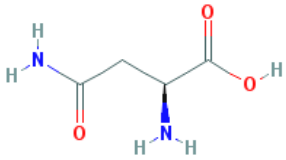
Centre universitaire Abdelhafid Boussouf-Mila

Examen de Chimie Bio-Organique

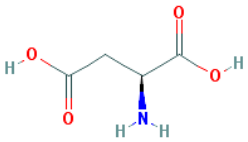
2ème année Master Biochimie Appliquée

Exercice 1

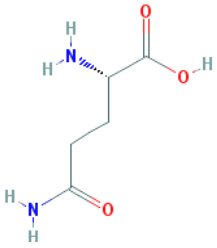
-Donner le **nom systématique** et **le nom commun** (d'usage) des composés suivants:



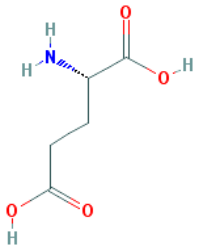
acide 2,4-diamino-4-oxobutanoïque =l'aminoacide asparagine (Asn)



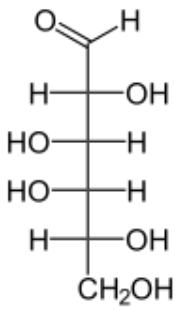
acide 2-aminobutanedioïque = l'aminoacide aspartique (Asp)



acide 2,5-diamino-5-oxopentanoïque = aminoacide glutamine(Gln)



acide 2-aminopentanedioïque = aminoacide glutamique (Glu)



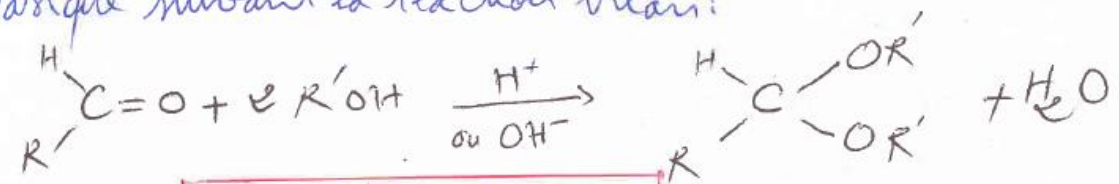
D-Galactose

- (2R,3S,4S,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

Exercice 2 :

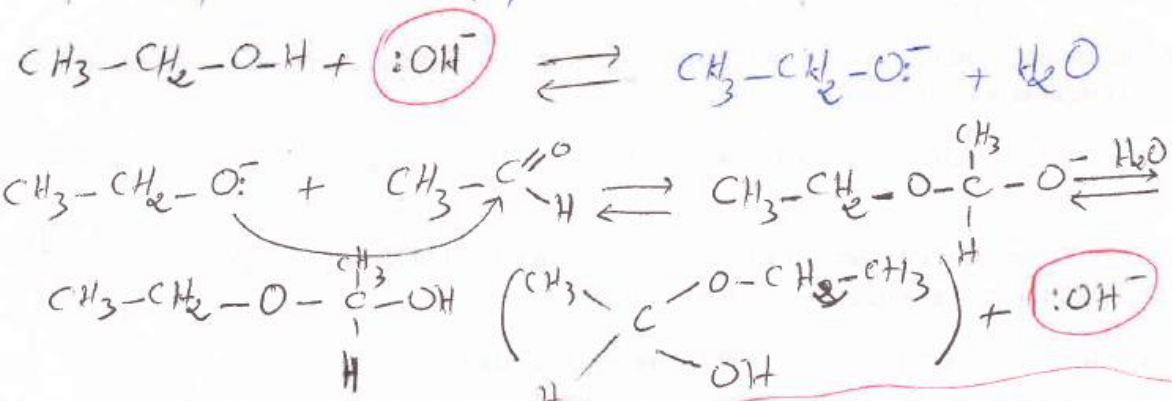
1-Ecrire la structure du produit de réaction de l'éthanal sur l'éthanol en milieu basique .Donner le mécanisme de la réaction.

Au cours de la réaction d'acétalisation, un alcool s'additionne à un aldéhyde en milieu acide anhydre ou en milieu basique suivant la réaction bilan:



Catalyse Basique

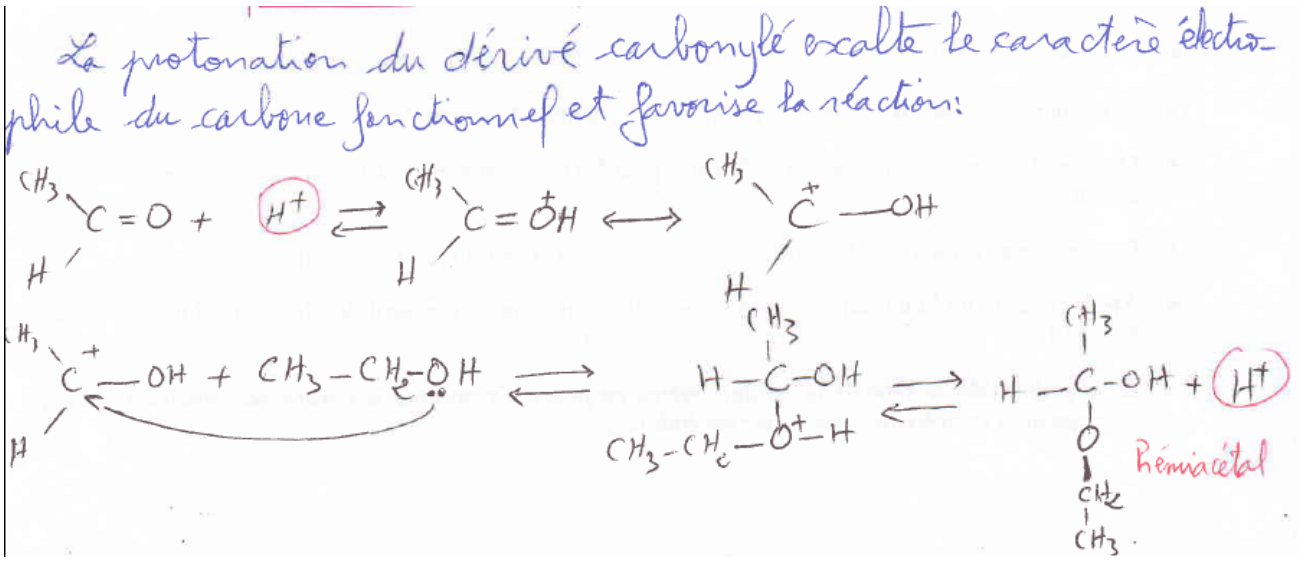
Elle permet la formation d'un anion alcoolate, plus réactif car plus nucléophile que l'alcool correspondant:

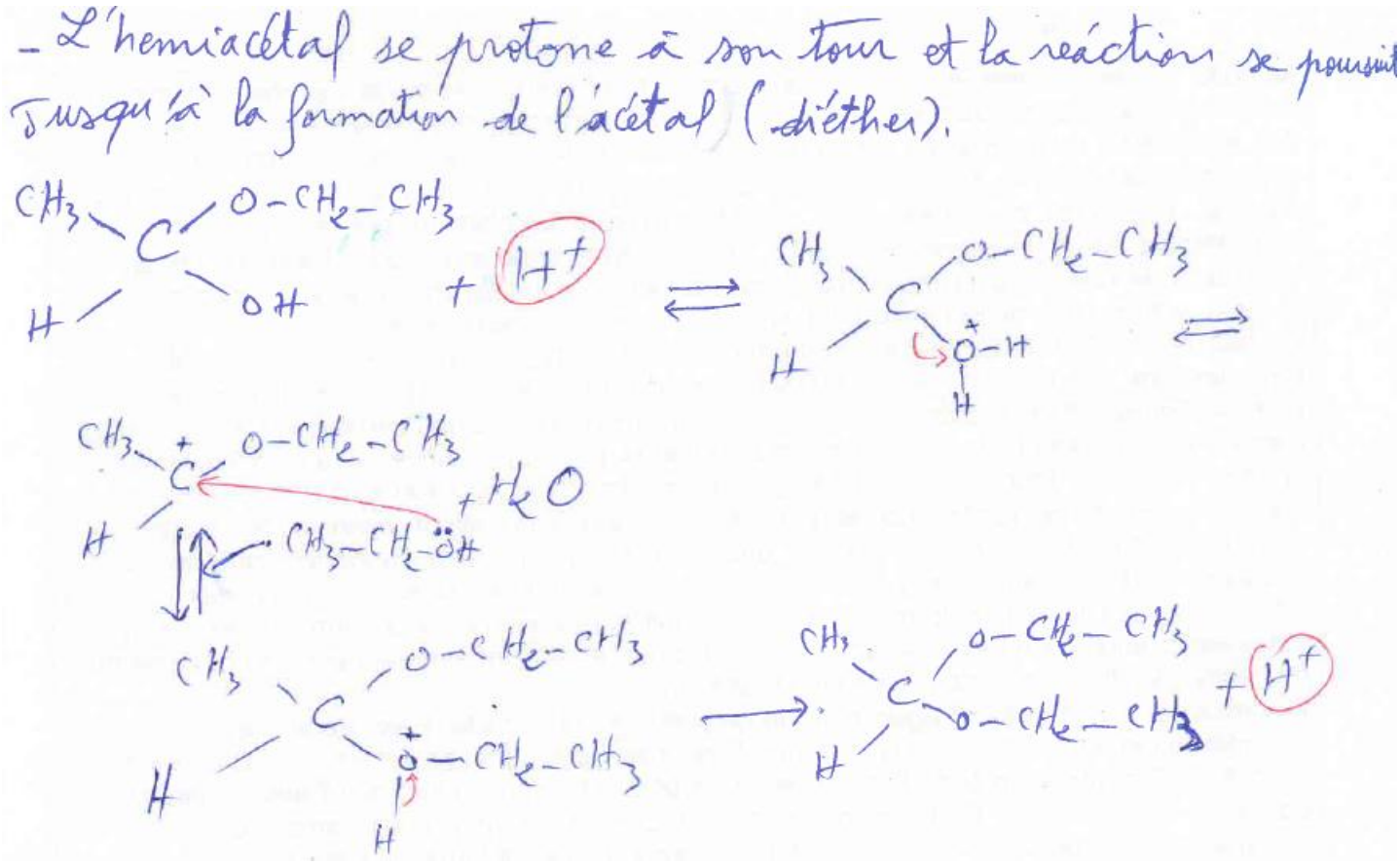


La réaction s'arrête à la formation de l'hémiacétal.

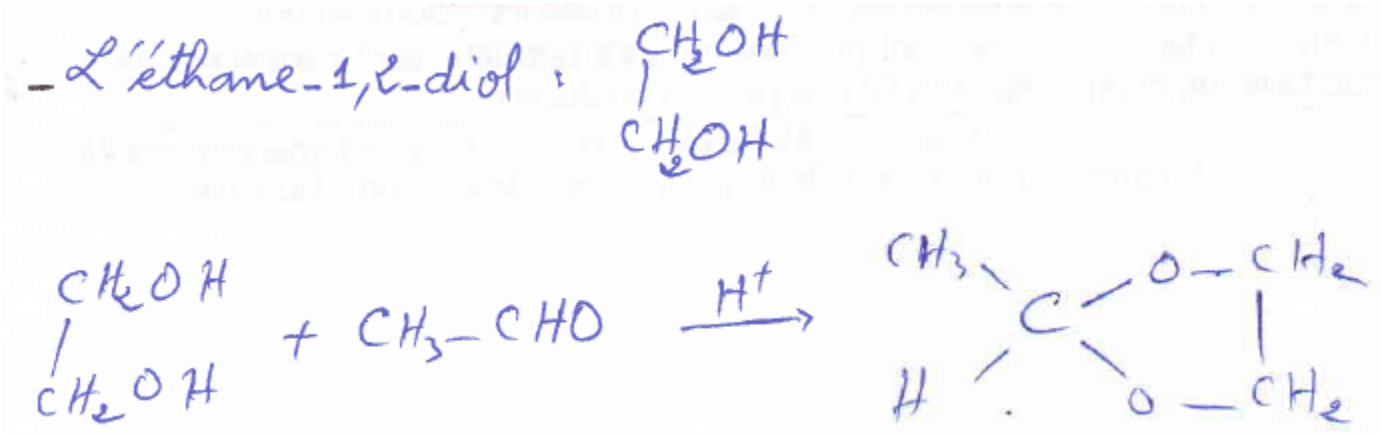
2-Ecrire la structure du produit de réaction de l'éthanal sur l'éthanol en milieu acide. Donner le mécanisme de la réaction.

La protonation du dérivé carbonylé exalte le caractère électrophile du carbone fonctionnel et favorise la réaction:





3-Ecrire les structures des produits de réaction de l'éthanal sur l'éthane-1,2-diol (ou éthylène glycol) en milieu acide (sans mécanisme).

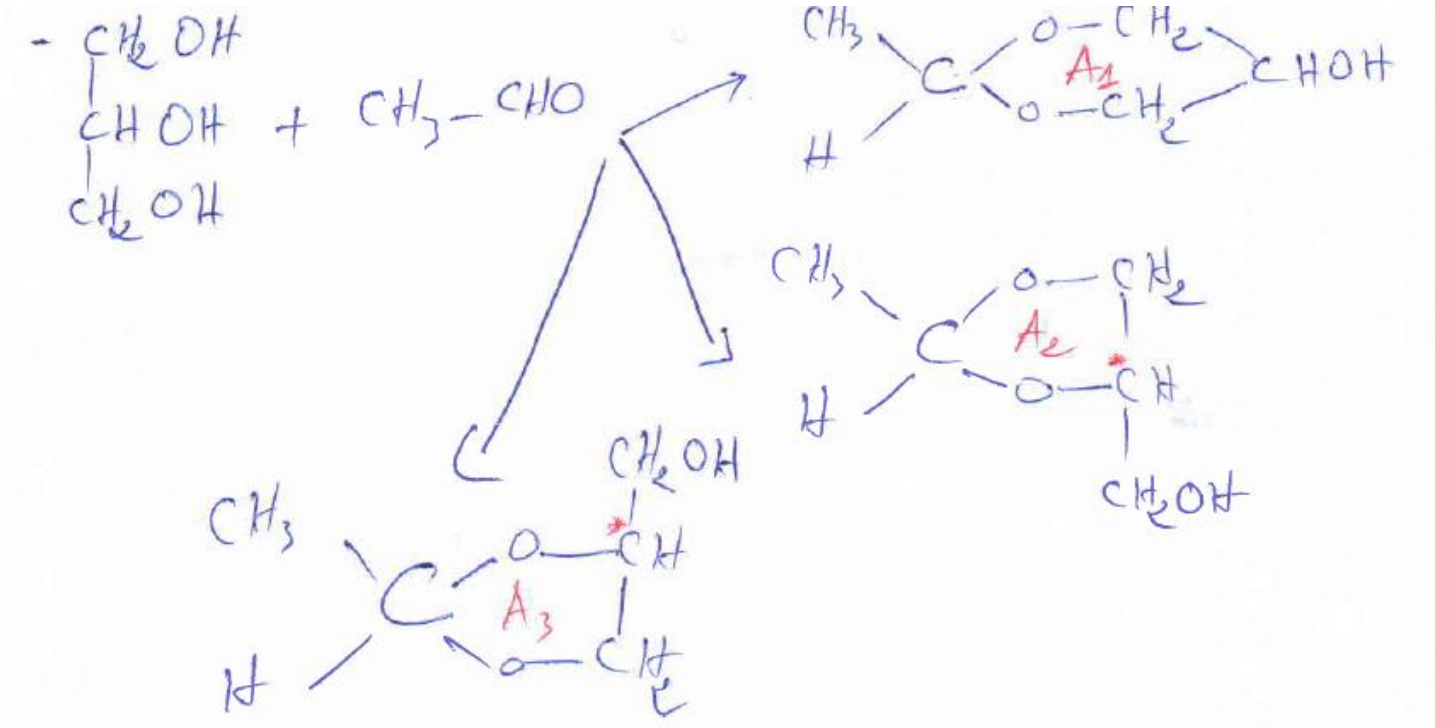


4- La même réaction est réalisée avec l'éthanal et le propane-1,2,3-triol:

- donner le nom commun du propane-1,2,3-triol.

Le glycérol

- Il se forme 3 produits **A_1**, **A_2** et **A_3**. Sachant que **A_1** est inactif sur la lumière polarisée, donner les formules de **A_1**, **A_2** et **A_3**.



- Combien de centre d'asymétrie possède-t-il chaque produit ?
  A1 aucun centre d'asymétrie
  A2 et A3 un centre d'asymétrie

- **A2** possède la configuration absolue ***R***. quelle est la configuration de A_3 ?
  A3 est en configuration *S*.

Problème

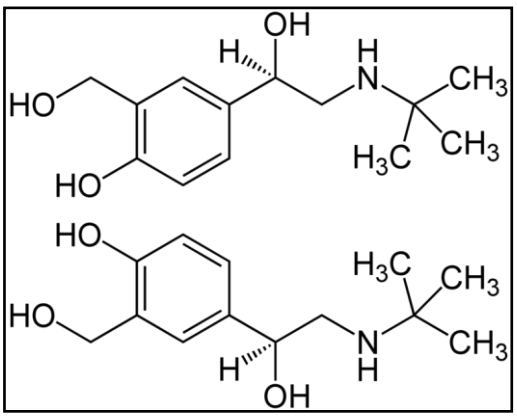
On vous donne le texte au verso.

- De quoi s'agit-il dans ce texte (proposer un titre) ?

Propriété biologiques des stéréoisomères-énantiomères.

- Expliquer l'existence de molécules énantiomères, donnez des exemples.

Un principe actif dépourvu d'un centre ou d'un plan de symétrie, est chiral. Celui-ci n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Dans ce cas, la molécule existe au moins sous deux formes stérioisomères dites des énantiomères, et un mélange équimoléculaire de deux énantiomères est un racémique. A titre d'exemple, le salbutamol, un bronchodilatateur agoniste des récepteurs β-adrénergiques sympathomimétiques est un produit chiral se présentant sous deus formes énantiomères (R et S).



Énantiomère R du salbutamol (en haut) et S-salbutamol (en bas)

- Dégager 3 propriétés biologiques différentes pour les énantiomères. Illustrer par un exemple chacune de ces propriétés.

Les acides carboxyliques aromatiques comme le naproxène ou l'ibuprofène sont connus pour avoir un effet anti-inflammatoire et antipyrétique sous leur forme S et sans effet important sous leur forme R. il est intéressent de constater que les aminoalcools aromatiques comme le propanolol sont connus pour avoir un effet β-bloquant sous leur forme S et contraceptif masculin sous leur forme R. finalement, Les goûts et les odeurs ont également un rapport avec la chiralité. L'asparagine a le goût amer caractéristique de l'asperge sous sa forme S et possède un goût plutôt sucré sous sa forme R.

- Les récepteurs olfactifs de l'homme sont-ils sensibles à la chiralité des molécules ?

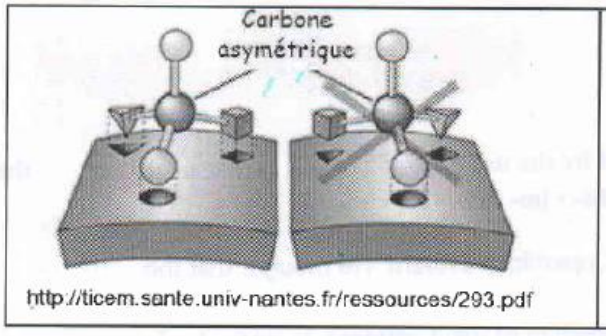
un goût plutôt sucré sous sa forme R. Les récepteurs olfactifs de l'homme sont sensibles à la chiralité des molécules puisqu'ils distinguent des odeurs différentes selon l'énantiomère comme dans le cas de la carvone par exemple.

- Après avoir défini la notion de mélange racémique

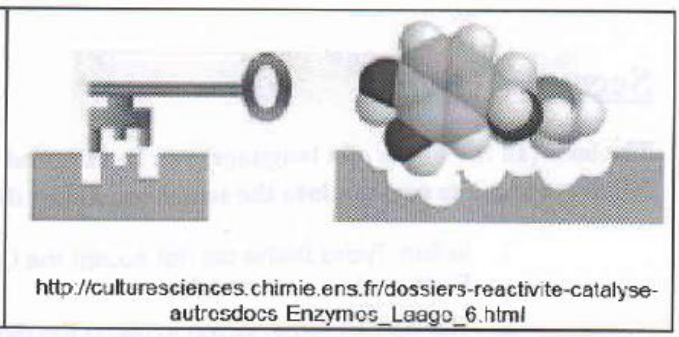
un mélange équimoléculaire de deux énantiomères est un racémique

justification qu'un seul des deux énantiomères puisse être actif.

Pour expliquer cette stériosélectivité des effets selon vis-à-vis tel ou tel énantiomère, il nécessaire de revenir à la notion de la reconnaissance à l'échelle moléculaire. Les mécanismes de reconnaissance entre molécules biologiques (enzyme-substrat, médicament-protéine cible, …) se font selon le mode « clé-serrure », assurant la reconnaissance par un seul des deux énantiomères.



http://ticem.sante.univ-nantes.fr/ressources/293.pdf


http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-reactivite-catalyse-autresdocs Enzymes_Laago_6.html

- ***Est-il préférable de séparer les énantiomères ou peut-on continuer à vendre des composés dont le principe actif se présente sous forme racémique ?***

En conclusion, vendre des produits énantiopures ou des mélanges ? la réponse dépend de la capacité du corps humain d'éliminer le mauvais énantiomère.

- Si c'est le cas, cela n'a pas d'intérêt de séparer les constituants. L'organisme peut transformer l'énantiomère R inactif de l'ibuprofène qui est très difficile à séparer du S, mais est heureusement inoffensif, il serait inopportun de les séparer.

- Par contre, s'il ne peut pas le faire, c'est à étudier cas par cas. Pour le thalidomide (S-thalidomide tératogène) et le propanolol (S : β-bloquant ; R : contraceptif masculin) il est impératif de séparer les énantiomères. Pour la cétrizine, une molécule chirale , seule la lévocétirizine a un intérêt thérapeutique ; cependant il est possible d'administrer le racémique (Cetirizine dénommée Zyrtec) ou lévocétirizine (Xyzal).