

fiches de

Droit international public

4^e édition

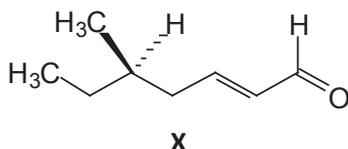
Rappels de cours et exercices corrigés

Pascale Martin-Bidou
Lyna Maaziz



Problème 1 (QCM 1 à 2).

On considère la molécule **X**, un composé de l'huile essentielle de Massoïa, un arbre originaire de Nouvelle-Guinée et utilisé en parfumerie.



Question 1.

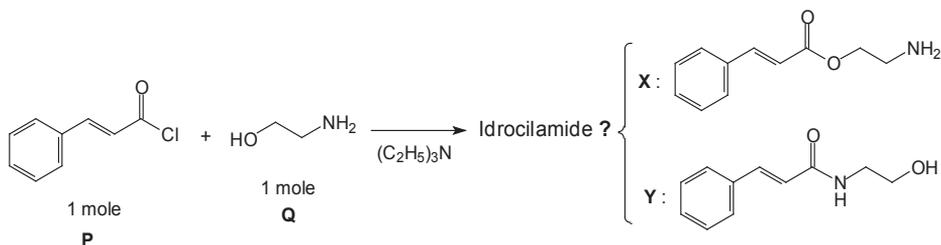
- A) En nomenclature officielle IUPAC, la molécule **X** se nomme : 5-méthylhept-2-én-1-al, sans tenir compte de la stéréoisomérie.
- B) En nomenclature officielle IUPAC, la molécule **X** se nomme : 5-éthylhex-2-én-1-al, sans tenir compte de la stéréoisomérie.
- C) Dans la molécule **X**, la double liaison C=C est de configuration *Z*.
- D) Dans la molécule **X**, la double liaison C=C est de configuration *trans*.
- E) La configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique du composé **X** est *S*.

Question 2.

- A) La molécule **X** possède un groupement mésomère attracteur.
- B) La molécule **X** présente des formes mésomères.
- C) Le composé **X** peut être préparé par réaction d'aldolisation puis de crotonisation entre CH_3CHO et $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CHO}$ en présence d'une base (ici on ne tiendra pas compte de la stéréoisomérie du C* du composé **X**).
- D) Le composé **X** est une cétone α,β -insaturée.
- E) L'atome de C de la fonction C=O de la molécule **X** présente un caractère électrophile.

Problème 2 (QCM 3 à 4).

On considère la synthèse de l'idrocilamide, un principe actif qui possède des propriétés myorelaxantes et anti-inflammatoires :



Question 3.

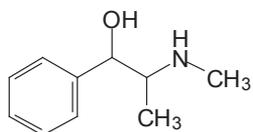
- A) La nucléophilie des amines est supérieure à celle des alcools.
- B) L'hydrocylamide correspond au composé **X**.
- C) L'hydrocylamide correspond au composé **Y**.
- D) Cette réaction est une Substitution Nucléophile par Addition Nucléophile – Départ Nucléofuge.
- E) Un des réactifs de départ est un ester.

Question 4.

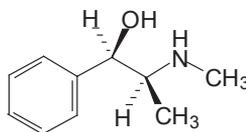
- A) Le réactif **P** peut être préparé par action de SOCl_2 sur un acide carboxylique.
- B) La triéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ joue le rôle de base dans cette réaction.
- C) La molécule d'hydrocylamide possède une fonction amide conjuguée.
- D) Dans la molécule d'hydrocylamide, la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est de configuration *E*.
- E) Dans la molécule d'hydrocylamide, la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est de configuration *cis*.

Problème 3 (QCM 5).

L'éphédrine, extraite des plantes du genre *Ephedra*, est un puissant sympathomimétique utilisée pour ses propriétés bronchodilatatrices. Elle est indiquée dans le traitement de l'hypotension au cours d'anesthésies. La (-)-éphédrine illustrée ci-dessous est l'isomère majoritaire retrouvé dans la plante.



Ephédrine



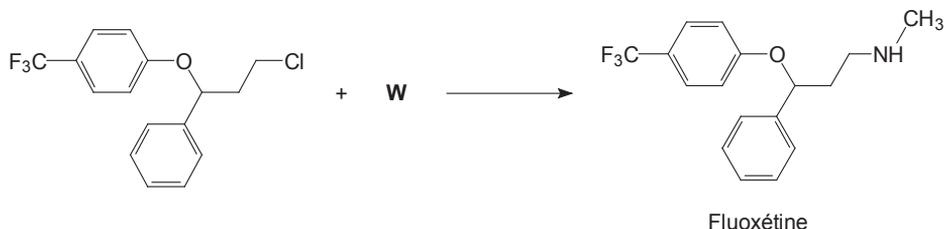
(-)-Ephédrine

Question 5.

- A) La molécule d'éphédrine possède un seul atome de carbone asymétrique.
- B) L'éphédrine présente uniquement deux stéréoisomères.
- C) En nomenclature officielle IUPAC, l'éphédrine se nomme : 2-méthylamino-1-phénylpropan-1-ol, sans tenir compte de la stéréoisométrie.
- D) La (-)-éphédrine est l'isomère (1*R*,2*S*).
- E) La (-)-éphédrine est lévogyre.

Problème 4 (QCM 6 à 7).

On considère la synthèse de la fluoxétine, une molécule commercialisée comme antidépresseur sous sa forme racémique. Pour cette réaction, le réactif **W** est utilisé en excès.



Question 6.

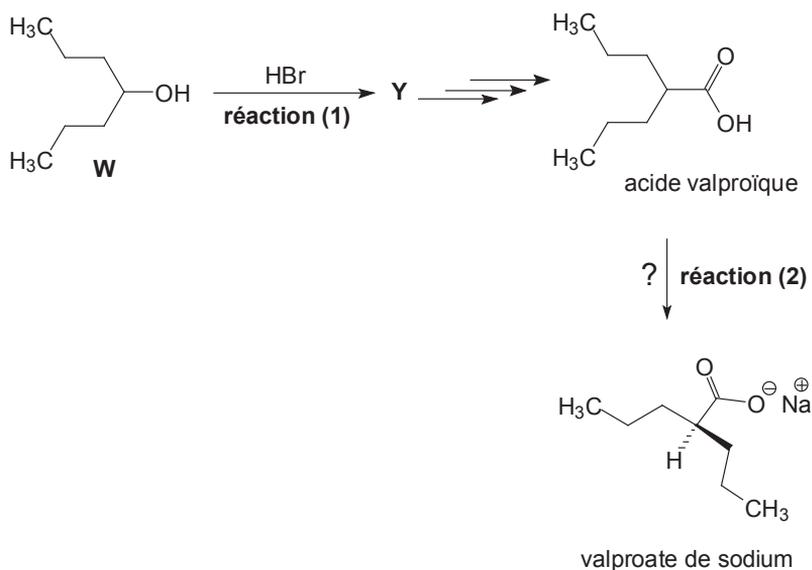
- A) La molécule de fluoxétine présente un atome de carbone asymétrique.
- B) Deux énantiomères peuvent posséder des activités biologiques différentes.
- C) Un mélange racémique possède une activité optique.
- D) Le réactif **W** utilisé pour cette réaction est une amine primaire.
- E) La fluoxétine possède une amine primaire.

Question 7.

- A) Cette réaction est une Addition Nucléophile.
- B) Cette réaction est une Substitution Nucléophile.
- C) L'action de HCl sur la molécule de fluoxétine conduit à un chlorure d'ammonium.
- D) L'action de CH₃Br sur la molécule de fluoxétine peut conduire à une amine tertiaire.
- E) L'action d'acide nitreux sur la molécule de fluoxétine conduit à une nitrosamine.

Problème 5 (QCM 8 à 9).

On considère le schéma réactionnel suivant qui conduit au valproate de sodium, médicament antiépileptique commercialisé sous le nom de Dépakine®.



Question 8.

- A) Le composé **W** est un alcool tertiaire.
- B) Pour la réaction (1), le composé **Y** formé est un dérivé mono-halogéné.
- C) La réaction (1) est une Substitution Nucléophile d'ordre 2.
- D) La réaction (1) passe par la formation d'un carbocation.
- E) En nomenclature officielle IUPAC, l'acide valproïque se nomme : acide 2-propylpentanoïque.

Question 9.

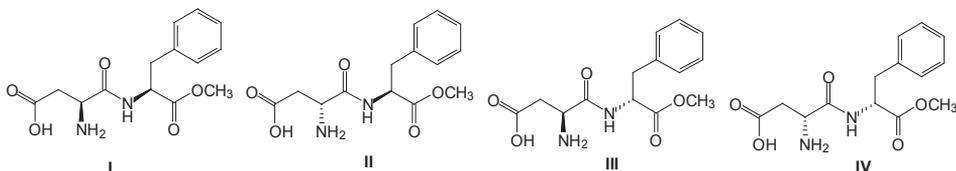
- A) Pour la réaction (2), l'action de NaOH sur l'acide valproïque conduit au valproate de sodium.
- B) Le valproate de sodium est un carboxylate de sodium.
- C) Le valproate de sodium présente un atome de carbone asymétrique de configuration absolue *R*.
- D) Dans l'acide valproïque, tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 .
- E) L'action de H_2SO_4 à chaud sur le composé **W** conduit à l'hept-3-ène.

Problème 6 (QCM 10 à 11).

La molécule d'aspartame est un édulcorant artificiel qui présente un pouvoir sucrant environ 200 fois supérieur à celui du saccharose. Il est utilisé pour édulcorer les boissons et aliments à faible apport calorique ainsi que les médicaments. Cet additif alimentaire est utilisé dans de nombreux produits et autorisé dans de nombreux pays (référéncé dans l'Union Européenne sous le

code E951). Seul l'isomère (*S,S*) produit l'effet sucré recherché, les autres stéréoisomères ne possèdent pas cette propriété : (*R,S*) = amer; (*S,R*) et (*R,R*) = insipides.

On considère les 4 représentations spatiales (**I**, **II**, **III** et **IV**) de l'aspartame :



Question 10.

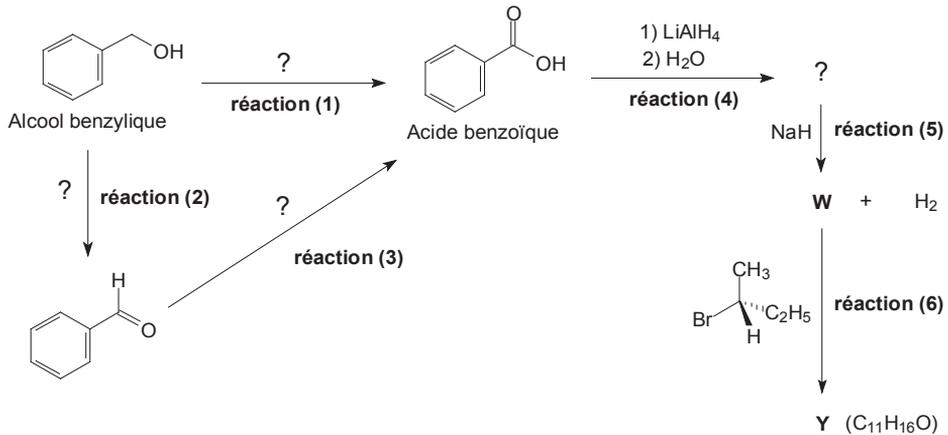
- A) La molécule d'aspartame contient un seul atome de carbone asymétrique.
- B) L'isomère (*R,R*) correspond à la molécule **I**.
- C) L'isomère (*S,S*) correspond à la molécule **II**.
- D) Les molécules **I** et **III** sont diastéréoisomères.
- E) Les molécules **II** et **III** sont énantiomères.

Question 11.

- A) Un mélange équimolaire des isomères (*R,R*) et (*S,S*) est un mélange racémique.
- B) Le mélange équimolaire des isomères (*R,R*) et (*S,S*) possède une activité optique.
- C) Le couple formé par les 2 isomères *R,R* et *S,S* est nommé « like ».
- D) L'aspartame possède une fonction ester.
- E) L'aspartame possède une fonction amine secondaire.

Problème 7 (QCM 12 à 13).

On s'intéresse à l'acide benzoïque, molécule naturellement présente dans certaines plantes et couramment utilisée dans l'industrie agro-alimentaire en tant que conservateur (additif alimentaire E210). Son rôle est de protéger les denrées alimentaires des micro-organismes. Soit le schéma réactionnel suivant :



Question 12.

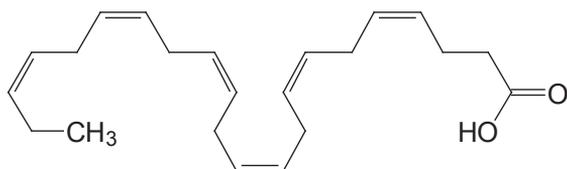
- A) La réaction (1) utilise NaBH₄ comme réactif.
- B) La réaction (1) est une réduction.
- C) La réaction (2) utilise MnO₂ comme réactif.
- D) La réaction (2) est une oxydation.
- E) La réaction (3) utilise CrO₃ / H₂SO₄ comme réactifs.

Question 13.

- A) L'action de NaOH sur l'acide benzoïque conduit à un carboxylate d'ammonium.
- B) La réaction (4) conduit à l'alcool benzylique.
- C) La réaction (4) est une réduction.
- D) Pour la réaction (5), le produit W formé est un alcoolate de sodium.
- E) La réaction (6) est une Substitution Nucléophile d'ordre 1.

Problème 8 (QCM 14 à 15).

On considère l'acide docosahéaénoïque (DHA), un constituant important du cerveau (notamment du cortex cérébral) et de la rétine. On le retrouve également au niveau du cœur et des vaisseaux sanguins. Le DHA est apporté par l'alimentation, notamment les huiles de poisson, les œufs et les produits laitiers, ou par des compléments alimentaires. Une concentration équilibrée en DHA permet de réduire le risque de maladies cardio-vasculaires.



Question 14.

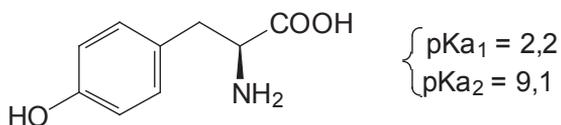
- A) La nomenclature biochimique de l'acide docosahexaénoïque est C22:6^{Δ3,6,9,12,15,18}.
- B) L'acide docosahexaénoïque appartient à la série ω3.
- C) Les doubles liaisons C=C de l'acide docosahexaénoïque sont toutes conjuguées.
- D) L'hydrogénation catalytique de toutes les insaturations C=C de l'acide docosahexaénoïque conduit à un acide insaturé.
- E) L'acide docosahexaénoïque est une molécule amphiphile.

Question 15.

- A) Les insaturations C=C de l'acide docosahexaénoïque sont d'isomérisie « *cis* ».
- B) Les insaturations C=C de l'acide docosahexaénoïque sont de configuration *E*.
- C) L'acide docosahexaénoïque est un acide gras saturé.
- D) L'acide docosahexaénoïque est un acide gras poly-insaturé.
- E) L'action de NaOH sur l'acide docosahexaénoïque conduit à un carboxylate de potassium.

Problème 9 (QCM 16 à 17).

On considère la tyrosine, un acide aminé qui participe à la biosynthèse d'hormones ou de neurotransmetteurs, tels que l'adrénaline, la noradrénaline ou la dopamine. C'est également un précurseur de la mélanine et des hormones thyroïdiennes. Cette molécule de Tyrosine est également retrouvée au niveau de points blancs qui apparaissent parfois sur le jambon cru. Ce sont des cristallisations qui apparaissent pendant le processus de dégradation des protéines (protéolyse). Ces points n'altèrent en aucun cas le goût ou l'arôme du jambon cru. Au contraire, ils sont habituellement le signe d'un affinage et d'une maturation optimaux ...



(S)-(-)-Tyrosine (Tyr, Y)

$$\begin{cases} \text{pKa}_1 = 2,2 \\ \text{pKa}_2 = 9,1 \end{cases}$$

Remarque : Dans cet exercice, on ne tiendra pas compte du pKa de la chaîne latérale (pKa₃).

Question 16.

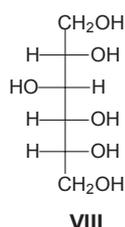
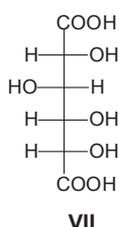
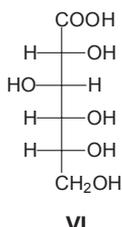
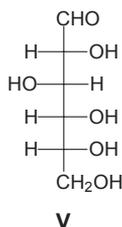
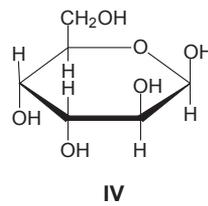
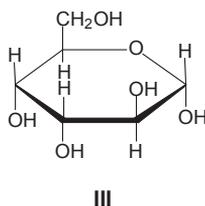
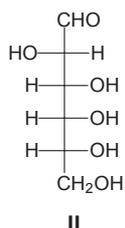
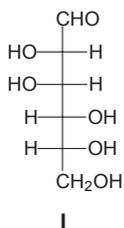
- A) Le point isoélectrique (*pI*) de la tyrosine est 6,65.
- B) A pH = 7, la tyrosine existe majoritairement sous forme de zwitterion.
- C) A pH = 1, la tyrosine existe majoritairement sous la forme d'un cation.
- D) La tyrosine est un ion dipolaire neutre prépondérant à pH = 7.
- E) La molécule de tyrosine appartient à la série L.

Question 17.

- A) L'énantiomère *S* de la tyrosine est lévogyre.
- B) La tyrosine est un acide β -aminé.
- C) La tyrosine possède deux atomes de carbone asymétriques.
- D) Le pKa₁ est associé à la fonction acide carboxylique.
- E) La molécule de tyrosine possède une chaîne latérale hydrophile.

Problème 10 (QCM 18 à 19).

On considère les structures osidiques suivantes :



Question 18.

- A) Les molécules **I** et **II** sont diastéréoisomères.
- B) La molécule **III** est une représentation cyclique du composé **I**.
- C) La molécule **IV** représente la forme cyclique α -D-pyranose du composé **I**.