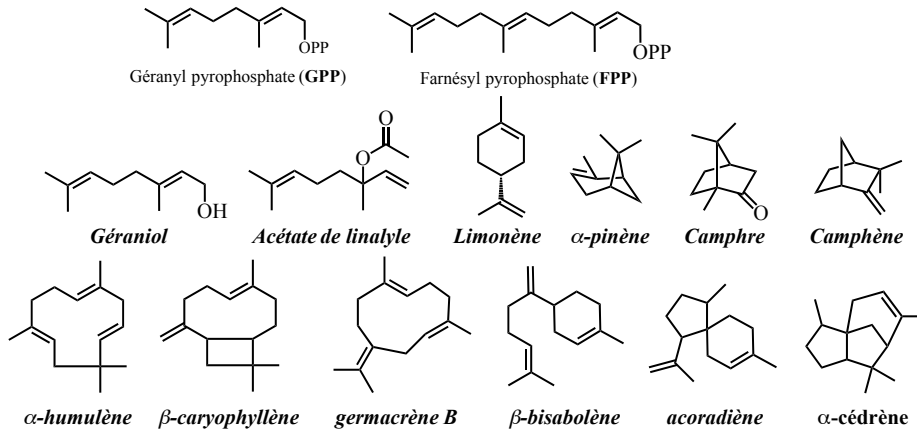


Chimie Biologique TD5 – Chimie des terpènes

Exercice 1 :

Proposez un mécanisme expliquant la biosynthèse des terpénoïdes suivants, à partir des précurseurs connus (géranyl pyrophosphate (GPP) pour les monoterpénoïdes et farnésyl pyrophosphate (FPP) pour les sesquiterpénoïdes). On pourra considérer que les fonctions oxygénées (alcool, acétate, cétone...) proviennent de l'attaque de l'eau sur les carbocations, suivie de réactions enzymatiques de type oxydations, estérifications etc...



Exercice 2 :

Un très grand nombre de triterpénoïdes et stéroïdes (comme le cholestérol) ont le cation protostéryle comme précurseur commun. La biosynthèse de ce cation passe par la transformation du squalène en squalène oxyde, puis par la conversion de ce dernier en cation protostéryle par une suite de cyclisation en cascade.

- 1) A quel type de transformations correspond la réaction squalène → squalène oxyde ?
- 2) Le squalène oxyde est ensuite protoné sur l'oxygène. Par rupture d'une des liaisons carbone-oxygène du produit ainsi obtenu, un carbocation se forme. Ecrivez sa structure en considérant que le carbocation le plus stable est formé préférentiellement. Ce carbocation subit alors une série de cyclisations dites « en cascade » par attaque nucléophile des doubles liaisons, et mène ainsi au cation protostéryle. Détaillez le mécanisme de cette transformation.

