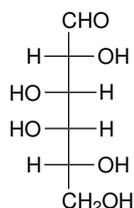


TD : Chimie des sucres

EXERCICE 1

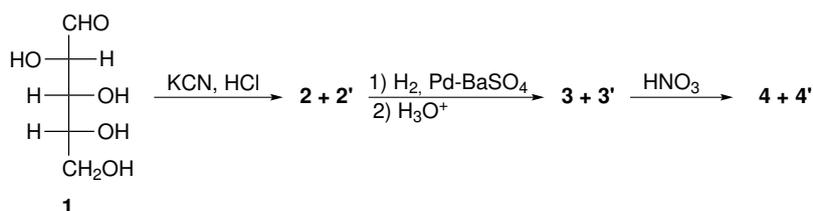
On considère le galactose en représentation de FISCHER :



- À quelle série appartient cet hexose ?
- Écrire les différentes formes cycliques possibles à 5 et à 6 chaînons selon la représentation de HAWORTH, en identifiant les formes α et β .
- Représenter les cycles à 6 chaînons en conformation chaise.

EXERCICE 2

Le D-arabinose **1** est soumis à la suite réactionnelle décrite ci-dessous :



- Rappeler le mécanisme de formation d'une cyanhydrine à partir d'un aldéhyde ? Donner la représentation de FISCHER des deux composés **2** et **2'** obtenus.
- L'hydrogénation catalytique des composés **2** et **2'** suivie d'une hydrolyse en milieu acide aqueux permet la réduction de la fonction nitrile en fonction aldéhyde. Expliquer les différentes étapes de cette transformation en donnant le mécanisme associé. Donner la représentation de FISCHER des deux composés **3** et **3'** obtenus et les nommer.
- L'action oxydante d'acide nitrique concentré fournit les diacides **4** et **4'**. Sachant que l'épimère en position 3 de **4** est un diacide inactif sur la lumière polarisée, en déduire les formules de **4**, **3** et **2**.
- Le composé **3** conduit en milieu acide à un mélange de composés cycliques. En ne considérant que les cycles pyranoses, détailler le mécanisme de la réaction mise en jeu. Dessiner le conformère le plus stable.

EXERCICE 3

- Lorsque le D-galactose est soumis à l'action d'une solution anhydre d'acide chlorhydrique dans le méthanol, on obtient selon les conditions opératoires quatre glycosides **1**, **2**, **3** et **4** que l'on dessinera en formule cyclique selon HAWORTH.
- Parmi les quatre glycosides précédents, on ne considère que les deux espèces β , notés **2** et **4**. Ces derniers sont soumis à l'action de l'acétone en milieu anhydre pour donner **5** et **6**. Les représenter en détaillant le mécanisme de leur formation.
- Ces deux composés **5** et **6** sont ensuite soumis à la suite réactionnelle ci-dessous :
 - NaH, CH₃I dans le DMF (*N,N*-diméthylformamide)
 - HCl 2 mol·L⁻¹, 100 °C
 - NaBH₄

On obtient ainsi deux dérivés, **7** et **8** que l'on dessinera en formule plane projetée selon FISCHER. Montrer comment cette séquence permet de vérifier la structure attribuée à **5** et **6**.

EXERCICE 4

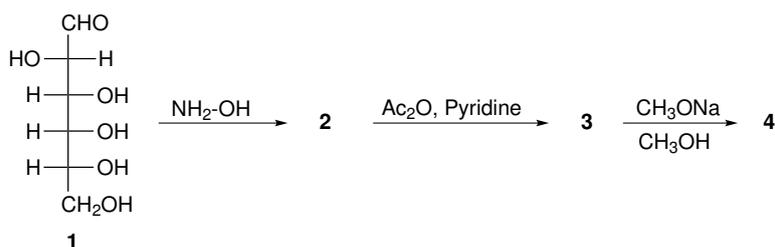
Il existe une enzyme qui oxyde la fonction alcool primaire du D-glucose en fonction aldéhyde. La RMN ^1H dans le D_2O montre l'absence de fonction aldéhyde pour ce composé. Proposer les structures cycliques les plus probables.

EXERCICE 5

La cellulose est un polymère constitué d'unités D-glucopyranose liées par des liaisons glycosidiques $\beta(1\rightarrow4)$. Une conformation "régulière" dite de HERMANS est souvent observée pour ce polymère : elle est caractérisée par l'existence d'une liaison hydrogène entre l'oxygène d'un cycle D-glucopyranose et l'hydrogène en position 3 d'un cycle voisin. Dessiner cette conformation avec soin, en se limitant à deux résidus D-glucopyranose contigus sous forme chaise.

EXERCICE 6

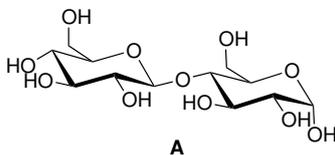
On considère la suite réactionnelle suivante :



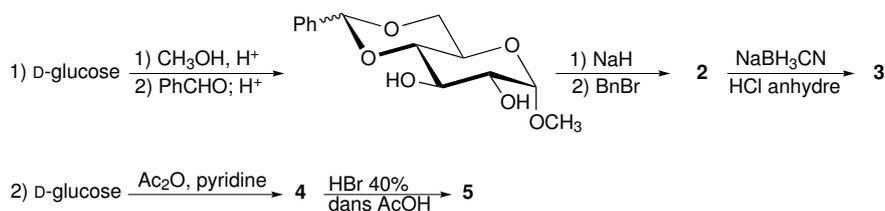
1. Écrire les formules des composés **2**, **3** et **4** en projection de FISCHER.
2. Donner les mécanismes des transformations associées.

EXERCICE 7

On souhaite synthétiser un analogue du cellobiose **A** à partir des monosaccharides protégés **3** et **5**.

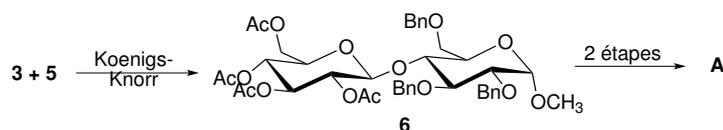


Ces derniers sont obtenus à partir du D-glucose selon la suite réactionnelle suivante :



1. Donner les mécanismes des réactions menant au composé **1**.
2. Donner la structure de **2** et **3** ainsi que le mécanisme pour le passage de **2** à **3**.
3. Donner la structure des composés **4** et **5** et expliquer pourquoi l'anomère α est obtenu majoritairement pour le composé **5**.

Les composés **3** et **5** sont ensuite mis en présence de sel d'argent pour donner le produit de glycosylation **6**.



resume Donner les réactifs permettant le passage de **6** à **A**.