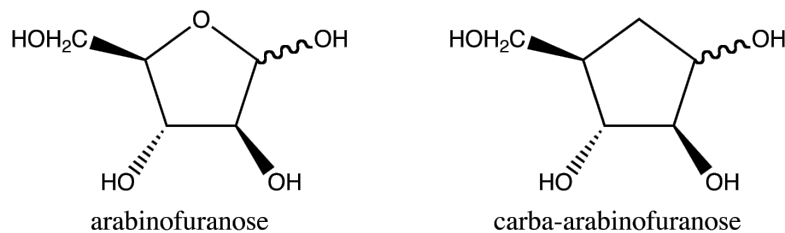


Carba-sucres

Seepersaud M. *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 1793–1795.

Seepersaud M. *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 7801–7803.

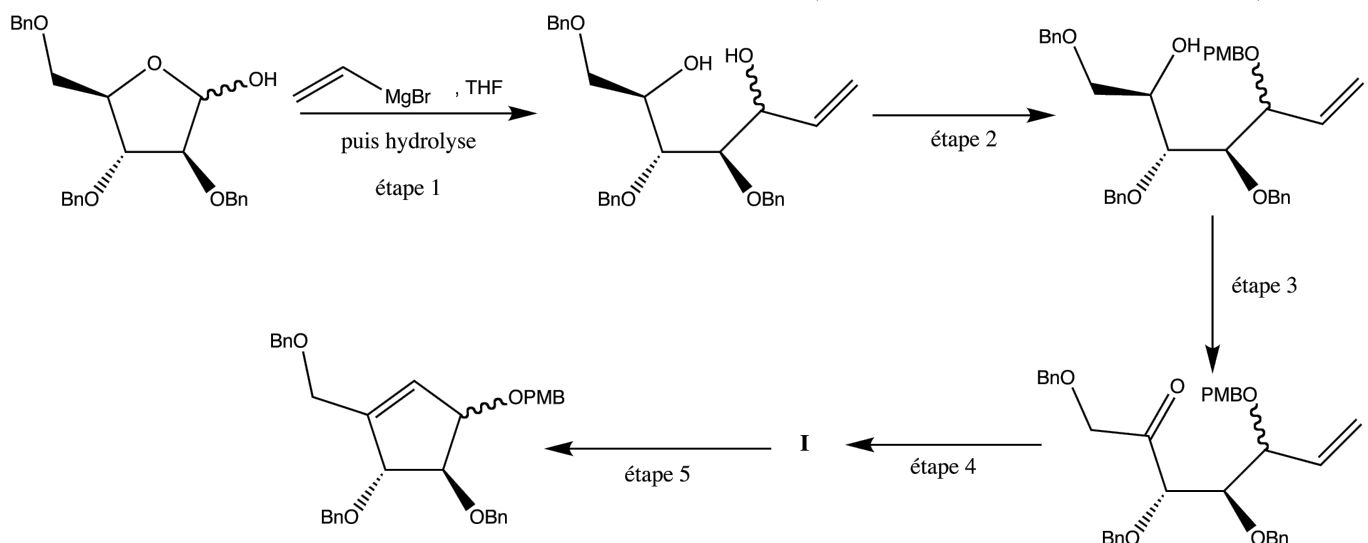
Les carba-sucres sont des analogues de sucres contenant un méthylène $-\text{CH}_2-$ à la place d'un oxygène dans la forme cyclique. Par exemple, le carba-arabinofuranose est le carba-sucre analogue de l'arabinofuranose.



Ces pseudo-sucres sont métabolisés plus difficilement par l'organisme et ont montré un intérêt dans la conception d'antiviraux.

A Synthèse du carba-arabinofuranose

Compléter et expliquer, autant que possible, la synthèse suivante (les mécanismes ne sont pas demandés) :



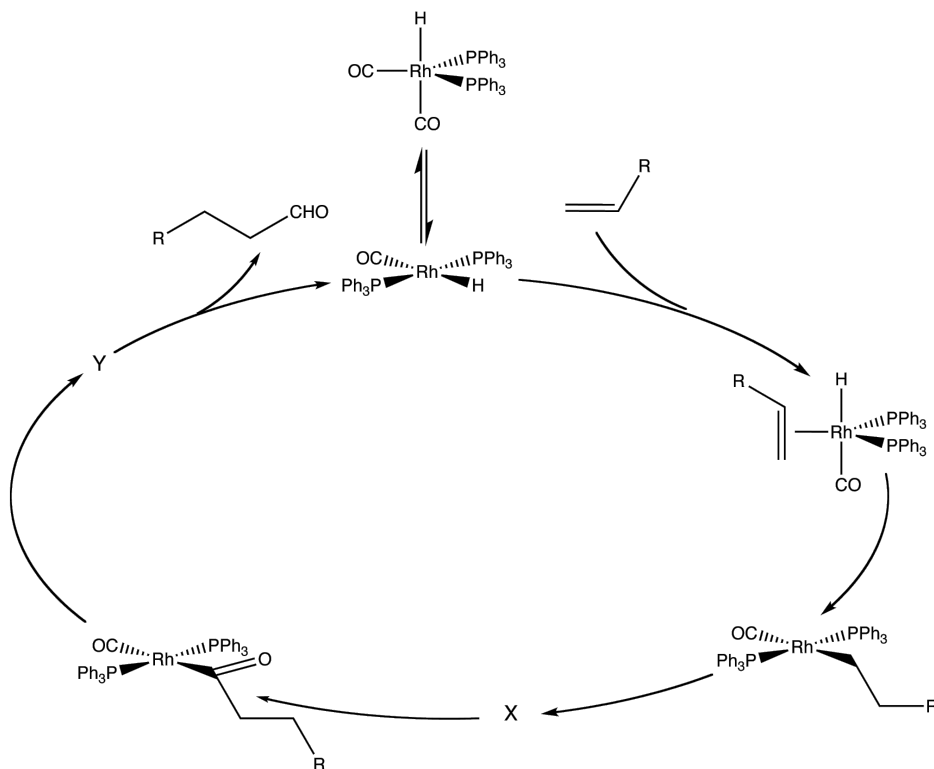
Abréviations Bn : benzyle $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$; -PMB : paraméthoxybenzyle $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$.

Comment terminer la synthèse pour obtenir le carba-arabinofuranose ?

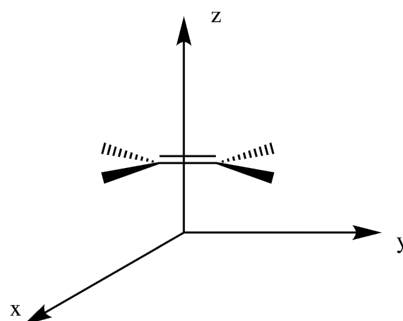
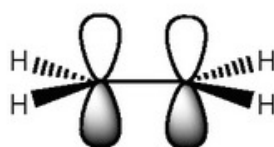
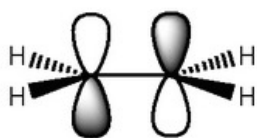
B Synthèse du carba-fructofuranose

B.1 Hydroformylation des alcènes

L'hydroformylation des alcènes est une réaction, découverte en 1938, entre le monoxyde de carbone, le dihydrogène et un alcène. Elle est catalysée par différents complexes métalliques, dont des complexes de rhodium très utilisés depuis les années 1970. Il s'agit du procédé industriel de catalyse homogène mettant en jeu les plus grands tonnages. Le cycle catalytique (incomplet) pour un complexe de rhodium est donné ci-dessous :



- Compléter ce cycle en précisant les intermédiaires manquants et la nature des différentes étapes. Indiquer les variations de nombre d'oxydation du métal en les justifiant. Donner le bilan du processus.
- On étudie la liaison entre un alcène et un métal. L'alcène sera positionné sur l'axe Oz du repère orthonormé, centré sur le métal, la liaison $C = C$ étant parallèle à l'axe Oy . On rappelle l'allure schématisée des orbitales frontalières d'un alcène sur le modèle de celles de l'éthène :



Sur un diagramme énergétique, les orbitales d du métal sont situées entre l'orbitale la plus haute occupée de l'éthène et son orbitale la plus basse vacante.

Identifier quelles orbitales d sont susceptibles d'interagir avec les orbitales frontalières de l'éthène et la nature du recouvrement. Montrer qu'une rétrodonation peut être observée. Quelle est la conséquence de cette rétrodonation pour l'alcène ?

B.2 Obtention du carba-fructofuranose

Les auteurs des articles cités en début de sujet affirment qu'ils ont pu obtenir le carba-fructofuranose ci-dessous à partir du même réactif que celui de la synthèse précédente. Ils ne détaillent pas la séquence mais indiquent qu'ils passent par le cyclopentène substitué sur lequel ils réalisent une hydroformylation. Proposer une voie de synthèse correspondant à ce schéma sans s'intéresser aux problèmes de stéréochimie.