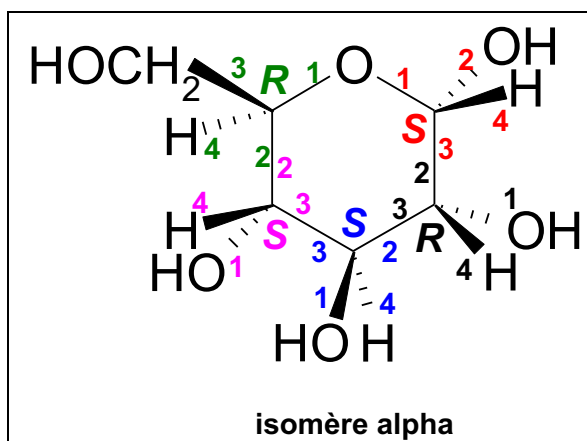


Corrigé exercice 21

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 :



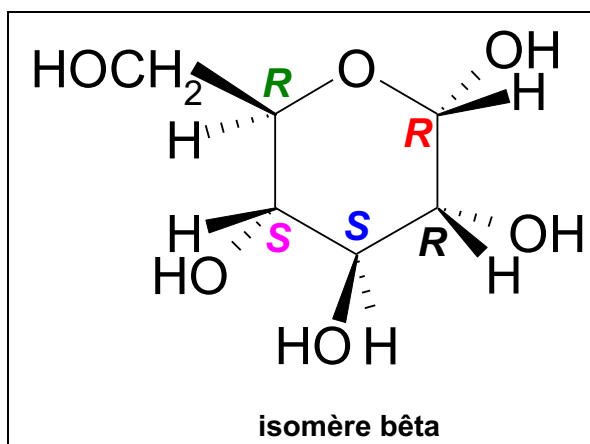
Rappels : il faut recopier la molécule en 3 dimensions, de préférence exactement comme sur l'énoncé, pour déterminer les stéréodescripteurs.

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 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 :



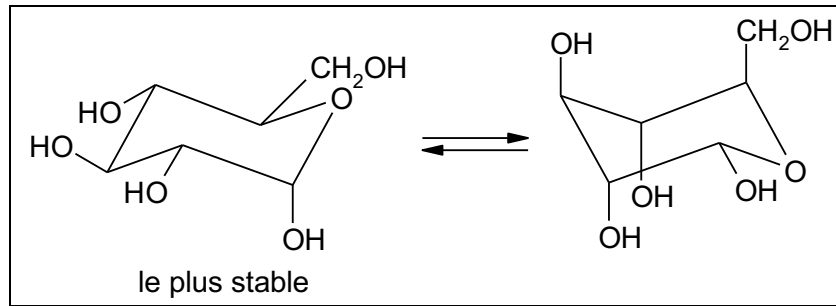
2) Entre α et β , le carbone n°1 est de configuration absolue différente. Donc ce sont des stéréoisomères de configuration.

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 :

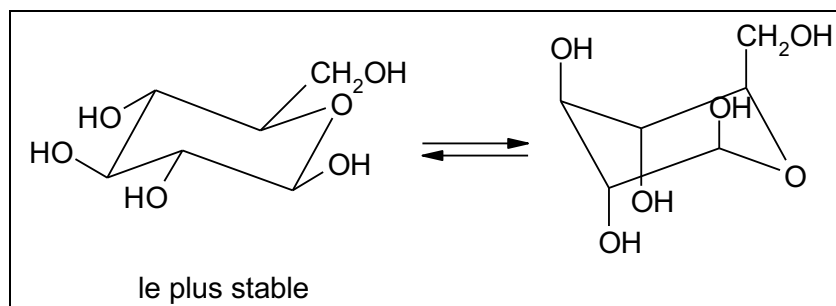
ce sont des diastéréo-isomères.

3) On écrit les deux conformères chaise en équilibre de α et on compare leur stabilité :



La conformation de gauche est bien plus stable, car un seul groupe OH est en position axiale (en répulsion stérique avec deux H axiaux). Dans la conformation de droite, **les répulsions stériques 1,3-diaxiales sont bien plus défavorables** (groupe CH_2OH , très encombrant, avec groupe OH et atome H en axial sur la face supérieure ; groupes OH entre eux sur la face inférieure).

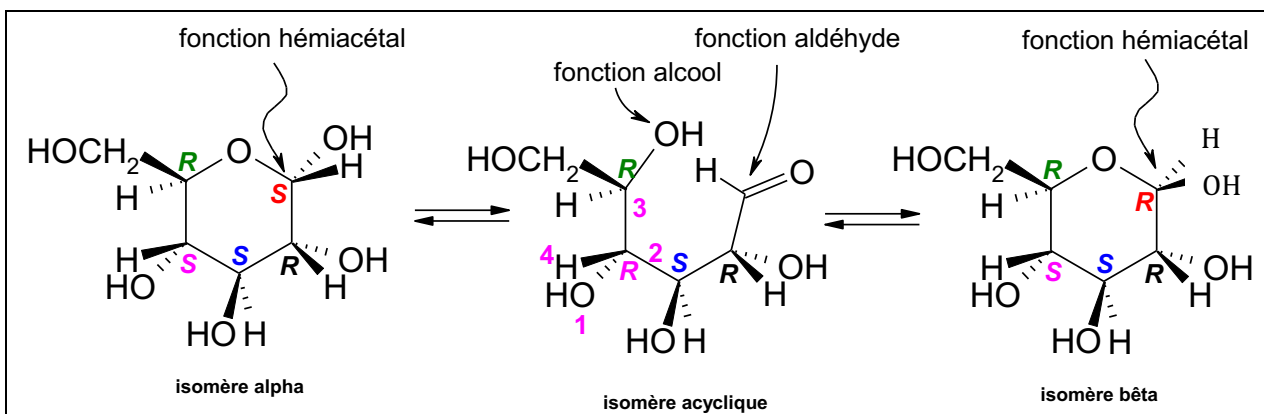
Pour la molécule β , la situation est plus simple. Le conformère le plus stable est celui où **tous les substituants** sont en position équatoriale :



4) De par la configuration de ses atomes asymétriques, la molécule β existe dans une conformation (à gauche ci-dessus) où **tous les substituants sont en position équatoriale**, où il n'y a donc aucune répulsion 1,3-diaxiale. Ce n'est pas le cas pour α , où l'un des substituants est axial sur le conformère le plus stable. On peut donc prévoir a priori que

β est plus stable que α .

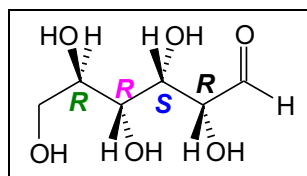
5) α et β sont deux stéréo-isomères de configuration, donc des molécules fondamentalement différentes. On ne peut passer de l'une à l'autre que par une transformation chimique, en l'occurrence un rétrohémicétylation conduisant à la forme acyclique, suivie d'une nouvelle hémicétylation :



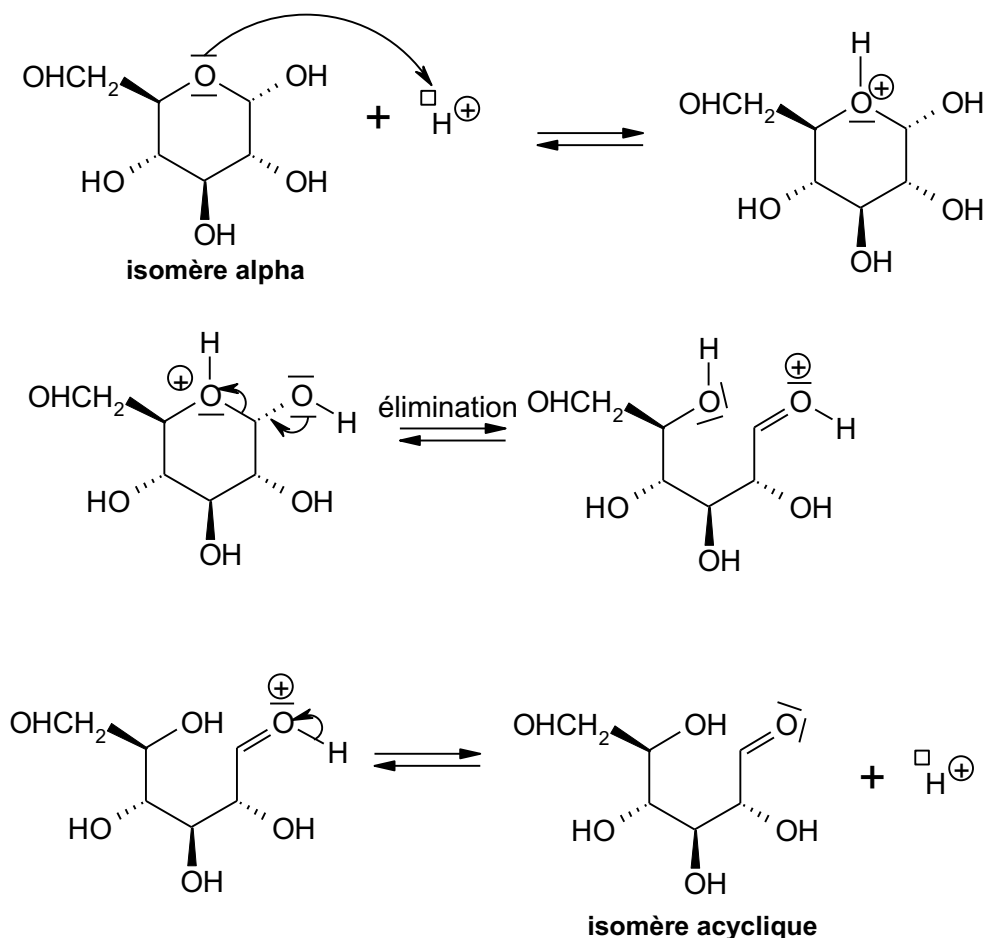
Notons que les configurations des quatre atomes asymétriques non concernés par la réaction ne sont pas modifiées, par contre, le changement de fonction entraîne un changement des ordres de priorités des groupes autour de l'atome n°4 dans l'isomère acyclique. Celui-ci change donc arbitrairement de stéréodescripteur.

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 faut placer à

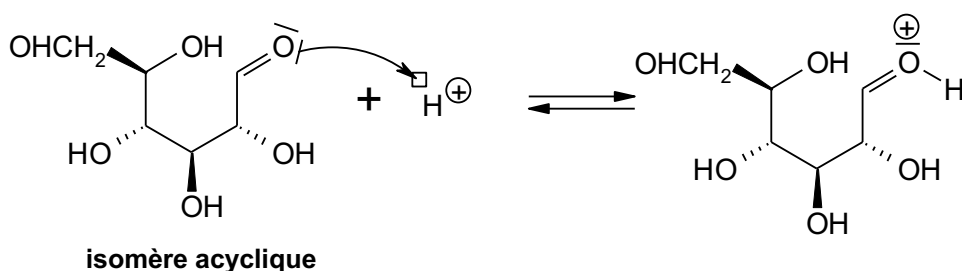
l'extrémité droite, est celui portant la fonction aldéhyde. Pour les atomes asymétriques, on trouve leur configuration absolue en imaginant que l'on « déplie » la molécule acyclique écrite ci-dessus ou, si on a du mal à voir ainsi, on utilise les stéréodescripteurs :

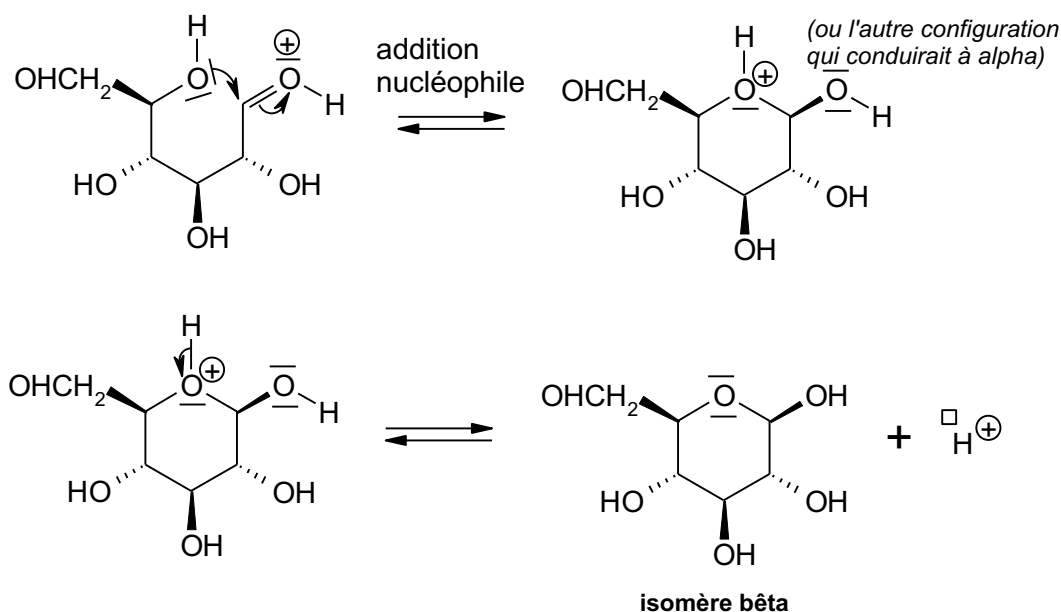


6) On écrit par exemple le passage de l'isomère alpha à l'isomère acyclique (rétro-hémiacétalisation). La première étape consiste en une protonation de l'oxygène de l'hémiacétal, ce qui crée un bon nucléofuge, expulsé ensuite par la reformation de la liaison double CO très stable, par une réaction d'élimination. 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 :

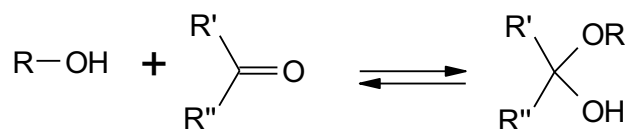




7) Comme on l'a montré dans le mécanisme précédent, l'atome asymétrique qui différencie alpha et bêta est créé lors de l'étape d'addition nucléophile.

La fonction aldéhyde (protonnée ou non) étant plane (type VSEPR AX_3), 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.

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

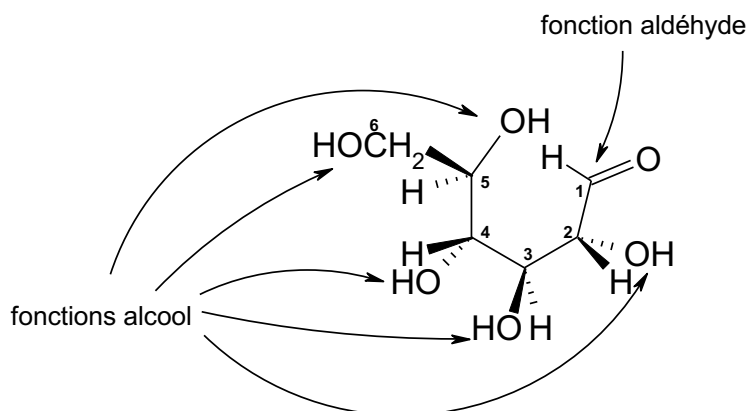


Elle est donc très défavorable entropiquement (gain d'ordre).

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 solvation par l'eau plus efficace.

9) Lors de la cyclisation, les nombreux groupes hydroxyle de la molécule pourraient a priori réaliser l'addition nucléophile :



Selon le groupe hydroxyle, porté respectivement par l'atome de carbone 2, 3, 4, 5 ou 6 qui réagit avec la fonction aldéhyde, on obtient un cycle comportant respectivement 3, 4, 5, 6 ou 7 atomes.

Tous les hémiacétals obtenus alors sont des isomères de structure (de position).

Comme on n'obtient quasiment que les formes alpha et bêta évoquées plus haut (cycles à **6 atomes**) et très peu des autres isomères de position, la réaction d'hémiacétalisation est qualifiée de

régiosélective.

Comme toutes les réactions d'hémiacétalisation/rétrohémiacétalisation sont à l'équilibre thermodynamique en solution aqueuse acide, on est sous **contrôle thermodynamique**. La régiosélectivité est donc due à la **stabilité relative des différents cycles obtenus** (et non pas à un caractère plus ou moins nucléophile des groupes OH).

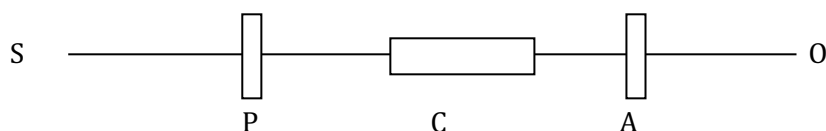
On sait que les cycles à 3 et 4 atomes sont très tendus. Il est donc logique de ne quasiment pas les obtenir. L'interprétation de l'obtention favorisée des cycles à 6 atomes plutôt qu'à 5 ou 7 est plus délicate. On peut dire en tout cas que les isomères alpha et bêta possèdent des conformères chaise très stables, car la majorité voire tous les substituants sont en position équatoriale.

L'expérience montre que ces isomères, en solution dans l'eau, sont beaucoup plus stables que les cycles à 5 ou 7 atomes ou que la forme acyclique.

10) 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.

11) 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 l'avancement volumique massique ; 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 :

$$x = \frac{\alpha - [\alpha_a]_D^{25^\circ\text{C}} \ell C_0}{\ell ([\alpha_b]_D^{25^\circ\text{C}} - [\alpha_a]_D^{25^\circ\text{C}})} = 0,225 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

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

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

$$\text{Isomère bêta : } C_{\beta} = x = 0,225 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

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

$$K^{\circ} = \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha}} = 1,6$$

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° .

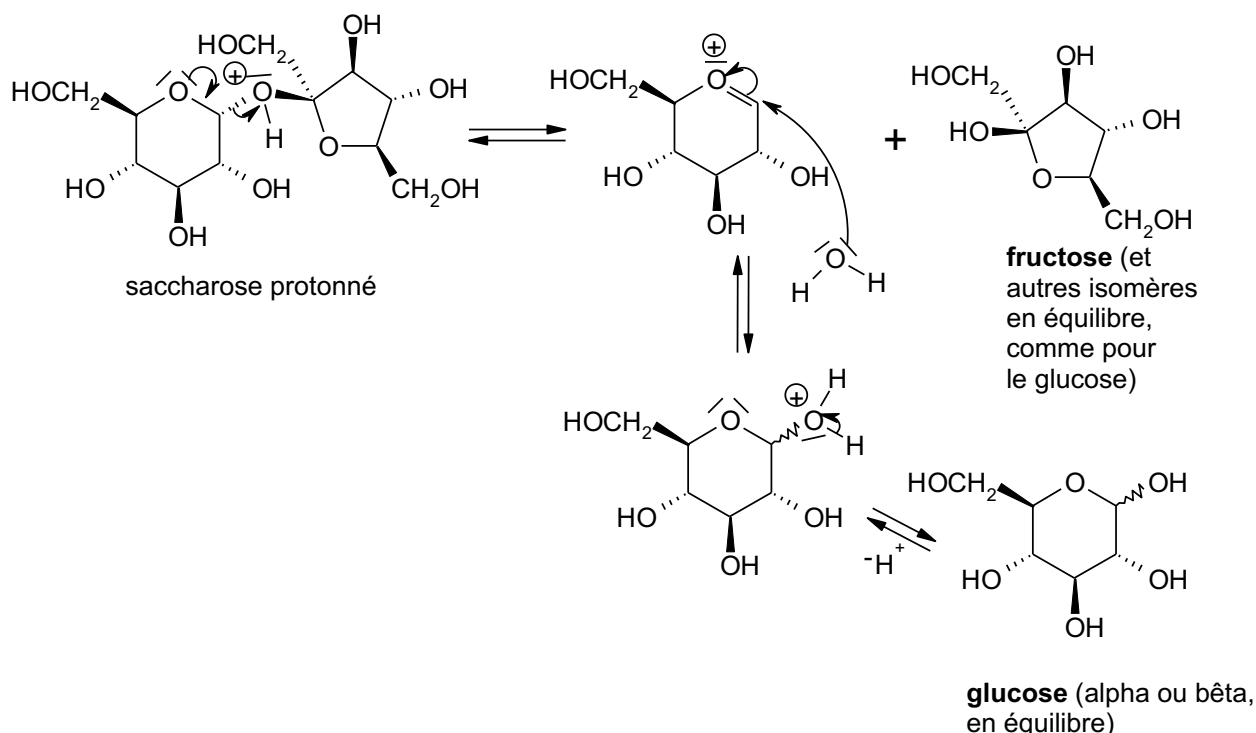
$\frac{[\beta]}{[\alpha]} = \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha}}$: le rapport des concentrations molaires est égal au rapport des concentrations massiques puisqu'il s'agit d'isomères (même masse molaire).

12) $K^{\circ} > 1$: le sens (légèrement) favorable de l'équilibre est donc le sens direct. β est donc légèrement plus stable que α , c'est bien ce qu'on avait prévu à la question 4.

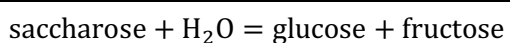
B) Le saccharose

13) Il s'agit de deux fonctions acétal.

14) La fonction acétal est **inerte en milieu neutre ou basique**. En revanche, en milieu acide, les acétals s'hydrolysent facilement. La protonation de l'atome d'oxygène ponté crée en effet un nucléofuge, ce qui amorce la rétroacétalisation, qui conduit à la **séparation des entités glucose et fructose**, par exemple ainsi :



La réaction modélisant cette hydrolyse acide du saccharose peut être symbolisée ainsi :



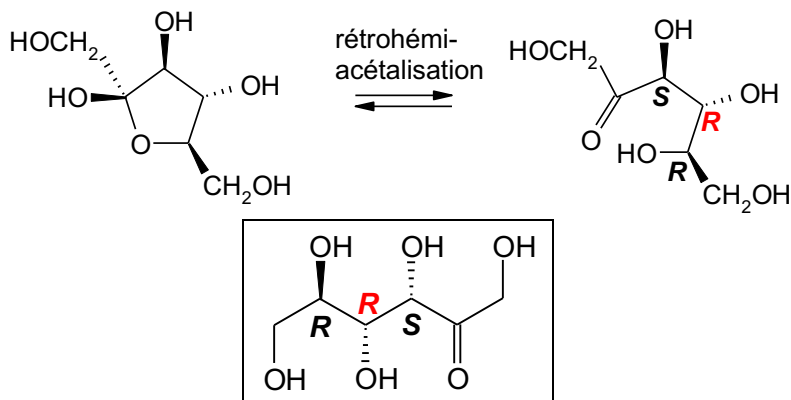
15) dextrogyre = qui fait tourner la direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement vers la droite ($\alpha > 0$) ; lévogyre = qui fait tourner la direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement vers la gauche ($\alpha < 0$).

16) 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.

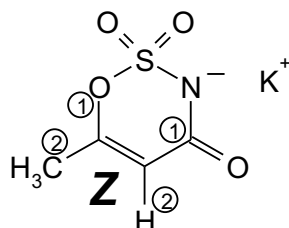
Et on peut même dire qu'en valeur absolue, le pouvoir rotatoire spécifique du fructose est supérieur à celui du glucose, puisque le caractère lévogyre l'emporte dans le mélange équimolaire.

17) On reprend la forme cyclique du fructose écrite à la question 14, on écrit le produit de la rétrohémiacétalisation pour obtenir la forme cyclique... et on « déplie » pour présenter la molécule comme à la question 5. L'utilisation des stéréodescripteurs permet d'éviter toute erreur...



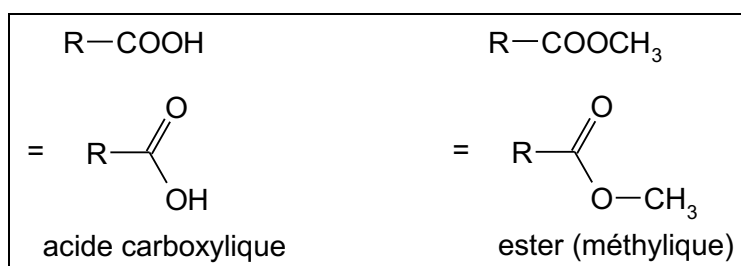
C) Autres édulcorants

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

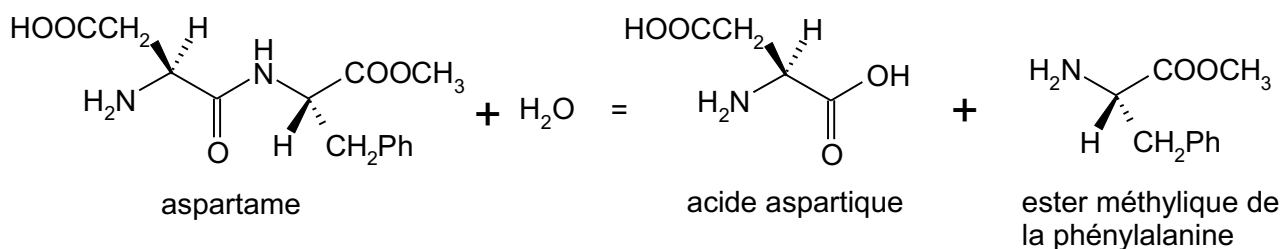


19) On ne peut pas inverser la configuration de la liaison double, car sinon le cycle ne pourrait exister.

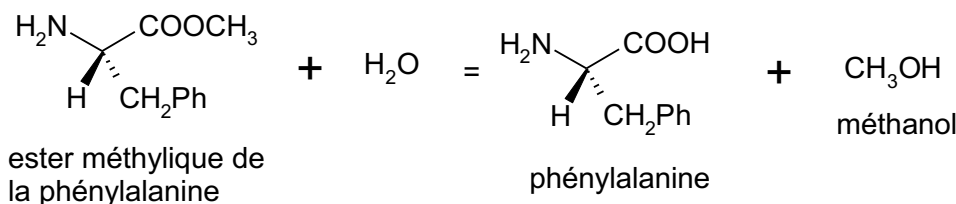
20) Il s'agit des fonctions acide carboxylique et ester :



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



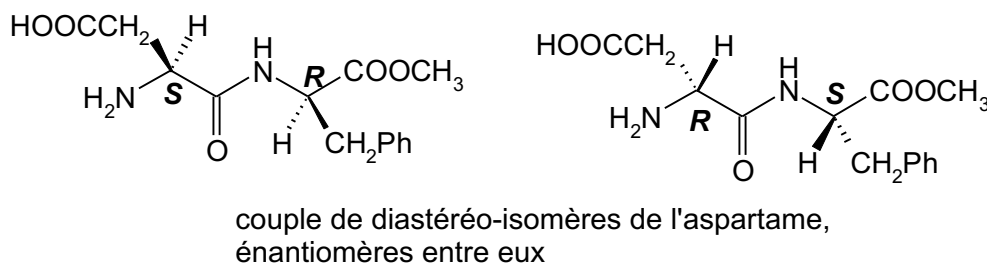
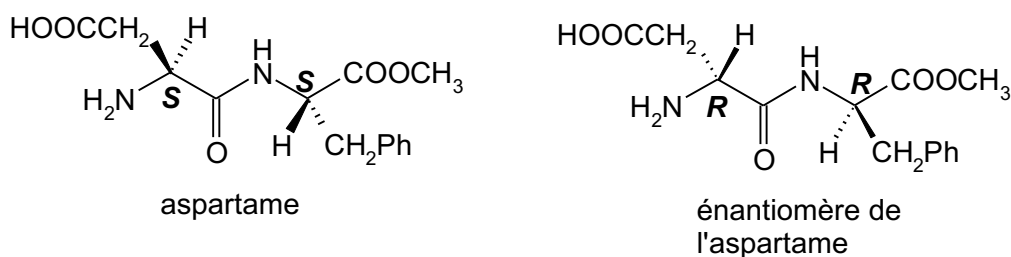
Or la fonction ester, en catalyse acide ou en catalyse basique, a tendance à s'hydrolyser à son tour, ce qui conduit à la libération de méthanol, toxique :



La réaction 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.

21) 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 :

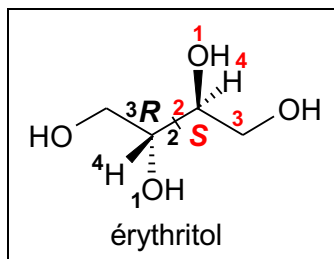
L'aspartame admet 3 stéréo-isomères de configuration (c'est à dire qu'il y a 4 stéréo-isomères en comptant l'aspartame) : son énantiomère et deux diastéréo-isomères, énantiomères entre eux.



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.

22) Stéréodescripteurs :

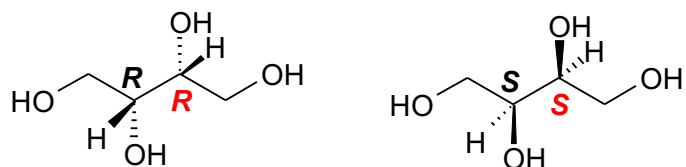
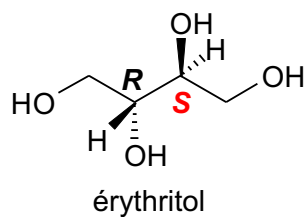


23) L'érythritol possède deux atomes asymétriques portant les mêmes substituants, l'un de descripteur R, l'autre de descripteur S. Il apparaît donc un **centre de symétrie** entre eux, sur la conformation précédente. C'est un **composé méso**.

L'érythritol est achiral.

24) L'érythritol admet deux diastéréo-isomères, énantiomères entre eux :

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



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