

EXERCICE 1 : ETUDE DE QUELQUES COMPOSES NATURELS (1H10)

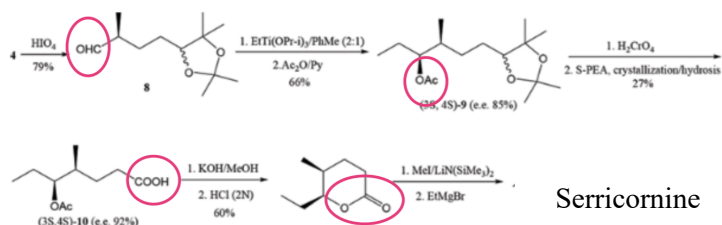
Partie A : la serricornine

La plupart des insectes produisent des composés volatils qui peuvent être captés par des compagnons potentiels à des doses infiniment faibles ; par exemple, on ne peut isoler que 1,5 mg de serricornine ((4S,6S,7S)-7-hydroxy-4,6-diméthylnonan-3-one), phéromone sexuelle du scarabée cigarette à partir de 65 000 femelles. Et cependant, la plus petite bouffée provoque un attroupement de mâles ...



1. Que signifie « (S) » dans le nom officiel de la serricornine ?
2. Dessiner la serricornine en représentation de Cram en respectant la stéréochimie des centres stéréogènes.
3. Représenter en convention de Cram un diastéréoisomère de la serricornine.

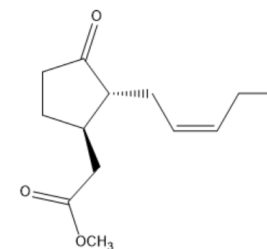
La synthèse de ce stéréoisomère a lieu selon la séquence réactionnelle décrite ci-dessous :



4. Identifier les fonctions chimiques associées groupes fonctionnels entourés dans la séquence réactionnelle. On précise que la notation « Ac » désigne le groupement acétyle -C(=O)-CH₃.

Partie B : Le jasmonate de méthyle

L'huile essentielle de la fleur de jasmin a fait l'objet de nombreuses recherches. Dès 1899, l'acétate de benzyle, l'alcool benzylique et la jasmane furent isolés dans cette essence. Jusqu'à 24 composés organiques furent ainsi trouvés jusqu'en 1960, sans que l'on puisse rendre compte totalement de l'odeur du produit naturel à partir de l'ensemble de ces substances, et ce n'est qu'en 1962 que fut découvert le jasmonate de méthyle, représenté ci-dessous, qui permet de reconstituer « l'accord fleur de jasmin ».



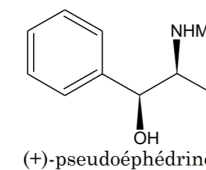
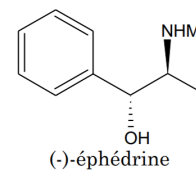
1. Est-ce une molécule chirale ? Justifier la réponse succinctement.
2. Combien y-a-t-il de centres stéréogènes dans le jasmonate de méthyle ? Les identifier puis déterminer leurs stéréodescripteurs en justifiant précisément (les arbres de priorité sont attendus).
3. Combien y-a-t-il au plus de stéréoisomères de configuration de la serricornine ?

Partie C : L'éphédrine

L'éphédrine est un composé du « Ma Huang », un remède traditionnel chinois extrait d'une plante, l'Ephedra. On l'utilise aussi en spray nasal comme décongestionnant. La pseudoéphédrine est aussi le principe actif d'un décongestionnant, le Sudafed.



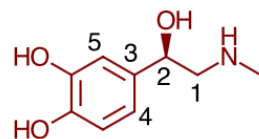
1. Représenter la (-)-éphédrine et la (+)-pseudoéphédrine en convention de Newman.



2. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans ces deux composés ?
3. Quelle relation de stéréochimie lie la (-)-éphédrine et la (+)-pseudoéphédrine ? Justifier
4. Rappeler la définition du terme « énantiomères ».
5. Représenter les énantiomères « non naturels » de la (-)-éphédrine et de la (+)-pseudoéphédrine en précisant le signe de leur pouvoir rotatoire.

Partie D : L'épinéphrine

On dissout dans 20 mL d'eau 1g d'épinéphrine dont la pureté énantiomérique n'est pas connue : on cherche donc à connaître la proportion d'énantiomère (R) et d'énantiomère (S) dans le gramme d'épinéphrine naturelle utilisé. Pour cela, on mesure une rotation de

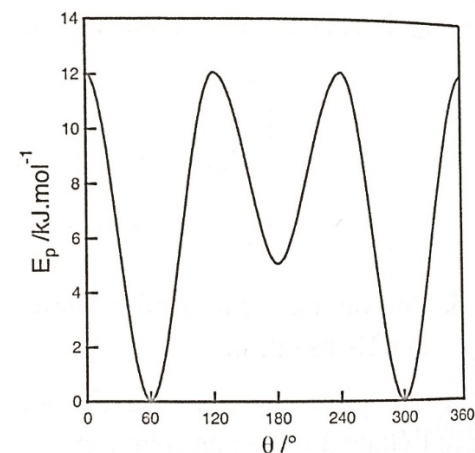


$\alpha = -2,5^\circ$ lorsqu'on étudie la solution précédente placée dans un tube polarimétrique de longueur $l = 2$ dm.

1. Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ?
2. Rappeler la loi de Biot pour une solution constituée d'un mélange.
3. Le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-épinéphrine vaut $[\alpha]_D^{20} = 50^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ dans les conditions de l'expérience. Que signifie le signe (+) ? Définir précisément ce terme
4. Combien vaut le pouvoir rotatoire spécifique du (-)-épinéphrine ?
5. Calculer la composition (en pourcentage) en (+) et (-)-épinéphrine de chacune des deux solutions précédentes et commenter.
6. Peut-on prévoir lequel des deux stéréoisomères de configuration de l'épinéphrine (R ou S) est le (+)-éphédrine ?

EXERCICE 3 : ANALYSE CONFORMATIONNELLE (20 MIN)

La courbe de variation de l'énergie potentielle du 2-fluoroéthanol dans un solvant aprotique en fonction de θ , l'angle dièdre entre la liaison C—F et la liaison C—OH est représentée ci-dessous.



1. Représenter la courbe d'analyse conformationnelle du butane ainsi que les conformations particulières en projection de Newman.
2. Rappeler la définition d'une liaison hydrogène.
3. Justifier l'allure de cette courbe en faisant figurer les représentations de Newman des conformations remarquables.
4. Expliquer, en justifiant, pourquoi l'allure de la courbe évolue lorsque le solvant est l'eau. A quoi ressemble alors cette courbe d'analyse conformationnelle ?