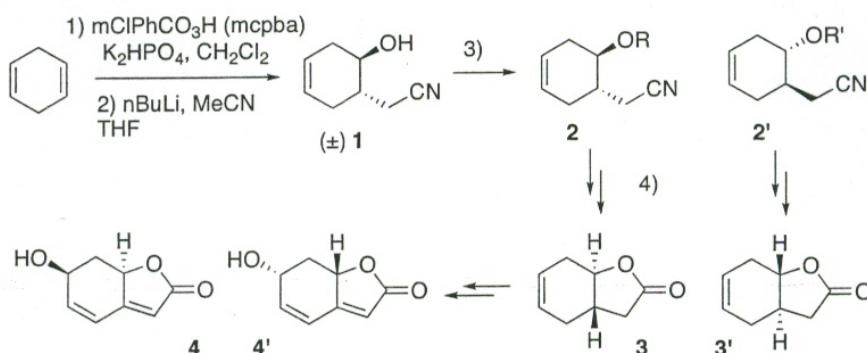


MASTER DE CHIMIE CMS

Epreuve de l'UE Biotransformation - mars 2009 - durée 1h (partie Pr P. Pale)

Charles Darwin a été le premier à jeter les bases pour la compréhension des mouvements appelés nyctinastiques de certaines plantes, dont les feuilles se replient le soir et s'ouvrent le matin. (Darwin, C. *The Power of Movement in Plants*. John Murray: London, 1882.) Depuis, on a découvert qu'une molécule, la phyllanthurinolactone, induisait ce repliement des feuilles. Pour mieux comprendre son action, sa synthèse et celles d'analogues ont été réalisées. L'une de ces synthèses (Ueda, 2007) fait intervenir des étapes enzymatiques (schéma ci-dessous).

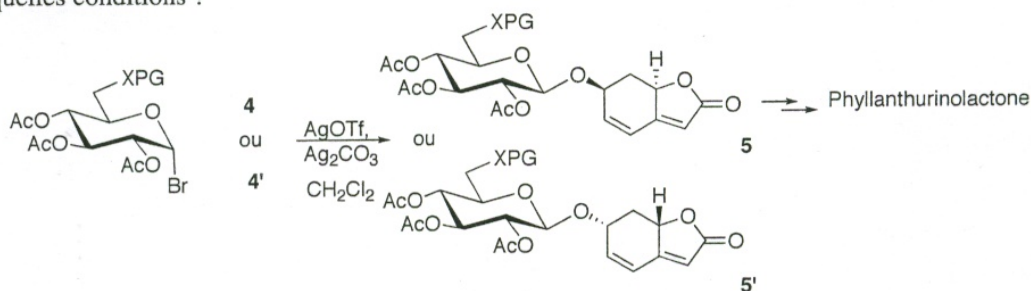


Qu 1.1: Détailler les 2 premières étapes (mécanismes, stéréochimie). Quel est le rôle du phosphate de potassium dans l'étape 1 ?

Qu 1.2: L'étape suivante comprend une biotransformation, permettant de différencier les énantiomères de **1**. Quel(s) réactif(s), enzyme et conditions utiliseriez-vous pour passer de **1** à **2** (une étape préliminaire peut être nécessaire)? Justifiez vos choix.

Qu 1.3: Proposer une séquence réactionnelle (incluant ou non des enzymes) pour passer de **2** à **3** (pas de mécanisme).

Qu 1.4: Serait-il possible avec d'autres agents biologiques de passer directement de 1 à 3 ou 3' ? si oui, dans quelles conditions ?



Divers dérivés du bromoacétoxyglucose ont été préparés et mis en réaction avec **4** ou **4'**, issus de **3** ou **3'**, pour conduire après déprotection à la phyllanthurinolactone et à des dérivés.

Qu 2.1: De quel type de réaction s'agit-il ?

Qu 2.2: Proposer un mécanisme rendant compte de la stéréochimie du sucre obtenu.

Qu 2.3: Proposer une alternative basée sur des agents biologiques.

Qu 2.4: Que peut attendre en plus de l'emploi de tels agents biologiques ?