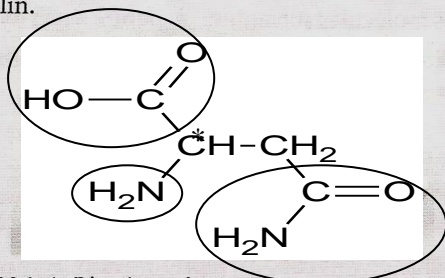


DS 1 - CORRECTION

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 ? -COOH (groupe carboxyle), -NH_2 (groupe amine), -CONH_2 (groupe amide)
- de benzoate de méthyle ? $\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ (groupe ester)
- de linalol ? -OH (groupe hydroxyle)
- de L-carvone ? -CO- (groupe carbonyle)

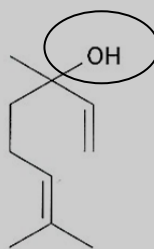
2. Goût, parfum et stéréochimie

- a) Un atome de carbone asymétrique est un atome lié à quatre atomes ou groupes différents les uns des autres.
- b) Y a-t-il un (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) dans
 - l'asparagine ? **Oui**
 - le nérol ? **Non**

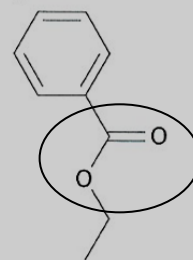
Document 2 : Structures et propriétés des parfums.

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

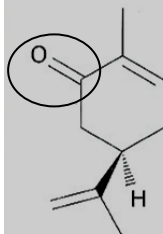
- Le linalol (issu de l'essence de bois de rose) :



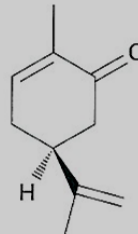
- Le benzoate de méthyle (issu de l'essence d'œillet) :



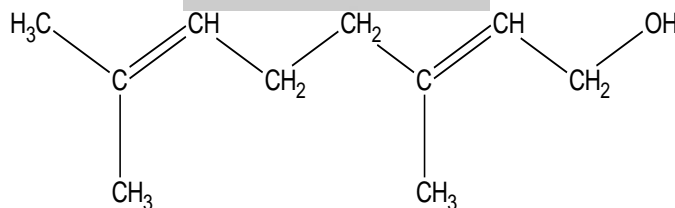
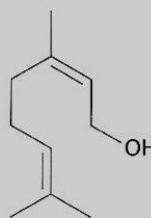
- La L-carvone (issu de l'essence de menthe) :



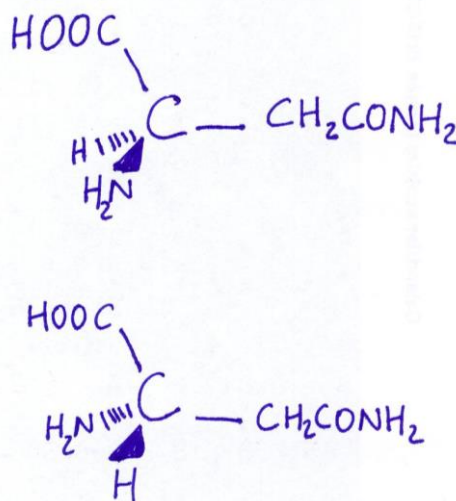
- La D-carvone (issu de l'essence d'aneth) :



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



- c) Dessiner les deux énantiomères de la molécule d'asparagine en utilisant la représentation de Cram pour le(s) carbone(s) asymétrique(s).



- d) 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 ?

Les récepteurs doivent être chiraux



- e) Dessiner la représentation topologique de la molécule de géraniol.
f) Identifier, en justifiant, la relation d'isomérisation qui lie le géraniol et le nérol.

Ce sont des diastéréoisomères Z et E, Z pour le nérol (les plus gros groupes sont du même côté de la double liaison) et E pour le géraniol (les plus gros groupes sont de part et d'autre de la double liaison)

- g) Les deux molécules ont des odeurs différentes. Est-ce cohérent avec la relation d'isomérisation qui les lie ?

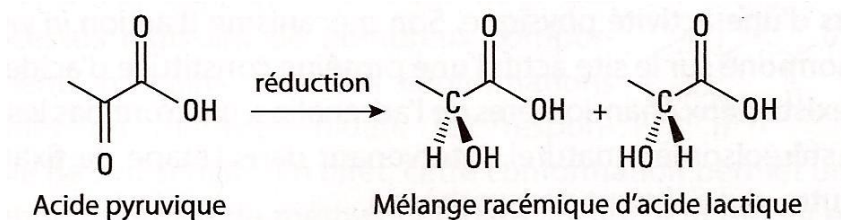
C'est cohérent car les diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques et chimiques.

- h) Identifier, en justifiant, la relation d'isomérisation qui lie le L-carvone et le D-carvone.

Ce sont des énantiomères car ces 2 molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan.

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.

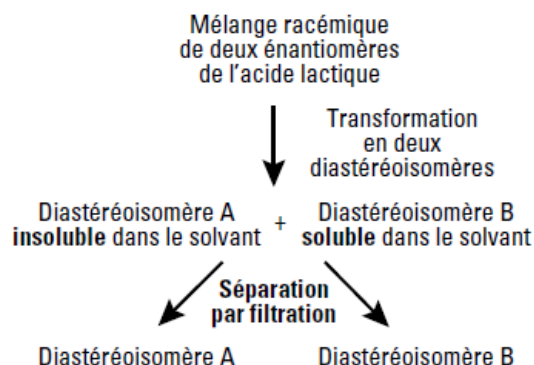


Pour réaliser ce dédoublement, on utilise la brucine, une molécule chirale. Les produits de la réaction entre les deux énantiomères de l'acide lactique et la brucine sont deux diastéréoisomères : l'un cristallise dans le solvant de la réaction et l'autre non. Il est alors possible de séparer les diastéréoisomères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

Ensuite, les deux énantiomères sont régénérés en milieu acide.

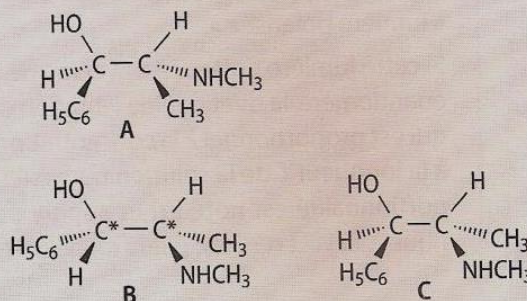
1. Définir « mélange racémique ».
2. Expliquer pourquoi il est difficile de séparer deux énantiomères.
3. Quelle technique de laboratoire peut être utilisée pour séparer les diastéréoisomères formés.

4. Décrire, à l'aide d'un schéma, l'ordre chronologique des différentes étapes d'un dédoublement du mélange racémique.
1. Un « mélange racémique » est un mélange équimolaire d'énantiomères.
2. Il est difficile de séparer deux énantiomères car ils ont des propriétés physiques et chimiques identiques
3. L'un des 2 diastéréoisomères cristallise dans le solvant, l'autre y reste soluble. Il est donc possible de les séparer par filtration. La phase solide récupérée sur le filtre est formée par un seul des 2 diastéréoisomères, l'autre étant présent dans le filtrat.
4. Etapes de dédoublement du mélange racémique :



Exercice 3 :

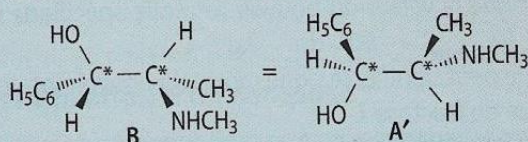
L'éphédrine A est une molécule naturelle qui peut être extraite de petits arbustes appelés éphédras. Elle a des activités thérapeutiques (décongestionnant, broncho-dilatateur), mais accroît les risques d'hypertension. Une représentation de cette molécule est donnée par la figure A ci-dessous.



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**.