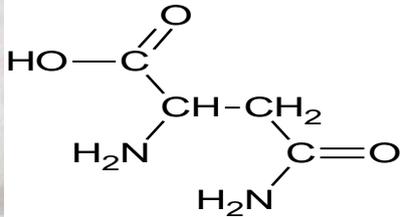


DEVOIR SURVEILLE 1

Exercice 1. Des goûts et des odeurs...

Document 1 : le goût de l'asparagine

La molécule représentée ci-dessous est le premier acide α -aminé à avoir été découvert : il s'agit de la L-asparagine, qui fut isolée en 1806 par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin.



En 1886, A. Piutti synthétisa l'asparagine : il observa la formation de deux types de cristaux, chiraux, qu'il sépara et goûta. Il constata que l'asparagine naturelle a peu de goût, alors que son énantiomère a une saveur sucrée. L. Pasteur proposa une interprétation de cette observation :

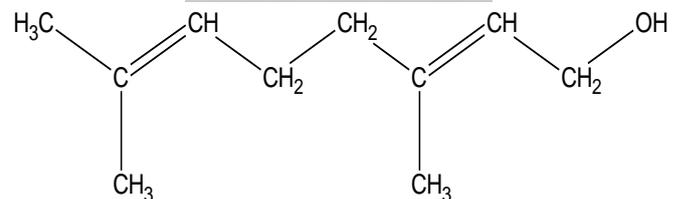
« Pourquoi cette différence dans la saveur des deux asparagines ? [...] Si deux corps dissymétriques inverses offrent dans leurs combinaisons avec des corps inactifs des propriétés chimiques et physiques absolument semblables et même identiques, ces mêmes corps dissymétriques inverses donnent des combinaisons tout à fait différentes quand ils s'unissent à des corps eux-mêmes dissymétriques. »

Document 3 : huile essentielle

Les huiles essentielles entrent dans la composition de nombreux parfums. Ce sont des substances volatiles contenues dans les végétaux.

L'huile essentielle d'ylang-ylang a une odeur florale, boisée et balsamique. Elle est obtenue à partir des fleurs d'ylang ylang, arbre aromatique poussant dans les zones tropicales humides.

Parmi les composants de l'huile essentielle d'ylang-ylang, on trouve le **géraniol** dont la formule semi-développée est représentée ci-contre.



1. Goût, parfum et familles chimiques

Quels groupes caractéristiques reconnaissez-vous dans la molécule :

- d'asparagine ?
- de benzoate de méthyle ?
- de linalol ?
- de L-carvone ?

Les entourer et les nommer.

2. Goût, parfum et stéréochimie

- a) Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique.
- b) Y a-t-il un (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) dans
 - l'asparagine ?
 - le nérol ?

Si oui, les repérer à l'aide d'un astérisque sur le sujet.

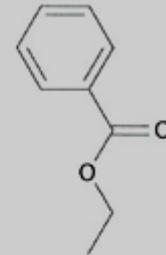
Document 2 : Structures et propriétés des parfums.

Les parfums sont des mélanges de nombreuses substances odorantes qui peuvent contenir diverses fonctions organiques.

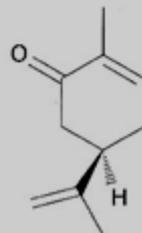
• Le linalol (issu de l'essence de bois de rose) :



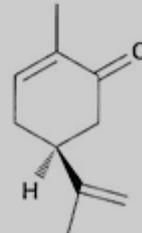
• Le benzoate de méthyle (issu de l'essence d'œillet) :



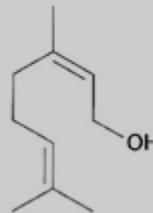
• La L-carvone (issu de l'essence de menthe) :



• La D-carvone (issu de l'essence d'aneth) :



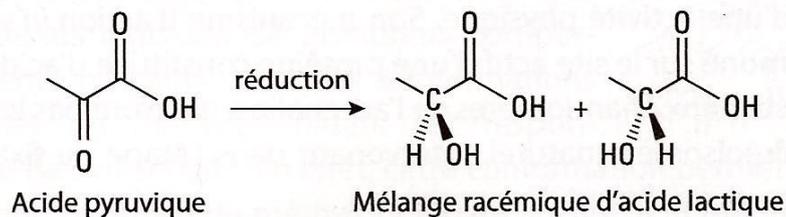
• Le nérol (issu de l'essence de bergamote)



- Dessiner les deux énantiomères de la molécule d'asparagine en utilisant la représentation de Cram pour le(s) carbone(s) asymétrique(s).
- D'après le raisonnement de Pasteur, quelle propriété structurale doivent avoir les récepteurs biologiques mis en jeu dans la perception du goût de l'asparagine ?
- Dessiner la représentation topologique de la molécule de géranol.
- Identifier, en justifiant, la relation d'isomérisation qui lie le géranol et le nérol.
- Les deux molécules ont des odeurs différentes. Est-ce cohérent avec la relation d'isomérisation qui les lie ?
- Identifier, en justifiant, la relation d'isomérisation qui lie le L-carvone et le D-carvone.

Exercice 2. Une méthode pour séparer des énantiomères...

De nombreuses synthèses industrielles de produits pharmaceutiques conduisent à un mélange d'énantiomères. Les effets biologiques de deux énantiomères pouvant être différents, il est parfois nécessaire de les séparer. C'est un processus difficile, souvent coûteux, qui peut être réalisé grâce à la méthode du « dédoublement de mélange racémique ». C'est le cas, par exemple, de deux énantiomères de l'acide lactique, obtenus en quantité égale après réduction de l'acide pyruvique.



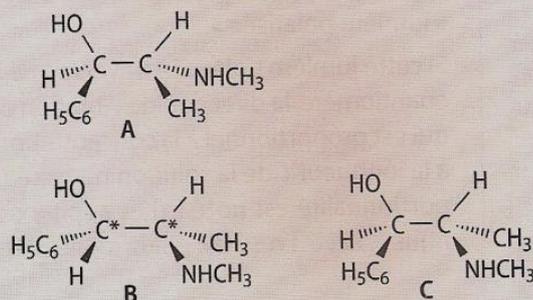
Pour réaliser ce dédoublement, on utilise la brucine, une molécule chirale. Les produits de la réaction entre les deux énantiomères de l'acide lactique et la brucine sont deux diastéréoisomères : l'un cristallise dans le solvant de la réaction et l'autre non. Il est alors possible de séparer les diastéréoisomères obtenus.

Ensuite, les deux énantiomères sont régénérés en milieu acide.

- Définir « mélange racémique ».
- Expliquer pourquoi il est difficile de séparer deux énantiomères.
- Quelle technique de laboratoire peut être utilisée pour séparer les diastéréoisomères formés.
- Décrire, à l'aide d'un schéma, l'ordre chronologique des différentes étapes d'un dédoublement du mélange racémique.

Exercice 3 :

L'éphédrine A est une molécule naturelle qui peut être extraite de petits arbustes appelés éphédras. Elle a des activités thérapeutiques (décongestionnant, broncho-dilatateur), mais accroît les risques d'hypertension. Une représentation de cette molécule est donnée par la figure A ci-dessous.

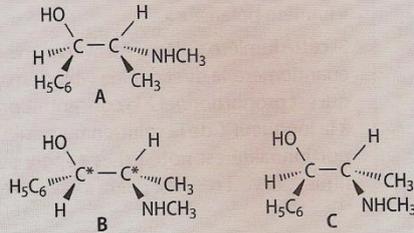


- L'éphédrine est-elle une molécule chirale ? Justifier la réponse.
- La molécule d'éphédrine comporte-t-elle de carbone asymétriques ? Si oui les représenter sur la figure.
- Parmi les molécules B et C ci-dessus :
 - Laquelle est énantiomère de la molécule A ?
 - Laquelle est diastéréoisomère ?
- La molécule B a-t-elle :
 - la même température de fusion que celle de la figure A ?
 - la même activité thérapeutique ?
- Mêmes questions pour la molécule C.

ionce
type

Stereochimie de l'éphédrine, molécule naturelle

L'éphédrine **A** est une molécule naturelle qui peut être extraite de petits arbustes appelés éphédras. Elle a des activités thérapeutiques (décongestionnant, broncho-dilatateur), mais accroît les risques d'hypertension. Une représentation de cette molécule est donnée par la figure A ci-dessous.



1. L'éphédrine est-elle une molécule chirale ? Justifier la réponse.
2. Combien l'éphédrine comporte-t-elle d'atomes de carbone asymétriques ? Les identifier par un astérisque sur la figure A (à rendre avec la copie).
3. Parmi les molécules **B** et **C** représentées ci-dessus :
 - a. laquelle est énantiomère de la molécule **A** ?
 - b. laquelle est diastéréoisomère ?
4. La molécule **B** a-t-elle :
 - a. la même température de fusion que celle de la figure **A** ?
 - b. la même activité thérapeutique ?
5. Mêmes questions pour la molécule **C**.
6. Comment appelle-t-on le type de représentation donné pour la molécule **A** ?
7. Quels groupes d'atomes caractéristiques reconnaissez-vous dans la molécule **A** ?

et des atomes de carbone asymétriques.

- Reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.
- Extraire et exploiter des informations sur les propriétés des stéréoisomères.

► Coups de pouce

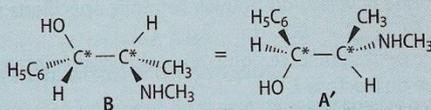
1. Dessiner l'image **A'** de **A** dans un miroir et regarder si **A** et **A'** sont superposables.
3. a. Comparer **B** et **A'** : sont-elles identiques, éventuellement après des rotations autour de liaisons simples ? Si oui, alors **B** est l'image de **A** dans un miroir : **B** et **A** sont énantiomères.

EXEMPLE DE RÉSOLUTION

1. L'éphédrine est une **molécule chirale** puisqu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan, comme le montre le schéma ci-contre. **A'**, image de **A** dans un miroir, est une molécule non superposable à **A**.

2. L'éphédrine comporte deux atomes de carbone asymétriques, repérés par un astérisque sur le schéma de la molécule **A**.

3. a. La molécule **B** est énantiomère de la molécule **A** puisque par rotation autour de la liaison C*-C*, **B** est identique à l'image dans un miroir de **A** représentée par **A'**.



b. La molécule **C** est un diastéréoisomère de **A** puisqu'elles ont même formule semi-développée, mais des dispositions d'atomes dans l'espace différentes. On ne peut pas passer de l'une à l'autre par rotation autour d'une liaison simple et elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.

4. **B** est énantiomère de **A**, or deux énantiomères ont les mêmes propriétés vis-à-vis de phénomènes ou réactifs non chiraux : elles ont donc la même température de fusion mais peuvent avoir des propriétés thérapeutiques différentes car les processus biologiques mettent souvent en jeu des espèces chirales.

5. **C** est diastéréoisomère de **A**, donc elle a *a priori* des propriétés physiques (température de fusion) et biologiques différentes.

6. Il s'agit de la représentation de Cram.

7. On reconnaît un groupe hydroxyle et un groupe amine.