

TP1 : STRUCTURE DES ALDOSES

I- NOTIONS D'ISOMERIE STRUCTURALE :

Les oses simples diffèrent l'un de l'autre non seulement par le nombre d'atomes de carbone mais également par la position dans l'espace des groupements OH. On trouve ainsi dans les glucides une série d'isomères.

Pour ce fait, plusieurs montages de modèle moléculaire seront réalisés durant ce TP à partir d'un Glycéraldéhyde (sucre à 3 carbones) et du Glycérol (dérivé du triose).

1- Construisez deux modèles de la molécule de Glycérol : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

- Faites pivoter les atomes de C autour des axes C-C.

- a. Arrivez-vous à rendre ces deux modèles superposables ?

- b. Existe-t-il 2 isomères optiques (Stéréoisomères) du glycérol ?

c. Les molécules de glycérol contiennent-elles un carbone asymétrique ?

2- Construisez un modèle de la molécule de Glycéraldéhyde : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$

- a. Cette molécule de triose contient-elle un C^* asymétrique ? si oui lequel ?

- b. Construisez un deuxième modèle de molécules de glycéraldéhyde de sorte qu'il soit l'image du précédent dans un miroir.
- c. Faites pivoter les atomes de carbones des 2 molécules autour des axes C-C
- d. Arrivez-vous à rendre les deux molécules superposables ?
- e. Comment appelle-t-on ces deux isomères ?

3- CONVENTION ET PROJECTION DE FISCHER :

1- CONVENTION :

Lors du montage d'un modèle de molécule d'ose, on convient de présenter le modèle à l'observateur via une position bien précise :

- a. Le squelette carboné est vertical.
- b. La fonction la plus oxydée (aldéhyde ou cétone) est orientée vers le haut.
- c. Les liaisons entre carbones s'éloignent de l'observateur (chaîne carbonée vers l'arrière).
- d. Dans cette position, les atomes formant l'alcool secondaire et liés horizontalement au carbone asymétrique, sont dirigés vers l'observateur.

2- PROJECTION :

La représentation des modèles de molécules d'oses sur une surface plane se fait conventionnellement de la manière suivante :

- Représentation Linéaire :

- La chaîne carbonée est représentée par une droite.
- Les groupements des extrémités s'écrivent CHO et CH₂OH.
- Les groupements OH situés sur les C* sont figurés par un trait perpendiculaire à la droite verticale du côté où ils apparaissent à l'observateur dans un modèle présenté suivant la convention de FISCHER.
- Les atomes d'H situés sur C* ne sont pas figurés.

- Représentation graphique :

- Les liaisons C-C du squelette carboné sont représentées par des traits pleins.
- Les tiges de liaisons dirigées vers l'observateur sont figurées par un triangle plein. 
- Les tiges de liaisons s'éloignant de l'observateur dans ce même modèle sont figurées par des traits interrompus (- - - -) 

3- En vous inspirant des deux projections (linéaire et graphique selon la convention de Fischer) :

- Représentez les deux modèles de Glycéraldéhyde (L et D)**

II- FILIATION DES OSES :

La filiation des oses se fait par élongation de la chaîne carbonée vers le haut. Tous les Aldoses peuvent être synthétisés à partir du Glycéraldéhyde. On passe d'un ose (n) à l'ose supérieur (n+1) en ajoutant un groupe CHOH entre le carbone terminal qui porte la fonction alcool primaire et le carbone carbonyle adjacent.

1- A partir du modèle du D-Glycéraldéhyde, intercalez entre le C1 et C2 un groupement CHOH afin d'obtenir une molécule de tétrose.

- Combien de c* asymétrique cette molécule de tétrose contient- elle ?
- Quels sont- ils ?
- Combien de stéréoisomères de tétrose Ya - t – il donc ?
- Quels sont-ils?
- Combien d'isomères optiques de tétrose obtient – on en partant du D glycéraldéhyde ?
- Quels sont-ils?
- Faite pivoter les atomes de C des 2 modèles de tétrose autour des axes C-C-C
- Arrivez-vous à les rendre superposable ?

- i. Comment appel-t-on ces isomères ?

- j. Représentez ces deux molécules selon la convention de Fisher.

2- Transformez tous les modèles de D tétrorse en D-Erythrose et intercalez entre C1 et C2 un groupement H-C-OH afin d'obtenir un modèle de molécule de Pentose.

- a. Combien de C* asymétriques, cette molécule de pentose contient-elle ?
- b. Quels sont-ils ?
- c. Combien d'isomères optiques de pentose obtient-on en partant du D glycéraldéhyde ?

3- Transformez les modèles de D pentose en D-Hexose en intercalant entre C1 et C2 un groupement CHOH.

- a. Combien de C* asymétriques cette molécule d'hexose contient-elle ?
- b. Quels sont-ils ?
- c. Combien d'isomères optiques d'hexose obtient-on en partant :
 - Du D glycéraldéhyde
 - Du D érythrose
 - Du D arabinose
 - Du D ribose

III- CYCLISATION ET NOTION D'ANOMERIE :

La structure linéaire ou structure à chaîne ouverte des oses ne rend pas compte de toutes leurs propriétés dès que le nombre des atomes est supérieur à 4. En effet, remarquez que votre modèle d'hexose est presque cyclique. Les oses à 5 ou 6 atomes de carbone sont naturellement sous forme cyclique ayant 5 cotés (furanne), ou 6 cotés (pyranne).

1- Prenez le modèle de D hexose construit précédemment :

- Cassez la double liaison entre C et O de la fonction aldéhyde.
- Complétez la tétravalence du C₁ en réduisant la fonction aldéhyde, 1 polyalcool (composé intermédiaire de l'hexose dans le passage de la forme linéaire à la forme cyclique)
- Enlevez une liaison C₁-H et la liaison O-H du C₅.
- Etablissez une liaison entre C₁ et O du C₅. Vous établissez aussi le pont oxydique intrachîne dans l'ose ainsi l'hexose se trouve sous forme cyclique (pyranne).
- Remarquez que les 5 atomes de C sont dans un même plan. Ils forment un cycle plan. le C₆ (non impliqué dans le cycle) pointe au-dessous de ce plan.
- Prenez la molécule de telle sorte que le C₆ soit dirigé vers le haut et par conséquent le pont oxydique. Ainsi vous êtes en mesure de déterminer la série de l'ose

2- Anoméris

- Le modèle construit possède-t-il un nouveau centre d'asymétrie ?
- Si oui, Désigner-le.
- Comment appel-t-on ce nouveau centre chirale ?
- Quels sont les deux isomères obtenus après cyclisation ?
- Faites des pivotations de la liaison C1-OH
- Arrivez-vous à orienter le OH du C1 vers le bas ?
- Si oui, comment appel-t-on ce phénomène ?

- Si ou, pourquoi ?

3- Représentation de la forme Cyclique : PROJECTION DE HAWORTH

La représentation en perspective de Haworth facilite la représentation des diverses formes cycliques elle utilise un certain nombre de conventions :

- Le cycle est perpendiculaire au plan de la feuille, les liaisons en avant étant épaissies,
 - Le carbone le plus oxydé (fonction héli-acétalique) est à droite,
 - La position des groupements hydroxyles est fonction de leur position dans la représentation de Fischer :
- les OH situé à gauche de la chaîne carbonée dans la représentation de FISCHER sont représentés dans celle de HAWORTH au-dessus du plan du cycle.
 - les OH situés à droite de la chaîne carbonée dans la représentation de FISHER sont représentés dans celle de HAWORTH au-dessous du plan du cycle.

Représentez le D-Hexose obtenu selon les conventions de HAWORTH et de FISCHER.

IV- CONFORMATION SPATIALE ET STABILITE:

- Les études de la stabilité conformationnelle du cyclohexane ont montré qu'il peut être sous deux formes : Une Configuration Chaise et une autre Bateau.

- En partant sur le principe que les forces de répulsion entre substituants sont faibles si ces derniers sont éloignés les un des autres :

- **Qu'elle serait la configuration la plus stable ? et pourquoi ?**

