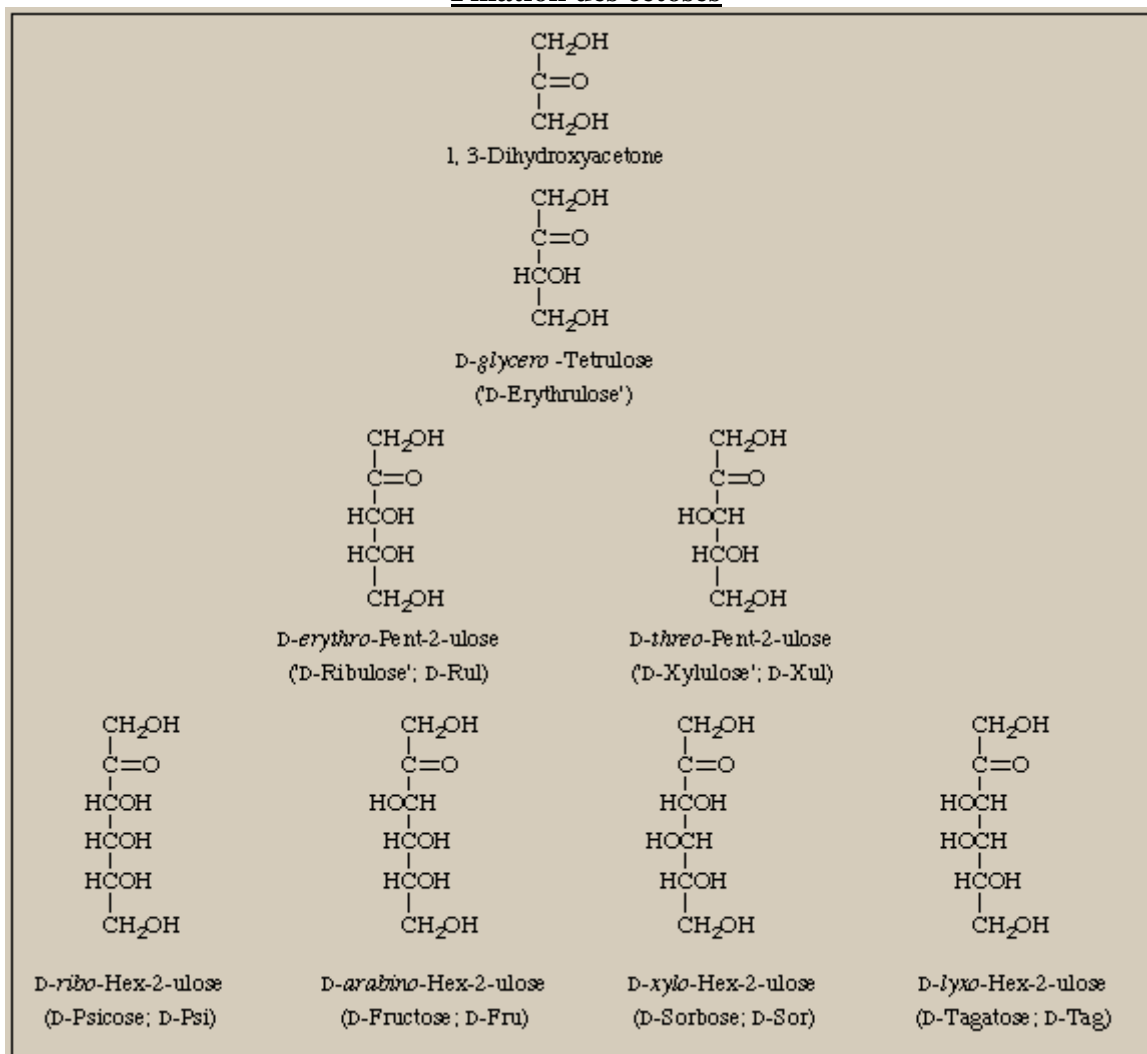


Filiation des cétooses

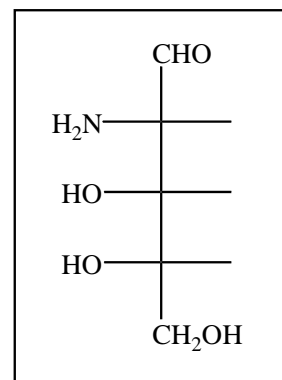


Exercice 1

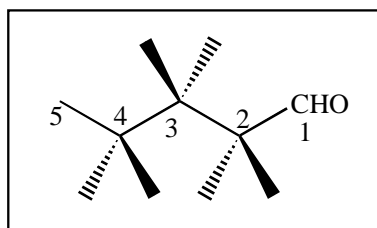
1. Citer un aldotérose et un cétotriase. Commenter leur formule développée. Quels sont les critères de classification des oses ?
2. Comment passe-t-on d'un aldose de la série D à n carbone aux deux aldoses de la série D à (n+1) atomes de carbone qui en dérivent ?
3. Pourquoi ne précise-t-on pas D ou L dihydroxyacétone ?
4. Les oses sont-ils tous réducteurs (justifier la réponse).
5. Parmi les hexoses citer deux épimères en C2 et deux diastéréoisomères. Un aldohexose et un céthexose sont-ils isomères ? Si oui, de quel type d'isomérisation s'agit-il ?

Exercice 2

1. Quelle est la configuration absolue (*R* ou *S*) des carbones asymétriques de l'amino-sucre **I** représenté ci-contre en projection de Fischer ?



2. Complétez la représentation de Cram de ce composé.

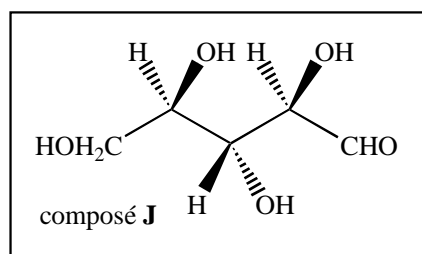


3. Combien existe-t-il de diastéréoisomères du stéréoisomère **I** représenté ?

4. Quelle relation de stéréoisomérisation existe-t-il entre ce stéréoisomère **I** et le composé de configuration (*2R*, *3S*, *4R*) ?

Exercice 3

Le (-)-ribose **J**, dessiné en représentation de Cram ci-dessous, est un constituant important des acides ribonucléiques (ARN) et possède un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25} = -20,0$.



1. Représentez ce sucre en projection de Fischer.

2. En justifiant votre réponse, précisez à quelle série (*D* ou *L*) appartient ce sucre.

3. Représentez en projection de Fischer le ribose de la série opposée (énantiomère de **J**).

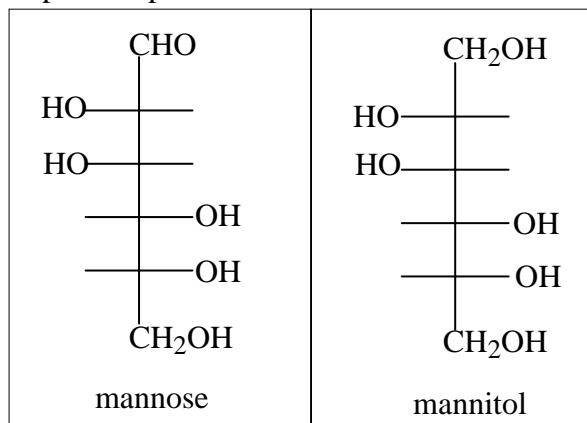
4. Le (+)-ribose est un produit peu abondant dans la nature et doit être synthétisé. A l'issue de l'une de ces synthèses, l'analyse d'un échantillon a montré que le produit obtenu était un mélange de 80% de (+)-ribose et de 20% de (-)-ribose.

4.1 Quelle est la pureté optique de l'échantillon ? On supposera que la pureté optique est égale à l'excès énantiomérique.

4.2 En déduire le pouvoir rotatoire spécifique du ribose obtenu. Justifiez son signe.

Exercice 4

1- Par quelle réaction peut-on passer du mannose au mannitol ? Proposer un réactif.



Indiquer la nomenclature *R* ou *S* des carbones asymétriques 2 et 5.

- 2- Le mannitol **M** réagit sur deux molécules de propanone en milieu acide sans mettre en jeu les fonctions alcools des carbones 3 et 4.

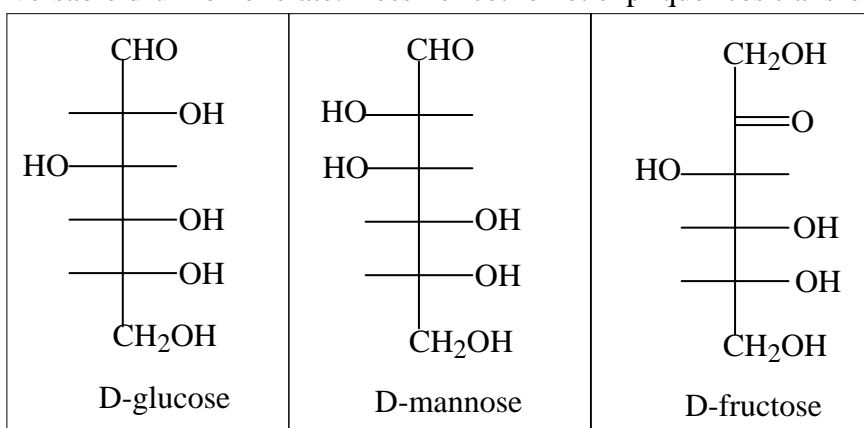
Le composé **N** formé peut être coupé, par oxydation ménagée par l'acide périodique en un composé **O**.

Ecrire les formules de **N** et de **O** en adoptant la projection de Fisher.

L'hydrolyse acide de **O** conduit uniquement à de la propanone et du glycéraldéhyde. Celui-ci est-il racémique ou optiquement actif ? Dans ce dernier cas quelle est sa configuration absolue ?

Exercice 5

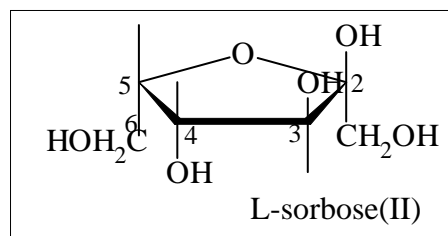
Le D-glucose peut être transformé en D-fructose et en D-mannose en milieu basique, via la formation renversable d'un ion énolate. Dessiner cet ion et expliquer ces transformations.



Exercice 6

La majeure partie de la vitamine C commercialisée est obtenue par synthèse à partir du L-sorbose. La première étape de cette synthèse consiste à faire réagir la propanone en large excès et en milieu acide sur le L-sorbose (I).

- 1- Donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques 3, 4 et 5 en justifiant l'ordre des priorités.
- 2- Représenter en projection de Fischer le L-sorbose(I). Justifier la notation L-sorbose.
- 3- Il existe un équilibre entre la forme ouverte (I) et la forme cyclique du L-sorbose qui s'obtient par réaction d'hémicétylisation interne entre la fonction alcool portée par l'atome de carbone 5 et la fonction cétone (carbone 2). Ecrire le mécanisme d'hémicétylisation interne catalysée par les ions H^{\oplus} à partir de la représentation de Fischer.
- 4- On considère la forme cyclique (II) du L-sorbose suivante :

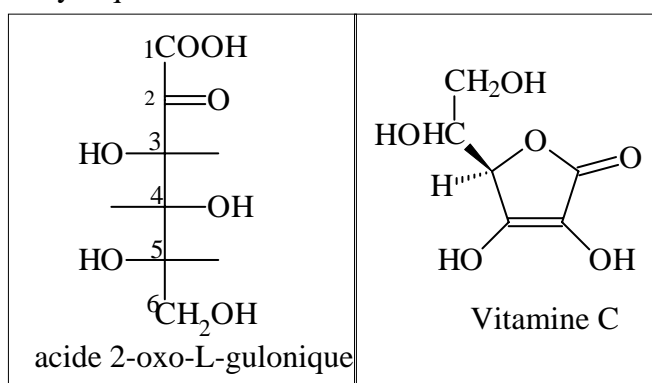


- a- Donner la configuration absolue de l'atome de carbone 2 dans la configuration en justifiant l'ordre de priorité des substituants.
- b- On bloque les fonctions alcools portées par les atomes de carbone 2 et 3 d'une part, 4 et 6 d'autre part, en fonctions acétals, par la propanone en milieu acide. Représenter le produit final en prenant pour modèle la représentation cyclique du L-sorbose.

- c- On oxyde la fonction alcool restante par le permanganate de potassium. Quel composé obtient-on ? Quel était l'intérêt de l'acétalisation décrite en 4-b- ?
- d- On réalise ensuite une hydrolyse acide du composé obtenu. On obtient A. Représenter A sous sa forme cyclique.

5- Le produit A précédent, sous sa forme ouverte, est l'acide 2-oxo-L-gulonique. Sa projection de Fischer est la suivante :

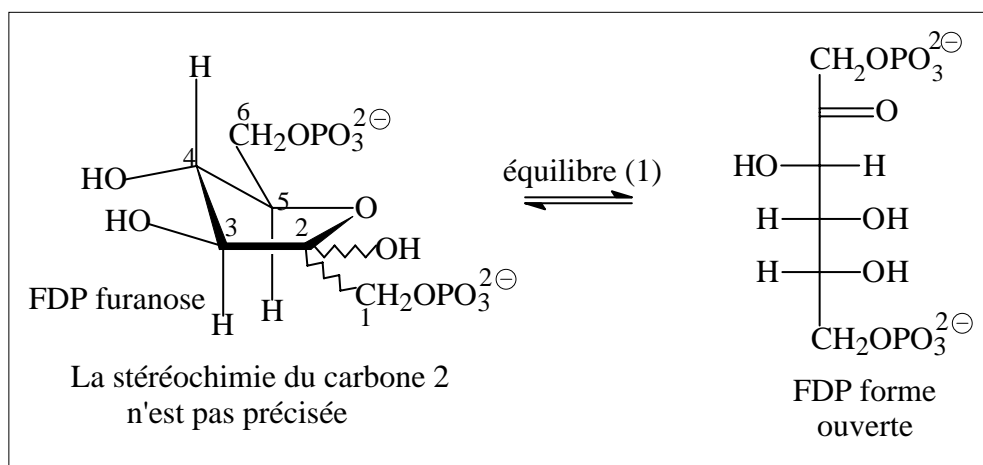
6- Cette molécule peut donner lieu à une réaction d'estérification interne (lactonisation) par réaction entre la fonction alcool portée par l'atome de carbone 4 et la fonction acide carboxylique.



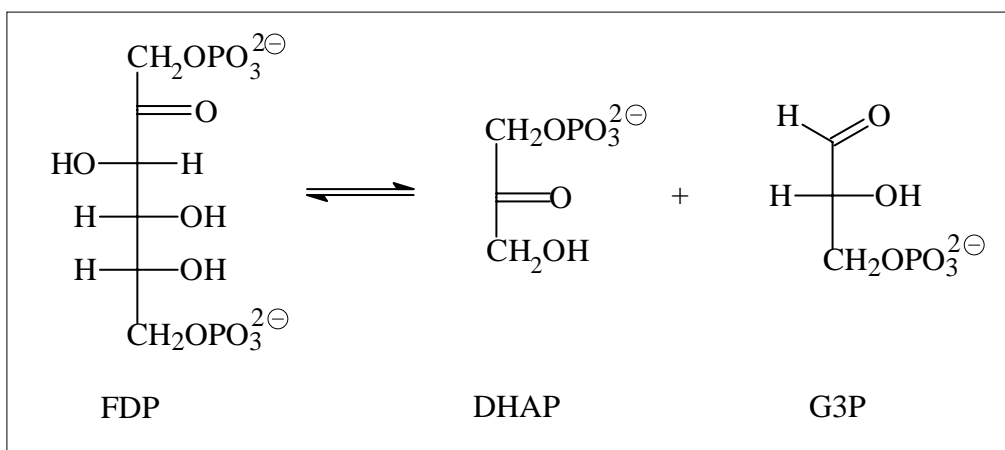
- a- Écrire le mécanisme réactionnel d'estérification interne en milieu acide à partir de la représentation de Fischer.
- b- Montrer que le composé obtenu par un équilibre dont on précisera la nature, donne la vitamine C (ci-dessus). Expliquer pourquoi l'équilibre précédent est fortement déplacé dans le sens de la formation de la vitamine C.

Exercice 7

On s'intéresse à la transformation du fructose-1,6-diphosphate (FDP) en dihydroxyacétophosphate (DHAP) et glycéraldéhyde-3-phosphate (G3P).



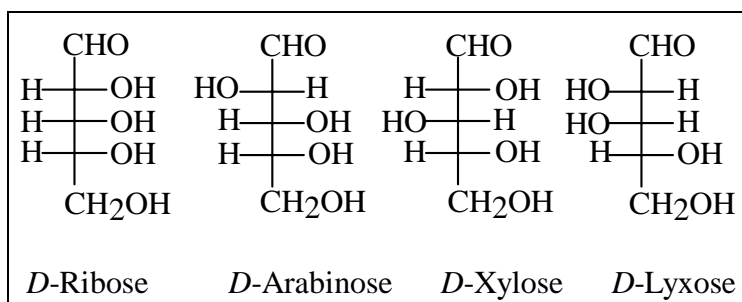
- 1- Quelle est la nature de la réaction (1) qui donne l'équilibre entre la forme cyclique furanose et la forme ouverte du FDP ?
Donner la numérotation des carbones de la forme ouverte en correspondance avec la forme cyclique.
Représenter les deux stéréoisomères du FDP cyclique. Quelle est leur relation de stéréoisomérisation ? Quel est celui qui est le plus stable ?
Quelle série D ou L appartient le FDP ? Justifier ;
- 2- La réaction (2) est la transformation étudiée :



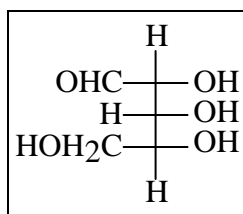
Quelles sont les configurations absolues, nomenclature C.I.P., des carbones asymétriques du FDP et du G3P ?

Exercice 8

Les désignations *D* et *L*, telles qu'elles sont appliquées aux glucides, se réfèrent à la configuration du stéréocentre dont le numérotage est le plus élevé, c'est à dire celui qui porte le groupe CH_2OH . Cela donne pour les aldopentoses :



- 1- Si la configuration du stéréocentre de numérotage le plus élevé du *D*-Ribose est inversé, de *D* en *L*, le produit est-il le *L*-Ribose ? Sinon quel est ce produit ? Quelle est sa relation de stéréoisomérisation par rapport au *D*-Ribose ?
- 2- Identifier le glucide suivant, représenté en projection de Fischer de manière non conventionnelle.



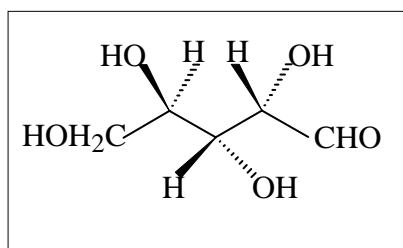
S

Suggestion : transformer la représentation ci-contre en représentation conventionnelle sans inverser les stéréochimies.

- 3- Donner la nomenclature absolue selon Cahn-Ingold et Prélog (nomenclature *R* et *S*) des trois carbones asymétriques du *D*-Arabinose.

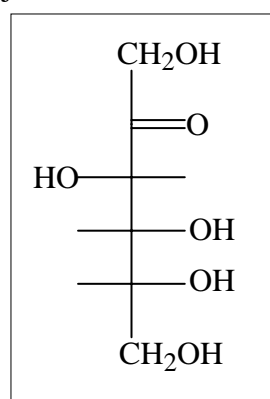
Exercice 9

Dessiner l'ose suivant en perspective de Fisher et retrouver son appellation courante dans la feuille donnée en cours.

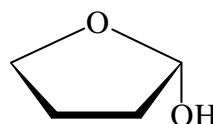


Exercice 10

Représenter en projection de Haworth le α -D-fructofuranose :



représentation d'un α -furanose



Exercice 11

La dégradation de Wohl de deux *D*-aldopentoses **A** et **B** donne deux nouveaux oses **C** et **D**. L'oxydation de **C** par HNO_3 , aboutit à l'acide méso-2,3-dihydroxybutanedioïque, alors que celle de **D** fournit un acide optiquement actif. L'oxydation, tant de **A** que de **B** par HNO_3 , aboutit à un diacide optiquement actif. Que sont les composés **A**, **B**, **C** et **D** ?

Exercice 12

L'oxydation nitrique d'un aldopentose **A**, de série *D*, donne un diacide **B** actif sur la lumière polarisée.

A, traité dans les conditions de la synthèse de Kiliani-Fischer livre un mélange de deux composés **C** et **D**.

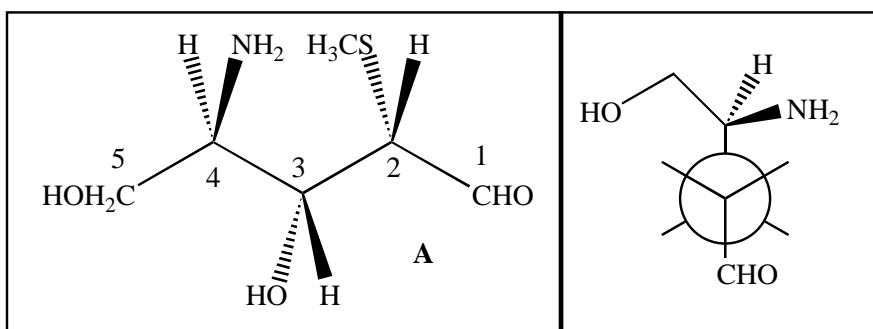
Par l'oxydation nitrique **C** donne un produit **E** inactif sur la lumière polarisée.

Représentez les composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E** selon Fischer.

Quelle relation d'isomérisie existe entre les produits **C** et **D** ?

Exercice 13

Soit la molécule **A** suivante correspondant à l'un des isomères du 4-amino-3,5-dihydroxy-2-(methylthio)pentanal :



1. Dessiner la molécule **A** en représentation de Fischer
2. Compléter ensuite la projection de Newman de **A** représenté ci-dessus selon l'axe C2-C3.
3. Quel est le nombre de carbones asymétriques dans cette molécule **A** ? Préciser la configuration absolue de chaque carbone asymétrique en justifiant votre réponse.
4. Dessiner l'énantiomère de la molécule **A** ainsi que l'un de ces diastéréoisomères.

Exercice 14

Une solution de *D* glucose présente après un certain temps de mise en solution un pouvoir rotatoire spécifique de $+52,7^\circ$. Calculer les pourcentages des formes et connaissant:

$$[\alpha_0]_D^{25} (\alpha\text{-glucose}) = +113,4^\circ \quad [\alpha_0]_D^{25} (\beta\text{-glucose}) = +18,7^\circ$$

Exercice 15

Le saccharose est un diholoside non réducteur qui donne par hydrolyse du *D*-glucose et du *D*-fructose. Son pouvoir rotatoire spécifique $1\% [p]$ est de $+66,5^\circ$. Les pouvoirs rotatoires spécifiques du *D*-glucose et du *D*-fructose sont respectivement de $+52,5^\circ$ et -93° . Justifier l'expression de sucre interverti donné au produit d'hydrolyse du saccharose.

Exercice 16

Dosage du glucose et du saccharose présents dans une solution aux concentrations respectives C_G et C_S (en g.mL⁻¹)

Lecture directe avec la solution inconnue : angle de rotation mesuré : $1 = +50,4^\circ$

Lecture après inversion du saccharose : prélever 50 mL de solution à doser et les placer dans une fiole d'Erlenmeyer avec 0,5 mL d'HC/ concentré. Porter à ébullition 3 à 4 min, le temps nécessaire à l'hydrolyse du saccharose et laisser refroidir. Le contenu de la fiole est versé quantitativement dans une fiole jaugée de 100 mL. Après ajustage on mesure l'angle de rotation : $2 = -2,15^\circ$.

Dans les 2 cas le tube polarimétrique à une longueur de 2 dm.

Données :

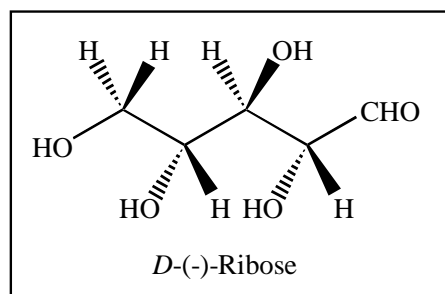
- $[\alpha_0]_D^{20}(\text{saccharose}) = +66,5^\circ \quad M = 342,31 \text{ g.mol}^{-1}$
- $[\alpha_0]_D^{20}(\text{glucose}) = +52,5^\circ \quad M = 180,16 \text{ g.mol}^{-1}$
- $[\alpha_0]_D^{20}(\text{fructose}) = -93,0^\circ \quad M = 180,16 \text{ g.mol}^{-1}$

1- Rappeler la loi de variation du pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active en solution en fonction de la concentration.

2- Déterminer les concentrations C_G et C_S .

Exercice 17

Le *D*-(-)-Ribose, un aldopentose, est l'un des constituants essentiels de l'acide ribonucléique (ARN). Il possède la structure suivante :



1-Que signifie *D* ? Que signifie (-) ?

2-Combien de carbones asymétriques possède le ribose ?

Identifiez les avec un astérisque.

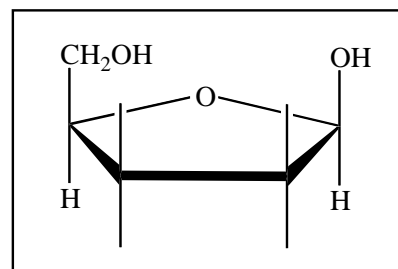
Déterminer leur configuration absolue. Justifier votre réponse.

3-Combien existe-t-il de stéréoisomères pour un aldopentose ($O=CH[CH(OH)]_3CH_2OH$) ?

4-Donner le nom complet (avec la stéréochimie) du *D*-ribose en nomenclature systématique.

5-Représenter ce sucre en projection de Fisher.

6-La forme ouverte d'un sucre est en équilibre avec des formes hémiacétaliques cycliques. Compléter la représentation de Haworth (selon le modèle ci-contre) de l'anomère β du *D*-ribose.



7-La réduction du *D*-ribose conduit au ribitol ($C_5H_{12}O_5$). Représenter ce composé en projection de Fischer. Ce composé est-il optiquement actif ?

Exercice 18

Le *D*-xylose est un aldopentose qui par oxydation nitrique livre un composé **A** inactif sur la lumière polarisée. Le produit **B** résulte de la dégradation de Wohl du *D*-xylose. Par oxydation nitrique **B** conduit à **C** qui est actif sur la lumière polarisée.

Représentez le *D*-xylose, **A**, **B** et **C** selon Fischer en justifiant d'après ce qui précède.

Indiquez les configurations selon les règles C.I.P. des centres chiraux du *D*-xylose représenté ci-dessus.

Bien qu'étant un pentose, le *D*-xylose existe presque exclusivement sous forme cyclique pyranose.

Représentez l'anomère α de la forme cyclique *D*-xylopyranose selon la conformation la plus stable.

Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre les deux anomères α et β ?

Peut-on obtenir le glucose par synthèse de Kiliani-Fischer à partir du *D*-xylose ? Justifiez brièvement votre réponse. Représentez selon Fischer le pentose susceptible de conduire au glucose par Kiliani-Fischer. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre deux hexoses formés par réaction de Kiliani-Fischer sur un pentose.

Exercice 19

Le *D*-ribose, symbolisé par **A**, est l'un des stéréoisomères correspondant à la formule : $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$

1-Combien cette formule présente-t-elle de carbones asymétriques ?

Quel est le nombre de stéréoisomères correspondant à cette formule ?

Combien **A** possède-t-il d'épimères ? de diastéréoisomères ?

A présente-t-il l'activité optique ?

2-**A** est traité par l'acide cyanhydrique HCN dans l'eau, conduisant à **B** qui est réduit par H_2 en présence de Pd/BaSO₄ suivi d'hydrolyse en milieu acide ; on obtient un hexose désigné par **C**.

Quel est le nombre de stéréoisomères obtenus dans le cas de **B** ? dans le cas de **C** ?

Les stéréoisomères obtenus dans le cas de **C** sont-ils : énantiomères, épimères, diastéréoisomères ?

3-Le traitement de **C** par NaBH_4 suivi d'une hydrolyse conduit à un mélange d'isomères dont l'un ne présente pas d'activité optique.

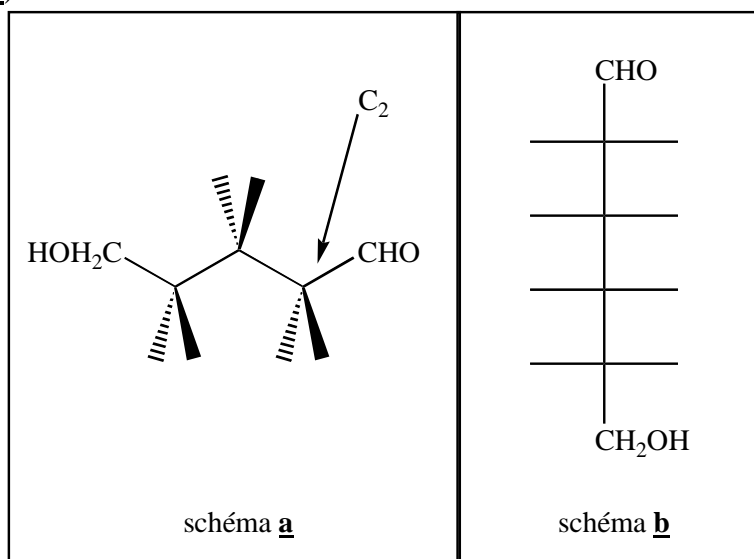
Dessiner en projection de Fischer les diverses formules possibles pour **A**.

La même réaction (réduction par NaBH_4) réalisée directement sur **A** conduit à un pentol inactif sur la lumière polarisée.

Représenter **A** en complétant la structure ci-dessous (schéma **a**).

Indiquer la configuration absolue du carbone n°2.

Représenter en projection de Fischer le composé **C** qui après réduction conduit à un produit inactif (schéma **b**).



4-Ce stéréoisomère **C**, représenté ci-dessus, conduit en milieu acide à un mélange de composés cycliques.

En ne considérant que les composés cycles pyranose à 6 atomes (5 C et 1 O), indiquer, de façon détaillée, le mécanisme de la réaction mise en jeu.

Quel est le nombre de stéréoisomères cycliques obtenus ?

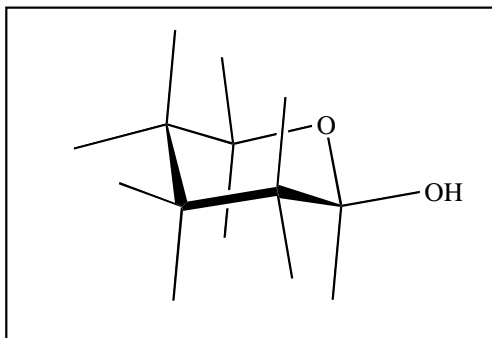
Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?

Les stéréoisomères obtenus sont-ils directement séparables ?

Ces stéréoisomères sont-ils liés par un équilibre chimique ?

Les proportions dans lesquelles ces derniers sont obtenus dépendent-elles de leur stabilité relative ?

Compléter la formule représentant l'un de ces stéréoisomères.



Représenter l'autre conformation chaise de ce composé.

Table des exercices

- 1- Généralités
 - 2- Stéréochimie d'un amino-sucre
 - 3- Le ribose
 - 4- Mannose et mannitol
 - 5- Glucose, fructose et mannose
 - 6- Vitamine C et sorbose
 - 7- Fructose-1,6-diphosphate
 - 8- Aldopentoses
 - 9- Cram et Fisher
 - 10- α -D-furanose et Haworth
 - 11- Identification d'aldopentoses
 - 12- Identification d'aldopentoses
 - 13- Stéréochimie
 - 14- Pouvoir rotatoire
 - 15- Saccharose, glucose et fructose
 - 16- Dosage d'un mélange de glucose et de saccharose
 - 17- Le D-ribose
 - 18- Le D-xylose
 - 19- Synthèse à partir du D-ribose
-