pratiquement tous les produits non naturels imaginés par les chimistes pour vérifier des lois fondamentales ont pu être synthétisés. Il en va de même pour les représentants les plus importants de toutes les classes de produits naturels : terpènes, stéroïdes, lipides, sucres et des antibiotiques. Même la synthèse de composés à structure extrêmement complexe, comme la vitamine B12, a été réalisée et la synthèse des peptides devient une routine. Dans de nombreux cas, les produits ainsi fabriqués ont supplanté les produits extraits des substances naturelles.

Questions

1. Décrire l'hypothèse relative à la « force vitale ».
2. Comment Marcellin Berthelot permit-il de remettre en cause la « force vitale » ?
- 3*. Quelles perspectives nouvelles ouvrent l'expérience de Miller pour expliquer les origine de la vie sur Terre ?

II. LE CARBONE, ELEMENT DE BASE DE LA CHIMIE ORGANIQUE

Activité 2 : Utilisation du modèle moléculaire

Construire la molécule d'éthane (C₂H₆) puis l'éthène (C₂H₄) et l'éthyne (C₂H₂)

III. LE SQUELETTE CARBONE D'UNE MOLECULE

Activité documentaire 3: nutrition et graisses

Les acides gras sont des molécules essentielles au bon fonctionnement de l'organisme ; du cerveau notamment. En matière de nutrition ce n'est pas tant la quantité d'acides gras ingérée qui est importante mais leur qualité.

On classe ainsi les acides gras dans les catégories ci dessous :

- **Les graisses saturées.** Elles sont particulièrement néfastes. Elles dérèglent la façon dont les plaquettes s'agrègent dans le sang et encouragent les risques d'obstruction des artères. Elles font monter le mauvais cholestérol. On trouve ces graisses dans le beurre, la charcuterie (graisses animales)... Tout cela doit donc être consommé avec modération.
- **Les graisses mono-insaturées.** Elles sont aujourd'hui les plus recommandées parce qu'elles font baisser le mauvais cholestérol et qu'elles sont utiles. On les trouve dans l'huile d'olive, l'huile de colza, de tournesol, les poissons gras.
- **Les graisses polyinsaturées.** Elles font certes baisser le cholestérol mais également le bon cholestérol.

L'huile d'olive, comme toutes les huiles naturelles, est un mélange complexes d'acides gras . En moyenne on peut dire que sa composition est telle que ci-dessous :

Acide oléique	Acide palmitique	Acide linoléique
70 %	10 %	8 %

Et 12% autres acides gras.

1. Donner les formules brutes des 3 acides gras constituants principaux de l'huile d'olive.
2. Indiquer dans quelles catégories on peut les classer.

Les fast food utilisent principalement l'huile de palme pour frire les constituants de leurs repas .

3. En vous servant d'internet , déterminer la composition moyenne de cette huile.
4. Commenter les conséquences de cette utilisation avec les arguments dont vous disposez.
5. Proposer deux raisons permettant de justifier cependant l'utilisation de cette huile par les fast food.

fast food.

(En complément lire Science et Vie : N° 1077 , juin 2007)

IV. LES HYDROCARBURES

Activité 4: Représenter la molécule de cyclohexane avec le modèle moléculaire.

Activité documentaire 5: Lire le texte (SVie) « Quelle est la composition de l'essence ? » (annexes 6) et répondre aux questions suivantes :

- 1 : L'essence est elle un corps pur ?
- 2 : Quels sont les produits principaux de la combustion des hydrocarbures ?
- 3 : Donner les formules brute et semi-développée des deux principaux alcanes présents dans l'essence .
- 4 : Que signifie « 95 » dans l'appellation « sans plomb 95 »
- 5 : Pourquoi utilisait-on du plomb dans l'essence ?
- 6 : Par quoi est -il remplacé aujourd'hui ?

Activité 6 : Représentations de molécules d'hydrocarbures

Les données pour effectuer cette activité se trouvent dans le fichier

2009_C01_Les.molécules.organiques.ppt situé dans le répertoire indiqué par le professeur.

A partir des données se trouvant sur la deuxième diapositive,

1. remplir le tableau donné en annexes 1.

2. Compléter le tableau ci dessous :

Qualificatifs	Linéaires	Ramifiées	Cycliques	Saturées	Insaturées
N° des molécules					

Les molécules 9, 10, 11 sont des isomères de formule brute identique (.....) :

3. Rechercher un autre isomère de même formule.
4. Rechercher d'autres isomères du pent-1-ène.

V. FAMILLES .GROUPES CARACTÉRISTIQUES

Activité 7 : Représentations de molécules organiques possédant des groupes caractéristiques

Les données pour effectuer cette activité se trouvent dans le fichier

2009_C01_Les.molécules.organiques.ppt situé dans le répertoire indiqué par le professeur.

Le code des couleurs pour les atomes représentés est :

Gris foncé	Blanc	Rouge	Bleu	Vert
C	H	O	N	Cl
carbone	hydrogène	oxygène	azote	chlore

Remplir le tableau donné en Annexes 2.

Activité 8 : Création de molécules organiques et visualisation en 3D

Pour créer les molécules, on utilise le logiciel ChemsSketch

✓ Exécuter le logiciel ChemsSketch.

Création de la molécule de pentane.

- ✓ Utiliser l'écriture topologique pour représenter la molécule de pentane à l'aide du bouton 2.
- ✓ Appuyer sur le bouton 3 pour faire apparaître les atomes d'hydrogènes.
- ✓ Appuyer sur le bouton 4 pour envoyer la molécule dans le logiciel de modélisation (Cf. Annexes 3).

Création de la molécule de pentan-2-ol.

- ✓ Recommencer les 2 étapes de création de la molécule de pentane.
- ✓ Sélectionner dans la colonne de gauche l'élément oxygène.
Appuyer sur le bouton 1 et créer une liaison sur C₂.
- ✓ Visualiser la molécule
- ✓ **Appeler le professeur pour validation.**

Création de la molécule de caféine

- ✓ Utiliser le logiciel afin de créer la molécule de caféine.
- ✓ On construira d'abord le squelette en faisant comme si tous ses atomes étaient des atomes de carbone, puis on substituera les atomes d'azote puis on introduira les groupements carbonyle.
- ✓ Ne pas oublier après le tracé de normaliser la construction à l'aide de « Clean Structure » (Bouton 5).
- ✓ **Appeler le professeur pour validation.**

Activité 9 : A propos du menthol de synthèse

- ✓ Lire les textes annexes 4.a et 4.b
- ✓ Combien d'étapes principales comporte la synthèse industrielle du menthol ?
- ✓ Ecrire les équations bilan correspondantes.
- ✓ Indiquer les étapes où les produits et les réactifs sont isomères ; distinguer les stéréoisoméries de ceux de constitution.
- ✓ Créer les 7 molécules dans ChemsSketch (2D) et imprimer la page.
- ✓ Préparer les molécules de (R)-citronellal et de menthol pour la visualisation 3D.
- ✓ **Appeler le professeur pour validation.**

Activité 10: Chimie et Biologie

L'**acide désoxyribonucléique** ou **ADN** est une molécule, retrouvée dans toutes les cellules vivantes, qui renferme l'ensemble des informations nécessaires au développement et au fonctionnement d'un organisme en contrôlant la synthèse des protéines.

Une **protéine** est une macromolécule biologique composée par une ou plusieurs chaîne(s) d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques. En général, on parle de protéine lorsque la chaîne contient plus de 100 acides aminés. Dans le cas contraire, on parle de peptides et de polypeptides, mais plus souvent simplement de « petite protéine ».

L'ordre dans lequel les acides aminés s'enchaînent est codé par le génome et constitue la structure primaire de la protéine. La protéine se replie sur elle-même pour former des structures secondaires. Puis, les différentes structures secondaires sont agencées les unes par rapport aux autres pour former la structure tertiaire. Les forces qui gouvernent ce repliement sont les forces physiques classiques. Dans le cas des protéines formées par l'agencement de plusieurs chaînes, la structure quaternaire décrit l'orientation relative des sous-unités les unes par rapport aux autres. Le repliement des protéines fait l'objet de recherches intenses dans le domaine de la biologie structurale, alliant les techniques de la biophysique moléculaire et de la biologie cellulaire principalement. Le code qui permet de déduire la structure tertiaire à partir de la structure primaire reste à découvrir, s'il existe.

Il existe plus de 100 **acides α -aminés** présents dans la nature, certains ont été découverts sur des météorites, notamment les chondrites carbonées. 20 acides aminés sont représentés dans le code génétique animal. (Annexes :

Questions :

1. Justifier l'appellation « acides aminés ».
2. Déterminer l'acide aminé dont la masse molaire est la plus petite. La calculer.
3. Citer deux acides aminés ayant des hétéroatomes autres que l'oxygène et l'azote.

VI. PROPRIETES PHYSIQUES DES MOLECULES ORGANIQUES

Activité 11 : Évolution de la température d'ébullition en fonction de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique.

On exploite le tableau de données de l'annexes 7 et on trace des courbes à l'aide d'un tableur (Excel); utiliser si nécessaire la fiche méthode N°4 « Utiliser un tableur » du livre p 253.

Influence de la longueur de la chaîne

Réaliser sur le même graphe, les représentations graphiques de $\theta_{eb} = f(n)$, et $\theta_{fus} = g(n)$, pour les alcanes où n est le nombre d'atomes de carbones de la chaîne linéaire des alcanes.

*Imprimer ce graphe.

*Quelle est l'influence de la longueur de la chaîne sur les températures d'ébullition et de fusion ?

*Évaluer la température d'ébullition de l'octane.

Influence des groupes caractéristiques

Réaliser sur un autre graphe, les 3 courbes représentant l'évolution des températures d'ébullition des alcanes, des dérivés 1-chloro et des alcools primaires (1-ol), toujours en fonction de n. imprimer ce graphe.

*Quelle est l'influence du groupe caractéristique sur les températures d'ébullition à longueur de chaîne égale ?

*Quelle est l'influence de la longueur de chaîne sur les températures d'ébullition des dérivés chlorés, des alcools proposés ?

*Évaluer les températures d'ébullition des dérivés chlorés et alcooliques de l'octane.

: *****FIN*****

Annexes 1 : Représentation de molécules d'hydrocarbures

N°	Formule brute	Formule semi-développée	Formule topologique	Nom
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				

Annexes 2: Groupes caractéristiques

N°	Formule brute	Groupe caractéristique	Famille	Formule semi-développée	Formule topologique	Nom
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						

Annexes 3 :

Compléments 1 : Visualisation avec Show3D (Visionneuse 3D de Chems sketch)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----

- Les icônes 2 à 8 sélectionnent le type de modèle choisi. Le modèle de l'icône 4 est recommandé. On peut augmenter ou réduire la taille des atomes sans changer la taille de la molécule avec les icônes 9 et 10.
- L'icône 11 permet de mesurer la distance entre deux atomes (cliquer successivement sur les deux atomes et lire la réponse dans la barre inférieure. Attention, les longueurs sont données en angstrœm. ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).
- L'icône 12 permet de mesurer l'angle formé par trois atomes : cliquer successivement sur les trois atomes.
 - L'icône 16 produit une rotation automatique. Sans cette option, on peut toujours faire tourner la molécule avec la souris.

Bleu clair	Blanc	Rouge	Bleu foncé	Vert
C	H	O	N	Cl
carbone	hydrogène	oxygène	azote	chlore

Compléments 2 : Logiciel de visualisation de molécules biochimiques : RASTOP

Il existe d'autres applications permettant de visualiser des molécules. Rastop en est un. Il est spécialisé dans la visualisation de molécules étudiées en Biochimie..

- ✓ Lancer le programme se trouvant dans le dossier RASTOP.
- ✓ Visualiser les molécules se trouvant dans le dossier « molecules.pbd » notamment la myoglobine et ADN-VIH.

Pourquoi la menthe procure-t-elle une sensation de froid ?

Question de *Philippe Van Asten, Meise (Belgique)*

C'est à cause du menthol, un composé organique que contiennent les 7 800 espèces différentes de menthe. Constitué de dix atomes de carbone, vingt d'hydrogène et un d'oxygène, cet hydrocarbure de la même famille chimique que le camphre fait le succès incontesté des friandises mentholées et des baumes rafraîchissants, dentifrices et autres déodorants. Extrait de l'huile de menthe japonaise jusqu'au début du XX^e siècle, le menthol est aujourd'hui obtenu par synthèse chimique à raison de plus de 10 000 tonnes par an.

Mais concernant cette sensation de froid procurée par la menthe, ce n'est qu'en 2002 que David Julius, neurobiologiste à l'université de Californie à San Francisco, en a découvert le mécanisme. Tout vient du fait que, sur notre langue et sur notre peau, nous possédons des cellules nerveuses plus sensibles à la température que les autres, les thermorécepteurs. Certains sont sensibles au chaud, d'autres au froid et d'autres encore aux deux. Or, David Julius a découvert que les neurones sensibles au froid étaient dotés d'un récepteur, qu'il a baptisé TRPM8. En étudiant ce récepteur *in vitro*, il s'est

aperçu qu'une molécule de menthol agissait aussi sur ce récepteur, engendrant un influx nerveux qui progresse le long des neurones jusqu'au centre de la perception dans le cerveau. Le récepteur TRPM8 convertit ainsi le stimulus thermique ou chimique en signal électrique. En réalité, le menthol ne rafraîchit pas vraiment. Lorsque nous mâchons un bonbon à la menthe, la température dans la bouche ne diminue pas.

LE MENTHOL DUPE LE CERVEAU

Mais en activant le récepteur TRPM8, le menthol dupe notre cerveau et lui donne l'impression d'un rafraîchissement. Après cette démonstration *in vitro*, David Julius a montré au printemps dernier que le récepteur TRPM8 était également responsable de la "vraie" sensation de froid *in vivo* chez les mammifères. Pour ce faire, il a éliminé du génome de plusieurs souris le gène responsable de la synthèse des récepteurs au menthol. Ces souris ont alors pu marcher sur un lit de glaçons, ce à quoi des rongeurs normalement constitués refusent catégoriquement de se soumettre !

David Julius avait déjà démontré il y a quelques années que la capsaïcine, la molécule présente dans le piment et responsable, elle, de la sensation de brûlure que nous procure un plat épicé, agissait par un mécanisme similaire. C.H.

138 SCIENCE & VIE > OCTOBRE > 2007

Annexe 4.b : Synthèse du Menthol (Wikipédia)

Comme beaucoup de produits naturels employés couramment, la demande de **menthol** excède considérablement l'approvisionnement des sources naturelles.

Le **menthol** est fabriqué comme énantiomère simple par Takasago International Cie sur une échelle de 400 000 tonnes par an.

Le processus implique une synthèse asymétrique développée par une équipe menée par Ryoji

Noyori :

Structure des 20 acides aminés standards représentés dans le code génétique

L-Alanine (Ala / A)	L-Arginine (Arg / R)	L-Asparagine (Asn / N)	Acide L-aspartique (Asp / D)
L-Cystéine (Cys / C)	Acide L-glutamique (Glu / E)	L-Glutamine (Gln / Q)	Glycine (Gly / G)
L-Histidine (His / H)	L-Isoleucine (Ile / I)	L-Leucine (Leu / L)	L-Lysine (Lys / K)
L-Méthionine (Met / M)	L-Phénylalanine (Phe / F)	L-Proline (Pro / P)	L-Sérine (Ser / S)
L-Thréonine (Thr / T)	L-Tryptophane (Trp / W)	L-Tyrosine (Tyr / Y)	L-Valine (Val / V)

Annexes 5 : Acides aminés

Quelle est la composition exacte de l'essence ?

Question de Réséda Planche, La Garde (83)

Réponse

Il n'existe pas de composition unique de l'essence. Elle est un mélange de plus de deux cents hydrocarbures obtenus dans des raffineries à partir du pétrole, ainsi que d'additifs lui donnant certaines propriétés en fonction des critères de qualité recherchés. Des hydrocarbures ? Il s'agit de substances composées d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la combustion dégage du gaz carbonique et de l'eau. Ainsi,

dans l'essence, on trouve, entre autres, jusqu'à 18% d'hydrocarbures insaturés que l'on appelle des alcènes, et entre 20% et 30% d'hydrocarbures de la famille des alcanes dits "saturés".

UN FIN DOSAGE D'ALCANES

Ce qualificatif tient au fait qu'ils possèdent un nombre maximum d'atomes d'hydrogène par rapport au nombre de liaisons que peuvent avoir les atomes de carbone avec cet élément. Cela étant, deux alcanes jouent un rôle particulièrement

important : l'octane et l'heptane. Leurs propriétés sont complémentaires. Alors que l'octane ne s'enflamme qu'en présence d'une étincelle (celle de la bougie), l'heptane s'enflamme spontanément pour des taux de compression élevés qui en augmentent la température jusqu'à l'explosion (autoallumage). Le fin dosage de ces composants issus du raffinage permet d'éviter que la combustion se propage de façon irrégulière dans le cylindre d'un moteur, ce que l'on ap-

G.COULON/TENDANCE FLOUE - B. BOURGEOIS

pelle un phénomène de cognement. Lequel peut cependant endommager pistons et bielles. C'est là qu'intervient l'indice d'octane de l'essence, c'est-à-dire sa résistance au cognement. Afin de le définir, la norme est

d'attribuer un indice 100 à l'octane et 0 à l'heptane. Une essence aura alors un indice d'octane de 95 si sa résistance au cognement est la même que celle d'un mélange de 95% d'octane et 5% d'heptane. Un moteur prévu pour rouler avec du 95 pourra donc rouler avec du 98. Cela améliorera même la performance du moteur ; en revanche, l'inverse risque de l'abîmer. L'essence contient également de nombreux additifs. Leur rôle : essentiellement protéger les moteurs. Ainsi, pendant longtemps, du plomb fut ajouté à l'essence en vue d'adapter l'indice d'octane ; mais la pollution générée a conduit à son interdiction et à l'apparition de l'essence "sans plomb" ! En contrepartie, des composés comme l'éther de méthyle et

de butyle tertiaire (MTBE) sont venus le remplacer, faisant eux aussi monter artificiellement l'indice d'octane.

ANTIOXYDANTS ET COLORANTS

Mais il existe bien d'autres additifs. Par exemple, des antioxydants (l'hydroxytoluène butylé, ou BHT, en est un) permettent d'éviter la formation de résidus dans l'essence qui engendreraient des dépôts dans les soupapes ou les carburateurs, affectant le confort de conduite ou augmentant la consommation. Des additifs se trouvent également sous forme de colorants. Ainsi, un carburant peu taxé peut être coloré afin d'être facilement repérable au cas où son utilisation se ferait dans le cadre d'une activité où un carburant plus taxé est requis. L'essence est donc un produit complexe, dépourvu d'une formulation unique. Sa composition varie en fonction de sa fabrication et des performances attendues, notamment en termes de consommation (voir encadré).

Stéphane Fay

4 molécules caractéristiques de l'essence

L'essence est avant tout un mélange de centaines de molécules d'hydrocarbures obtenues par raffinage du pétrole. Certains sont précisément ajustés pour régler l'indice d'octane et d'autres ajoutées pour optimiser le mélange.

L'heptane et l'octane
L'heptane, composée de 7 atomes de carbone et 16 atomes d'hydrogène, est capable de s'enflammer spontanément. L'octane, composée de 8 atomes de carbone et 18 atomes d'hydrogène, ne s'enflamme qu'en présence d'une étincelle.

Le MTBE
L'éther de méthyle et de butyle tertiaire, ou MTBE, est un additif permettant de faire monter artificiellement l'indice d'octane, c'est-à-dire la capacité de résistance à l'auto-inflammation.

Le BHT
L'hydroxytoluène butylé, ou BHT, est un autre additif de l'essence permettant d'éviter la formation de résidus dans celle-ci.

Annexes 7 : Températures de fusion et d'ébullition.

n	Alcane R-H	θ_{fusion} R-H (°C)	$\theta_{\text{ébullition}}$ R-H (°C)	$\theta_{\text{ébullition}}$ R-Cl (°C)	$\theta_{\text{ébullition}}$ R-OH (°C)
1	Méthane	-184	-161,7	-24	65
2	Ethane	-172	-88,6	12	78
3	Propane	-189,9	-42,1	47	97
4	Butane	-135	-0,5	78	117
5	Pentane	-131,5	36,1	108	138
6	Hexane	-94,3	68,7	134	157
7	Heptane	-90	98,4	160	176
8	Octane	-56,5			
9	Nonane	-53,7	150,8	203	215
10	Décane	-31	174	223	235