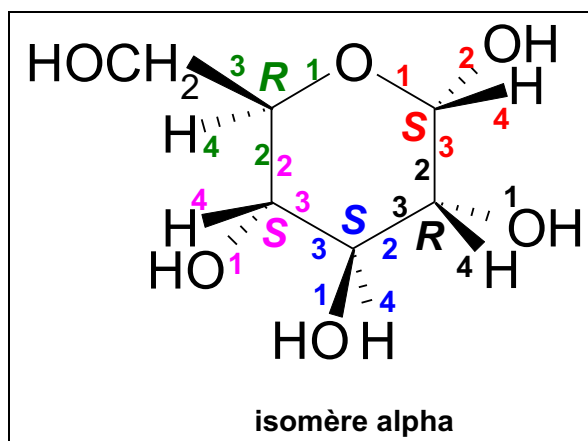


Corrigé exercice 17

SUCRES ET AUTRES ÉDULCORANTS

A) Le glucose

1) Les stéréodescripteurs sont indiqués à côté de chaque atome asymétrique, ainsi que les priorités des groupes, sur la figure ci-dessous :



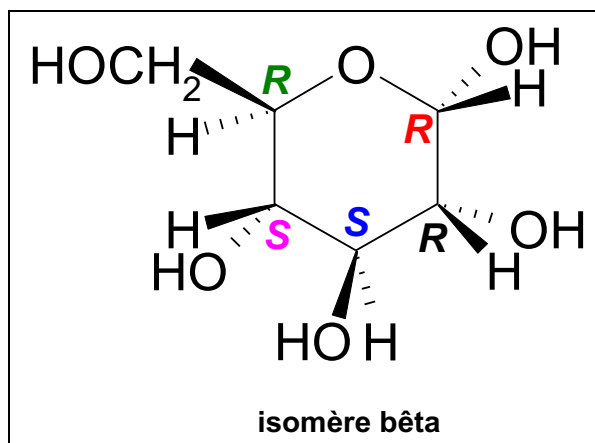
Rappels : il faut recopier la molécule en 3 dimensions, de préférence exactement comme sur l'énoncé, pour déterminer les stéréodescripteurs.

Il est conseillé d'utiliser des couleurs pour bien distinguer chaque atome asymétrique et les priorités correspondantes.

Les atomes H éventuellement nécessaires doivent être ajoutés, afin qu'on distingue bien quatre numéros autour de chaque atome asymétrique.

Les priorités des groupes doivent être indiquées, mais il n'est pas a priori nécessaire de les justifier par l'arborescence de Cahn, Ingold et Prelog si l'énoncé ne le demande pas.

Pour l'isomère bêta, on constate que l'atome H et le groupe OH de l'atome de carbone n°1 sont inversés. Il s'agit donc de l'autre configuration absolue, de descripteur R. Tous les autres atomes asymétriques ont la même configuration que dans l'isomère alpha :



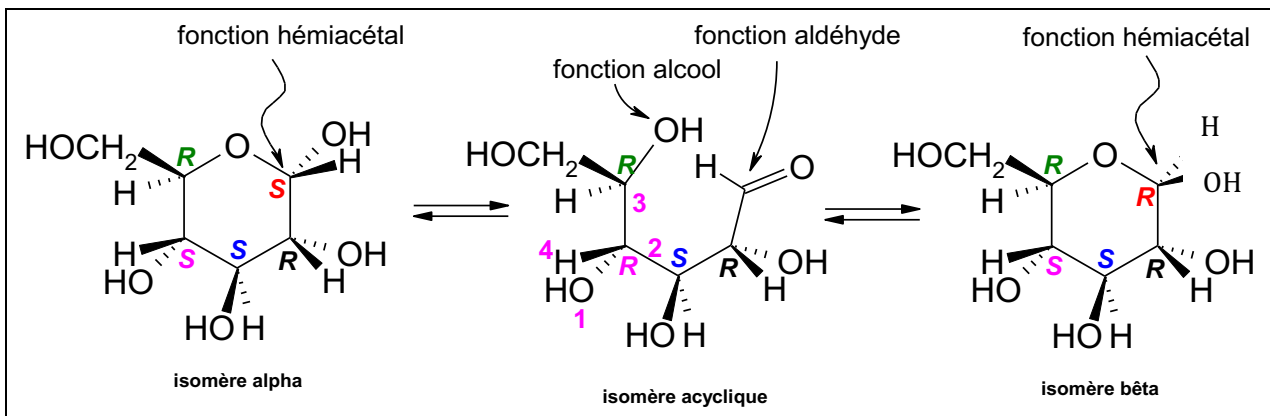
2) Entre α et β , le carbone n°1, celui qui porte la fonction hémiacétal, est de configuration absolue différente. Donc α et β sont des stéréo-isomères de configuration.

En revanche, comme les atomes de carbones n°2, 3, 4 et 5 ont la même configuration absolue dans les deux molécules, on en déduit qu'elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.

α et β sont donc des stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères :

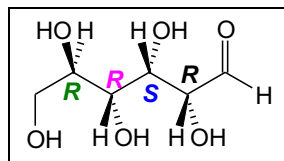
ce sont des diastéréo-isomères.

3) α et β sont deux stéréo-isomères de configuration, donc des molécules fondamentalement différentes. On ne peut passer de l'une à l'autre que par une transformation chimique, en l'occurrence un rétrohémicétylation conduisant à la forme acyclique, suivie d'une nouvelle hémicétylation :

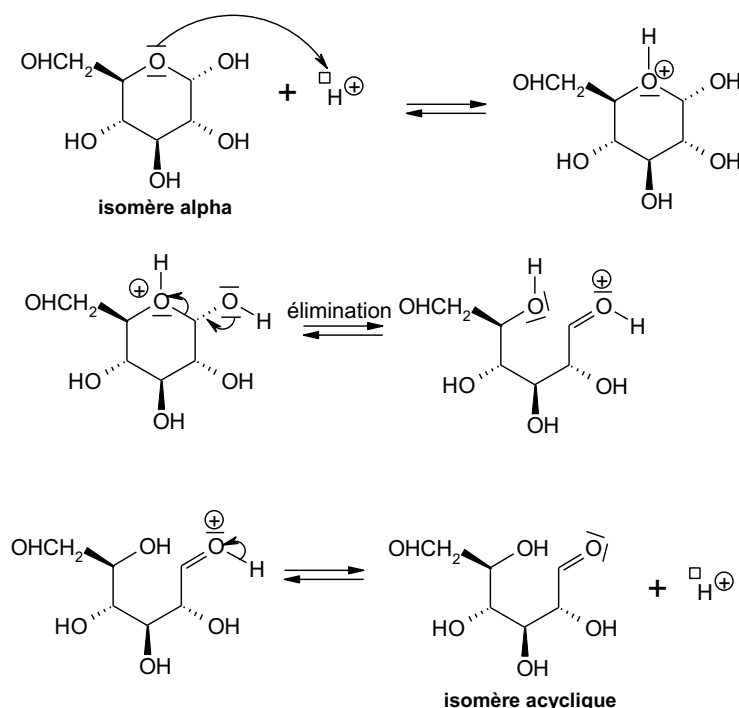


Notons que les configurations des quatre atomes asymétriques non concernés par la réaction ne sont pas modifiées ; en revanche, le changement de fonction entraîne un changement des ordres de priorités des groupes autour de l'atome n°4 dans l'isomère acyclique. Celui-ci change donc arbitrairement de stéréodescripteur.

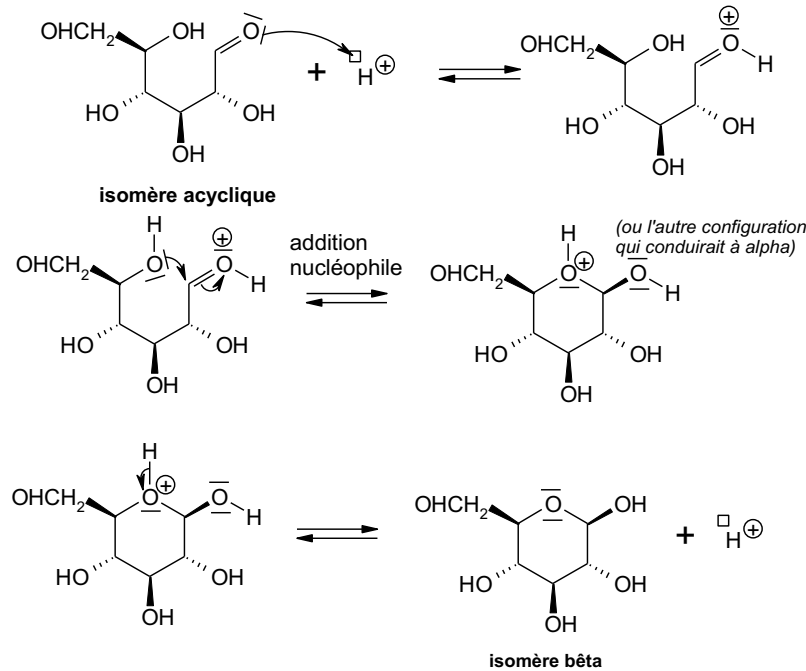
On demande de représenter selon une perspective linéaire l'isomère acyclique, qui est un isomère de structure (de fonction) des isomères alpha et bêta. L'atome de carbone numéro 1, qu'il est demandé de placer à l'extrémité droite, est celui portant la fonction aldéhyde. Pour les atomes asymétriques, on trouve leur configuration absolue en imaginant que l'on « déplie » la molécule acyclique écrite ci-dessus ou, si on a du mal à voir ainsi, on utilise les stéréodescripteurs :



4) On écrit par exemple le passage de l'isomère alpha à l'isomère acyclique (rétro-hémicétylation). La première étape consiste en une protonation de l'oxygène de l'hémicétyl, ce qui crée un bon nucléofuge, expulsé ensuite par la reformation de la liaison double CO très stable, par une réaction d'élimination. La déprotonation finale régénère le catalyseur H^+ :



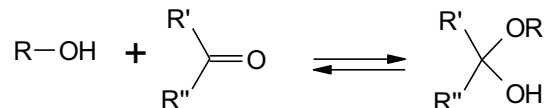
Cet isomère acyclique étant moins stable que les formes cycliques dans le cas des sucres, il se recyclise immédiatement. Après activation électrophile par protonation, l'addition nucléophile crée un atome asymétrique avec deux configurations possibles, selon la face du carbonyle par lequel approche le groupe OH. On écrit ici l'obtention de l'isomère bêta :



5) Comme on l'a montré dans le mécanisme précédent, l'atome asymétrique qui différencie alpha et bêta est créé lors de l'étape d'addition nucléophile.

La fonction aldéhyde (protonnée ou non) étant plane (type VSEPR AX₃), le nucléophile peut approcher par l'une ou l'autre des faces de ce plan, ce qui crée l'une ou l'autre des configurations.

6) Une réaction d'hémiacétalisation s'effectue a priori entre deux molécules qui s'associent pour en donner une seule :



Elle est donc très défavorable entropiquement (gain d'ordre).

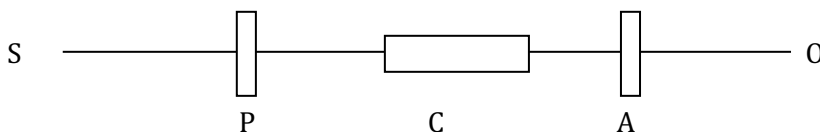
Dans le cas des sucres, l'hémiacétalisation est **intramoléculaire**, ce qui est beaucoup moins défavorable entropiquement.

Par ailleurs, on peut supposer que la forme cyclique est plus stable énergétiquement en solution aqueuse que la forme linéaire, peut-être pour des raisons de solvatation par l'eau plus efficace.

7) Le pouvoir rotatoire d'une solution se mesure avec un

polarimètre de Laurent.

Il est constitué des éléments suivants, alignés dans l'axe du rayon lumineux :



S : source lumineuse monochromatique (en général une lampe à vapeurs de sodium)

P : polariseur (qui polarise rectilignement le rayon lumineux)

C : cuve, contenant la solution à analyser

A : analyseur (de même nature qu'un polariseur, mais pouvant être tourné autour de l'axe du rayon)

lumineux)

O : observateur, agissant sur l'analyseur pour repérer la direction de polarisation

Remarque : il s'agit d'un schéma simplifié ne représentant que les pièces essentielles. On n'a pas représenté les lentilles, les lames demi-onde permettant d'obtenir différentes plages lumineuses, le vernier permettant la mesure de l'angle...

Le pouvoir rotatoire est l'angle duquel la direction du champ électrique de la lumière polarisée rectilignement est déviée à la suite de la traversée de la cuve.

8) Juste après la dissolution, seule la forme α est présente, à la concentration massique :

$$C_0 = \frac{2,00 \text{ g}}{5,00 \text{ mL}} = 0,400 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

En portant la solution au reflux en milieu acide pendant une heure, on peut considérer que l'équilibre chimique est atteint. Le tableau d'avancement donne (x désigne ici l'avancement volumique massique à l'équilibre ; on peut raisonner avec des masses car il s'agit d'isomères de même masse molaire) :

	isomère α	\rightleftharpoons	isomère β
état initial	C_0		0
équilibre	$C_0 - x$		x

D'après la loi de Biot et son additivité, le pouvoir rotatoire mesuré est donc (avec $\ell = 1,00 \text{ dm}$ la longueur de la cuve) :

$$\alpha = [\alpha_a]_D^{25^\circ\text{C}} \ell (C_0 - x) + [\alpha_b]_D^{25^\circ\text{C}} \ell x$$

On en déduit x :

$$x = \frac{\alpha - [\alpha_a]_D^{25^\circ\text{C}} \ell C_0}{\ell ([\alpha_b]_D^{25^\circ\text{C}} - [\alpha_a]_D^{25^\circ\text{C}})} = 0,255 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

On a donc les concentrations massiques suivantes à l'équilibre :

$$\text{Isomère alpha : } C_\alpha = C_0 - x = 0,145 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

$$\text{Isomère bêta : } C_\beta = x = 0,255 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

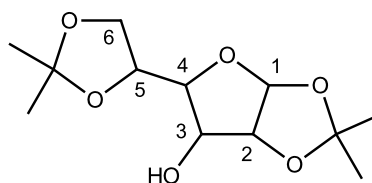
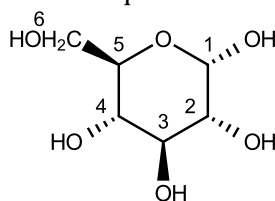
À l'équilibre, on sait que le quotient réactionnel Q est égal à la constante d'équilibre, donc :

$$K^\circ = \frac{C_\beta}{C_\alpha} = 1,8$$

Notes : À l'équilibre, $K^\circ = \frac{a_\beta}{a_\alpha} \approx \frac{[\beta]}{[\alpha]}$ si on assimile activité et concentration molaire, ce qui est sans doute une approximation assez grossière ici, car les concentrations sont élevées. On ne donnera pas plus de deux chiffres significatifs pour K° .

$\frac{[\beta]}{[\alpha]} = \frac{C_\beta}{C_\alpha}$: le rapport des concentrations molaires est égal au rapport des concentrations massiques puisqu'il s'agit d'isomères (même masse molaire).

9) En repérant l'unique atome de carbone portant deux atomes d'hydrogène, l'atome n°6, on peut retrouver la position de chaque atome de carbone dans l'acétal :



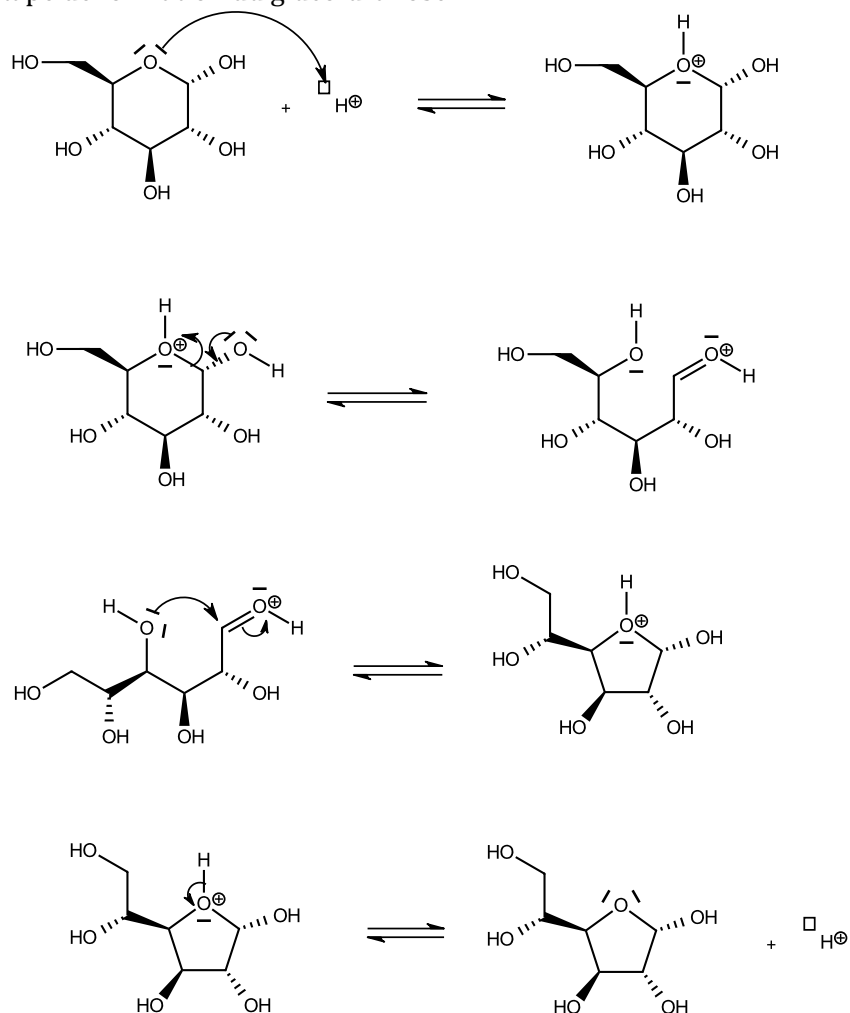
Ainsi, on constate :

- que le cycle « **glucopyranose** » a été remplacé par un cycle « **glucofuranose** », c'est-à-dire un cycle à

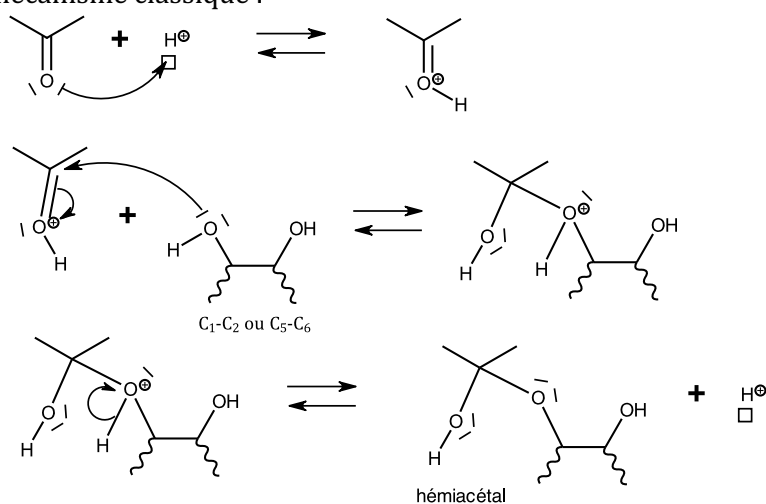
seulement cinq atomes. Ceci n'a pu se faire que par rétrohémicétylation, suivie d'une nouvelle hémicétylation, mettant en jeu le groupe hydroxyle porté par l'atome de carbone n°4 du glucose. On note également, même si ce n'est pas précisé sur la structure de l'acétal, que la configuration de l'atome n°1 doit être telle que le groupe OH se retrouve en cis du groupe OH de l'atome n°2, afin que la formation du dioxolane soit ensuite possible.

- que deux fonctions diols vicinaux (sur deux atomes successifs, ici C₁ – C₂ et C₅ – C₆) sont alors situés en bonne position pour subir une **acétylation avec la propanone** et former ainsi les cycles dioxolanes particulièrement stables.

Mécanisme de l'étape de formation du glucofuranose :



L'acétylation avec la propanone peut alors se produire, sur les deux fonctions diols vicinaux C₁ – C₂ et C₅ – C₆, selon le mécanisme classique :

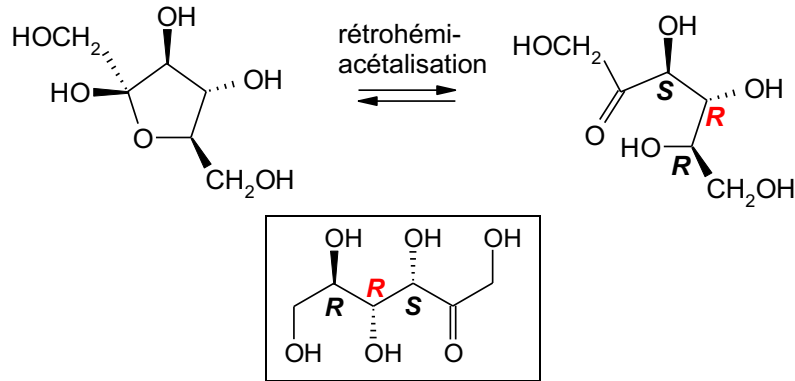


13) Les pouvoirs rotatoires sont additifs. Or le glucose est dextrogyre, comme on l'a vu dans la partie A). Comme un mélange de glucose et de fructose est lévogyre, c'est nécessairement que

le fructose est lévogyre.

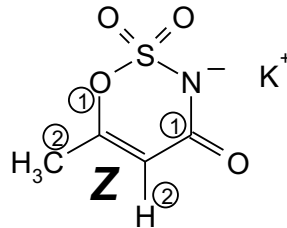
Et on peut même dire qu'en valeur absolue, le pouvoir rotatoire spécifique du fructose est supérieur à celui du glucose, puisque le caractère lévogyre l'emporte dans le mélange équimolaire.

14) On reprend la forme cyclique du fructose écrite à la question 11, on écrit le produit de la rétrohémiacétalisation pour obtenir la forme cyclique... et on « déplie » pour présenter la molécule comme à la question 3. L'utilisation des stéréodescripteurs permet d'éviter toute erreur...



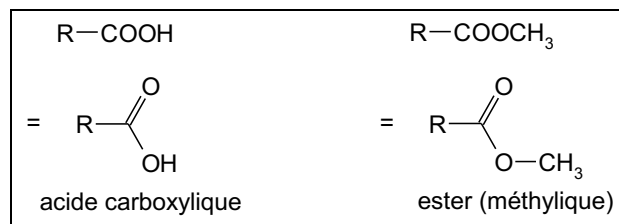
C) Autres édulcorants

15) Le stéréodescripteur est Z car les groupes prioritaires sont en cis par rapport à la liaison double.

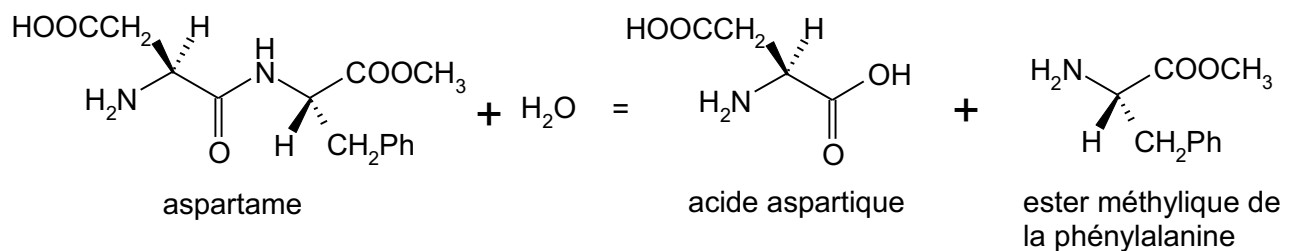


16) On ne peut pas inverser la configuration de la liaison double, car sinon le cycle ne pourrait exister.

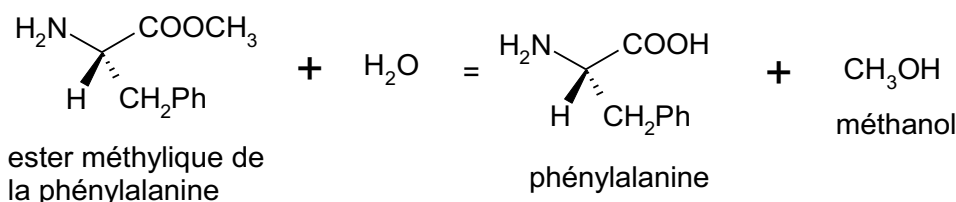
17) Il s'agit des fonctions **acide carboxylique** et **ester** :



On voit que l'aspartame, lorsqu'il s'hydrolyse, ne libère pas de la phénylalanine mais l'ester méthylique de la phénylalanine :



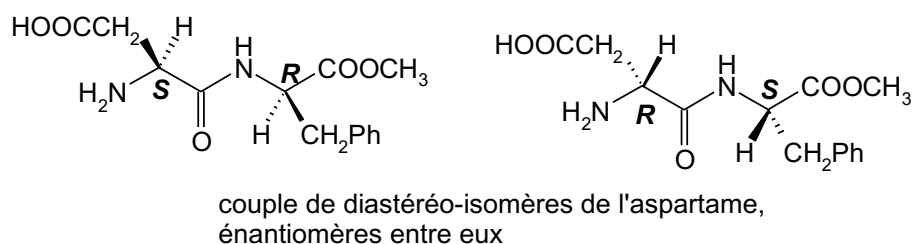
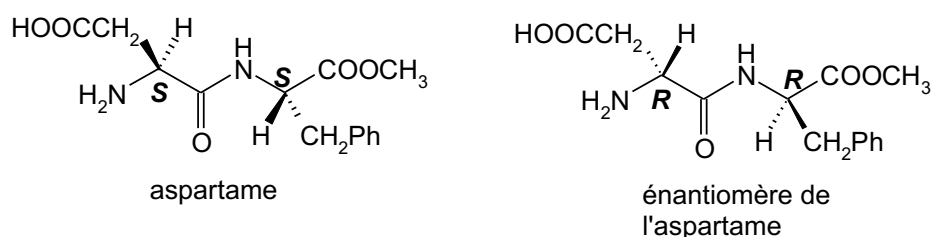
Or la fonction ester, en catalyse acide ou en catalyse basique, a tendance à s'hydrolyser à son tour, ce qui conduit à la libération de méthanol :



Le méthanol est un alcool connu pour sa très haute toxicité. Cependant, la réaction ci-dessus étant lente et les concentrations mises en jeu étant très faibles, le méthanol ainsi libéré n'est pas nocif pour l'organisme, tant qu'on consomme l'aspartame en quantité raisonnable.

18) L'aspartame possède deux atomes asymétriques, portant des substituants différents. Il ne peut donc pas exister de stéréo-isomère ayant un plan de symétrie, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de composé méso :

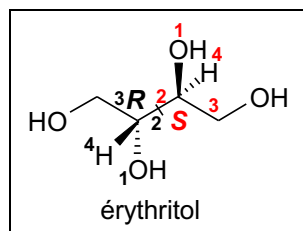
L'aspartame admet 3 stéréo-isomères de configuration
(c'est à dire qu'il y a 4 stéréo-isomères en comptant l'aspartame) :
son énantiomère et deux diastéréo-isomères, énantiomères entre eux.



Toutes ces molécules ont a priori des **pouvoirs sucrants différents**.

En effet, les diastéréo-isomères ont toutes leurs propriétés différentes. Mais **même les énantiomères ne seront pas perçus de la même façon par l'organisme**, car les récepteurs qui déclenchent la sensation du goût dans la langue sont des molécules **chirales**, qui ne s'associent donc pas de manière identique avec l'aspartame et avec son énantiomère.

19) Stéréodescripteurs :

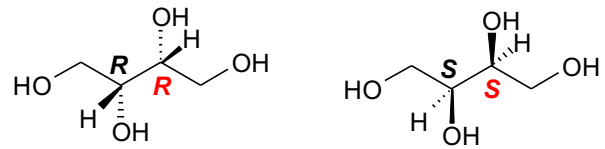
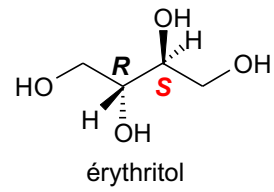


20) L'érythritol possède deux atomes asymétriques portant les mêmes substituants, l'un de descripteur *R*, l'autre de descripteur *S*. Il apparaît donc un **centre de symétrie** entre eux, dans la conformation précédente. C'est un **composé méso**.

L'érythritol est achiral.

21) L'érythritol admet deux diastéréo-isomères, énantiomères entre eux, l'un de stéréodescripteurs (*R,R*), l'autre de stéréodescripteurs (*S,S*) :

En le comptant, il existe 3 stéréo-isomères de l'érythritol.



couple de diastéréo-isomères de l'érythritol,
énantiomères entre eux