

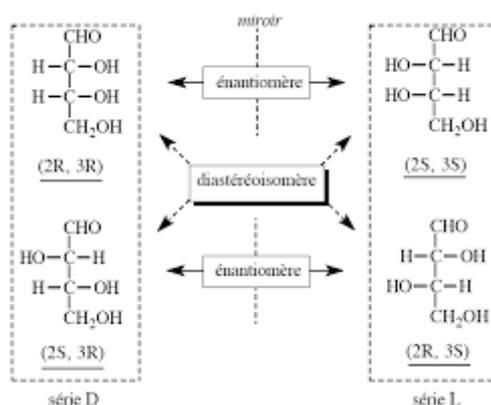
Interrogation 2 en chimie bioorganique

Exercice 1 :

1-Quelle est la différence entre les énantiomères et les diastéréoisomères ?

0,5 ➤ Les énantiomères sont des stéréoisomères chiraux dont l'un est l'image de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

0,5 ➤ Les diastéréoisomères des stéréoisomères non énantiomères, l'un n'est pas l'image de l'autre dans un miroir plan et non superposables. La diastéréoisométrie exige l'existence d'au moins deux carbones asymétriques.

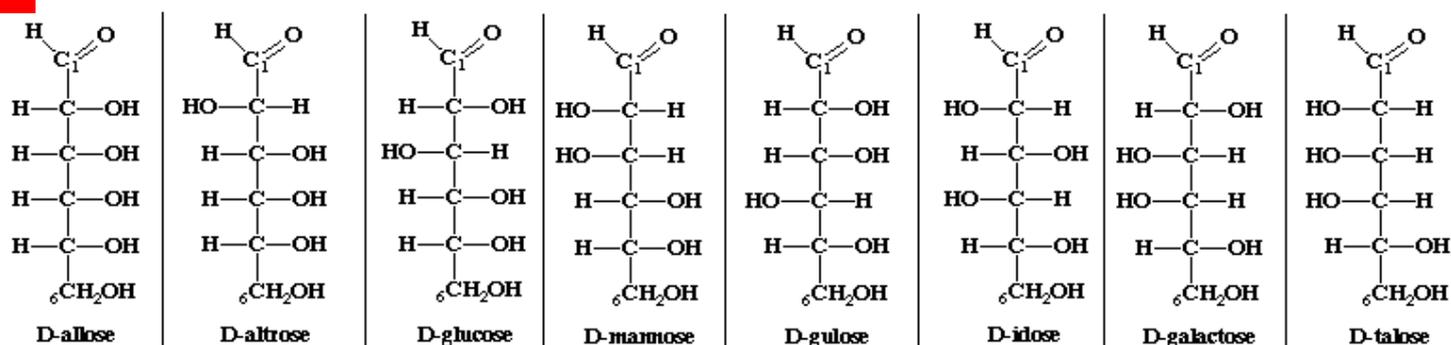


2-Donner les représentations de Fischer du composé suivant :



1 Cette formule représente les Aldohexoses, vu l'existence de 4C^* , soit $2^4 = 16$ stéréoisomères. 8 composés de la série D (voir ci-dessous) et leur énantiomères de la série L.

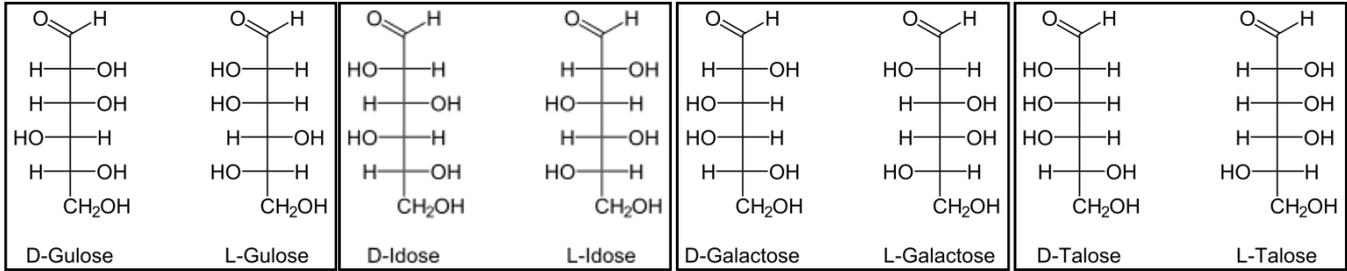
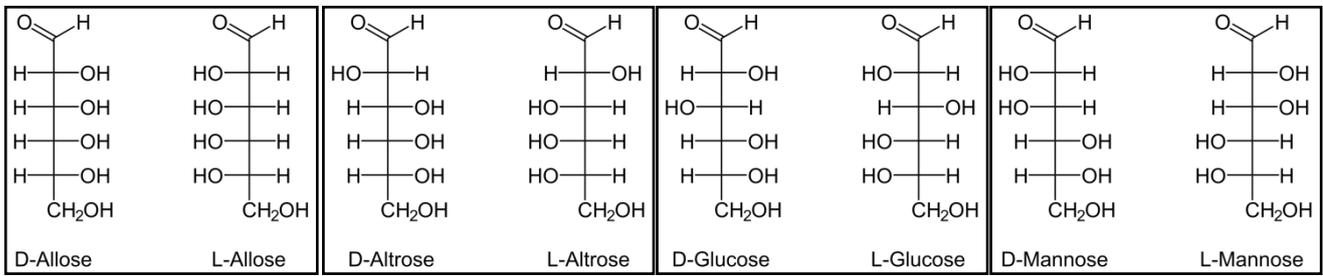
1+1



E. Jaspard (2008)

3-Classer les en diastéréoisomères et en couples énantiomères :

1+1 ➤ Couples énantiomères



➤ Diastéréoisomères

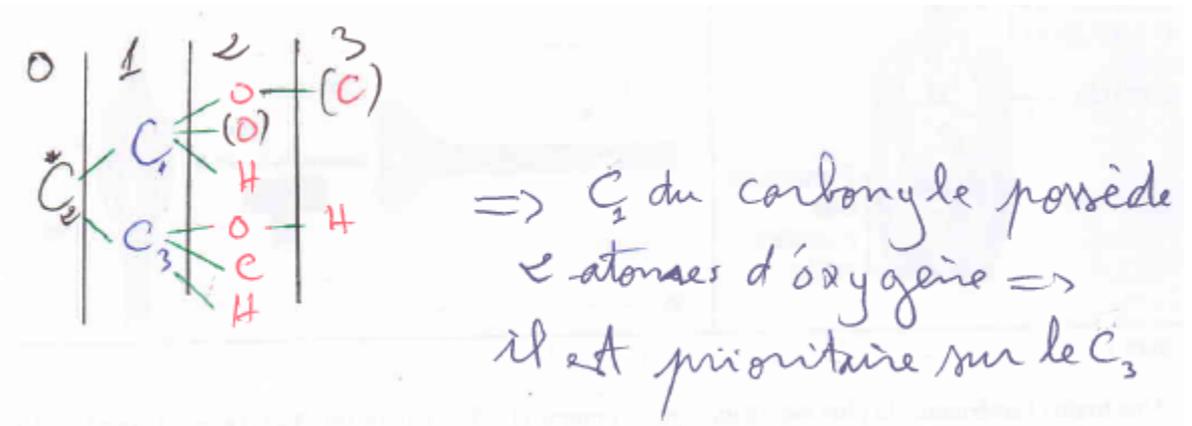
1 A part les couples énantiomères les autres combinaisons (couples) sont des diastéréoisomères.

4-Déterminer la configuration absolue (S,R) de tous les couples énantiomères.

On prend pour exemple le D-Allose :

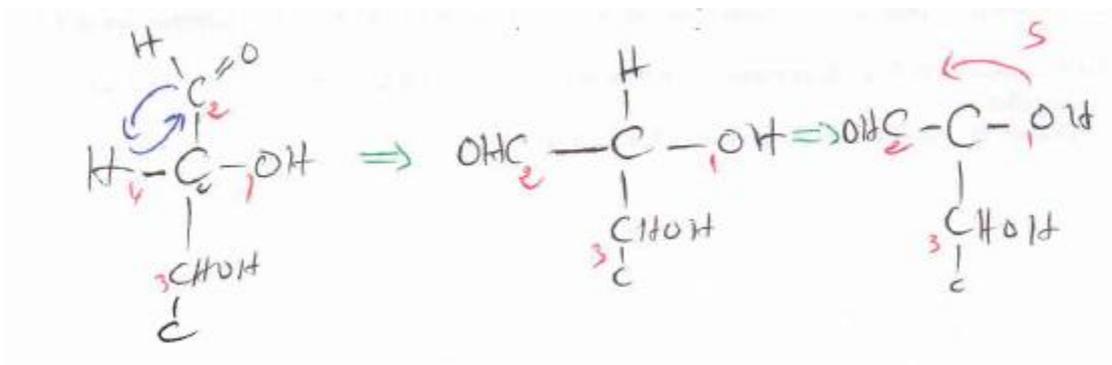
- 0,25 ➤ On détermine les carbones asymétriques(C*) : C₂,C₃,C₄,C₅
- 0,25 ➤ On précise l'ordre de priorité décroissant des substituant du carbone 2 : OH > C > C > H

Le problème se pose pour le C1 et C3, lequel est-il prioritaire par rapport à l'autre ?



Soit l'ordre de priorité décroissant des substituants du *C₂ : OH > CHO > HOHCC > H

- 0,25 ➤ Permuter deux substituants pour mettre la dernière priorité (H) derrière le plan vertical :



0,25

➤ On en conclue que le C*₂ est en configuration R.

2

Soit les configurations absolues de tous les couples énantiomères :

- Allose (D/L) : 2R,3R,4R,5R / 2S,3S,4S,5S
- Altrose (D/L) : 2S,3R,4R,5R / 2R,3S,4S,5S
- Glucose (D/L) : 2R,3S,4R,5R / 2S,3R,4S,5S
- Mannose (D/L) : 2S,3S,4R,5R / 2R,3R, 4S,5S
- Gulose (D/L) : 2R,3R,4S,5R / 2S,3S,4R,5S
- Idose (D/L) : 2S,3R,4S,5R / 2R,3S,4R,5S
- Galactose (D/L) : 2R,3S,4S,5R / 2S,3R,4R,5S
- Talose (D/L) : 2S,3S,4S,5R / 2R,3R,4R, 5S

-Donner le nom commun et le nom systématique de l'isomère de fonction -entrant dans la composition du saccharose- du :

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

Nom commun : **fructose** 0,25

Nom systématique : (3S,4R,5R)-1,3,4,5,6-Pentahydroxyhexan-2-One 0,75

Exercice 2 :

1-Donner la définition de la réaction de condensation. 1

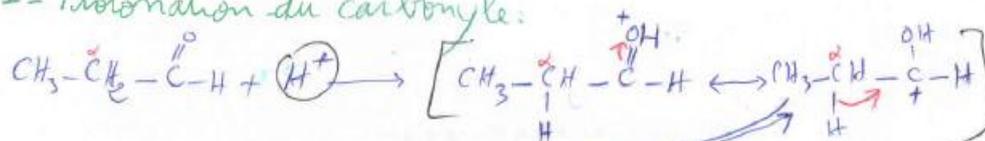
Réaction caractérisée par l'addition de deux molécules pour former un composé plus grand avec l'élimination d'une petite molécule, généralement l'eau. Exemple : réaction d'aldolisation, céto-lisation, estérification,....

2-Proposer le mécanisme de la condensation du propanal avec lui-même en milieu basique est en milieu acide.

➤ En milieu basique :

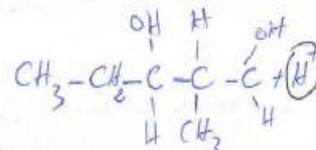
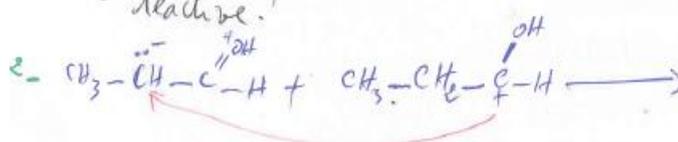
0,75

1- Protonation du carbonyle:



forme énolique très réactive.

0,75



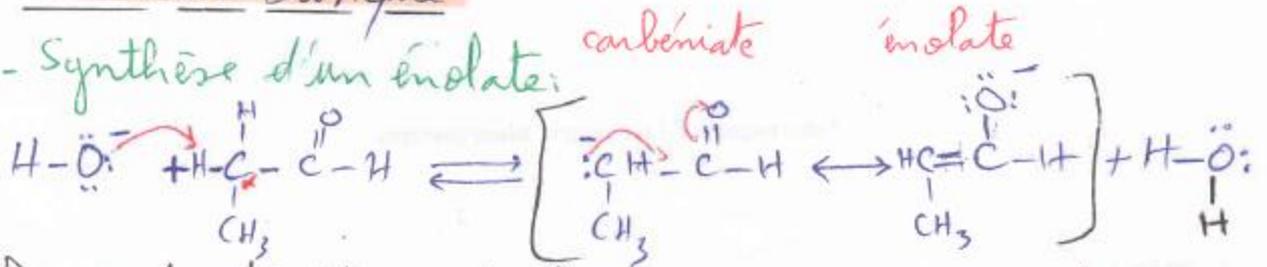
3-Hydroxy-2-méthylpentanal

La condensation du propanal

en milieu Basique

0,5

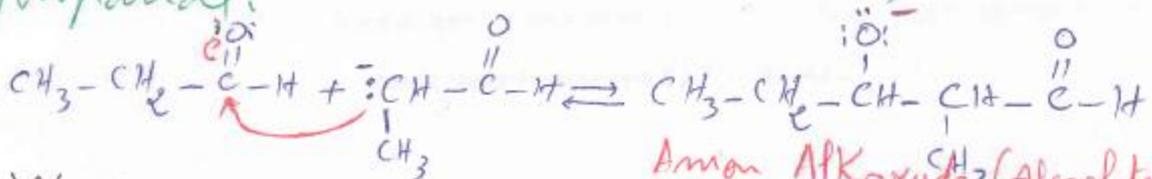
1. Synthèse d'un énolate:



Durant cette étape, la base (ion hydroxyde) enlève un proton au carbone α d'une molécule de propanal pour produire un anion énolate stabilisé par résonance (mésomérie).

0,5

2. Attaque nucléophile sur le carbonyle d'une autre propanal:

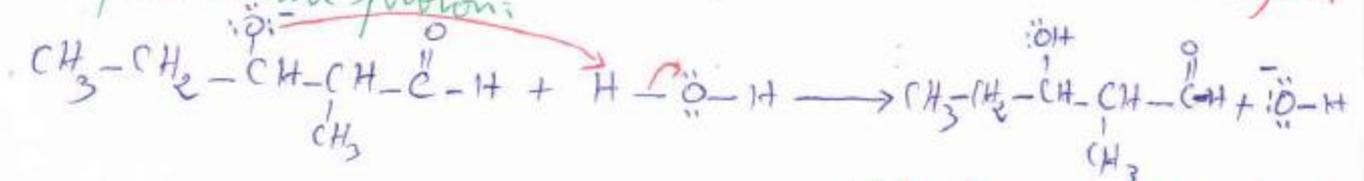


Anion Alkoxyde (Alcoolate, Aldolate)

L'énolate agit ensuite comme un nucléophile - comme un carbanion - et attaque le carbone du carbonyle d'une deuxième molécule d'aldéhyde (propanal), ce qui donne un anion Alkoxyde.

0,5

3. Capture d'un proton:



3-hydroxy-2-méthylpentanal