

## Corrigé série 01 : structure des glucides

Exo 1:A-

1- Les isomères optiques sont des molécules possédant la même formule brute mais des formules développées ou stéréochimiques différentes. Donc les isomères optiques sont :

D- Glu , D- Gal et L-Glu et L- Mann

2- Les épimères sont deux sucres ou isomères se différencient par la position d'un seul carbone asymétrique. On a

- D- Glu et D-Gal en C4
- L -Glu et L - Mann en C2

3- Tous les oses ont un pouvoir rotatoire sauf le D- Glucosamine car le pouvoir rotatoire est un critère de pureté.

B-

1- La représentation de Fischer est la représentation linéaire

2- Le Nombre d'isomères optiques se donne par les deux formules

Pour les aldoses  $2^{n-2}$

Pour les cétooses  $2^{n-3}$  n est nombre total du carbone

Le sucre est pentaldose on a  $2^{n-2} 2^{5-2} 2^3=8$  4D et 4 L

Les oses sont D- Aabinose, L –Arab, D- Ribose, L- Ribose, D- Xylose, L-Xylose, D- Lyxose, L- Lyxose.

3- Les couples d'épimères sont :

D- Rib et D –Arab en C2

D- Rib et D- Xylo en C3

D- Ara et D- Lyx en C3

D- Xyl et D- Lyx en C3

4- Les couples des énantiomères sont :

NB : les énantiomères sont deux composés l'un étant l'image de l'autre devant un miroir ; on a mentionné par les numéros 1 et 1\* pour faciliter l'écriture des diastéréoisomères

1 D- Aabinose      1\* L –Arab

2 D- Ribose      2\* L- Ribose

3 D- Xylose      3\* L-Xylose

4 D- Lyxose      4\*L- Lyxose

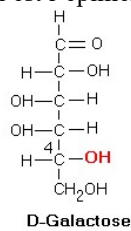
3-les couples de diastereoisomeres sont des isomères optiques en excluant les énantiomères

Les couples sont : 24 couples.

1-2, 1-3,1-4 ; 1-2\*, 1-3\*, 1-4\*, 2-3, 2-4, 2-3\*, 2-4\*, 3-4, 3-4\*, 1\*-2\*, 1\*-3\*, 1\*-4\*, 2\*-3\*, 2\*-4\*, 3\*-4\*, 1\*-2, 1\*-3, 1\*-4, 2\*-3, 2\*-4, 3\*-4

### Exo2.

- La structure linéaire du D-Galactose (qui est l'épimère du glucose en C4) est la suivante :

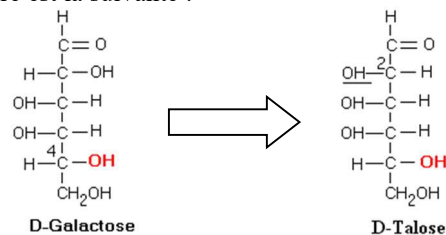


- La définition des oses épimères :**

Ce sont des oses isomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone (ce qui veut dire qu'ils possèdent plus d'un carbone asymétrique).

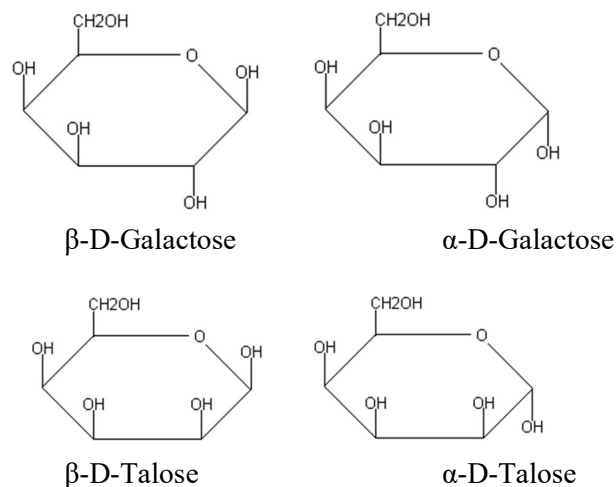
- La structure linéaire du D-Talose :**

C'est l'épimère en C2 du D-Galactose, donc il a la même structure que le D-galactose sauf au niveau du carbone n° 2. Donc sa structure est la suivante :



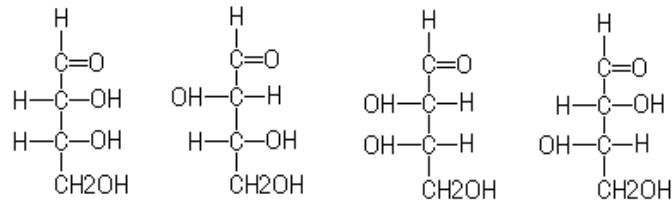
- Structures cycliques :**

Selon la représentation de Haworth, on obtient ce qui suit :



### Exo3/

- Les formules possibles :

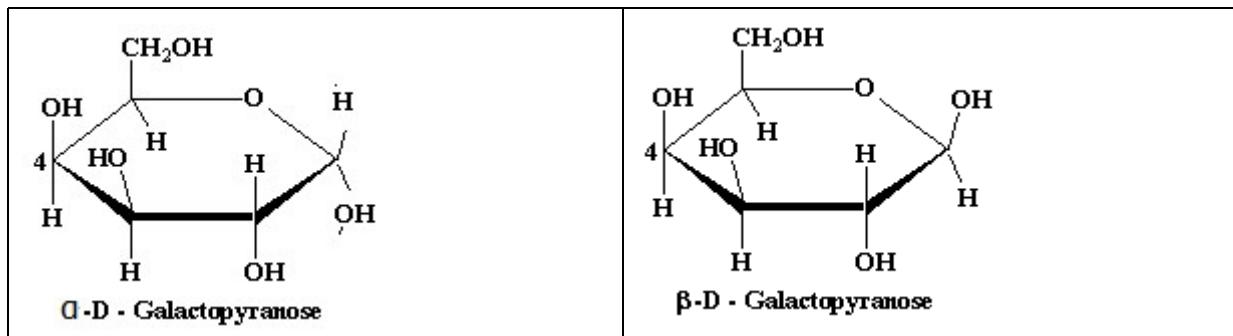


D-érythrose    D-thryose    L-érythrose    L-thryose

- La condensation avec le cyanure ou l'acide cyanhydrique (ou la synthèse de Kiliani) permet de passer d'un ose à un ose d'ordre supérieur (de C3 en C4 ou de C4 en C5, ainsi de suite).
- On obtient d'abord des cyanhydrines, ensuite des acides aldoniques et enfin des  $\gamma$ -lactones qui subissent l'hydrolyse et donnent par réduction des aldopentoses en partant d'aldotétraoses.
- À partir du **D-érythrose** on obtient soit le **D-ribose**, soit le **D-arabinose**. Donc ces deux oses sont des épimères l'un de l'autre au niveau du carbone n° 2.

**Exo 04 :**

a-



**b- Phénomène de la mutarotation :** est l'évolution du pouvoir rotatoire accompagnant l'épimérisation du carbone hémiacétal.

c- La rotation spécifique d'une solution est donnée par la relation suivante :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l c}$$

$t$  : température,  $\lambda$  : longueur d'onde

$\alpha$  : rotation observée,  $l$  : longueur de la cellule en dm

$c$  : concentration de la solution en g/ml

Données

- $[\alpha]_{\lambda}^{20} = +150,7$  (pour la  $\alpha$ -D-galactose) et,
- $[\alpha]_{\lambda}^{20} = +52,8$  (pour la forme  $\beta$ -D-galactose).
- $L = 10$  cm ou 1dm
- $C = 1$  g/ml
- La rotation de la solution à l'équilibre entre les deux formes est de  $80,2^{\circ}$ .

Calcule des pourcentages des deux formes anomériques du galactose (alpha et béta) :

Du fait que :  $\%(\alpha) + \%(\beta) = 100\%$

Cela veut dire que :

$$\frac{\%(\alpha)(150,7) + \%(\beta)(52,8)}{100\%} = 80,2$$

Donc,

$$\alpha(150,7) + \beta(52,8) = 80,2 \text{ ----- (1)}$$

$$\alpha + \beta = 1$$

d'où

$$\alpha(150,7) + \beta(150,7) = 150,7 \text{ ----- (2)}$$

de (1) et (2) on obtient :

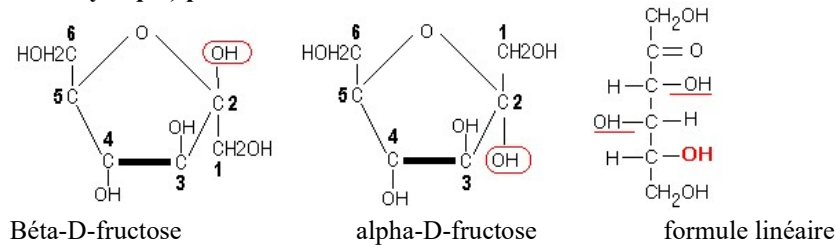
$$\begin{aligned} \beta(52,8 - 150,7) &= 80,2 - 150,7 \\ \beta &= -70,5 / -97,9 \\ \beta &= 0,72 \text{ ou } 72\% \end{aligned}$$

le % de la forme  $\beta$  est **72%**

le % de la forme  $\alpha$  est **28%**.

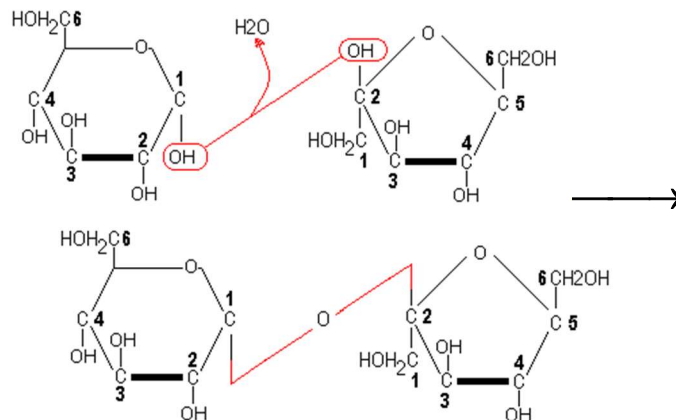
### Exo5/

- La réduction de l'ose X donne le D-sorbitol qui est un hexa alcool, cela veut dire que l'ose X est un hexose (sucre à 6C).  
*La réduction des oses (aldoses ou cétooses) donne des polyalcools.*
- L'ose X donne la même osazone que le Glucose cela veut dire que l'ose X est soit le **glucose** soit le **fructose**.  
*La réaction avec la phénylhydrazine permet le passage d'un aldose au cétoose correspondant (exp. du glucose on obtient le fructose et vice versa), parmi les produits intermédiaires de cette réaction figure l'osazone (aldose qui fixe deux molécules de la phénylhydrazine).*
- L'ose X ne réagit pas avec l'iode (oxydation douce) cela veut dire qu'il est un cétoose.  
*Car les aldoses réagissent avec l'iode et donnent des acides aldoniques (voir le cours).*
- Les formules (**linéaire et cyclique**) possibles :



### Exo6/

a) La formule du saccharose (dans un plan horizontal) est la suivante :



b) Les enzymes qui hydrolysent le saccharose :

- L'alpha glucosidase
- La Béta-fructosidase ou l'invertase

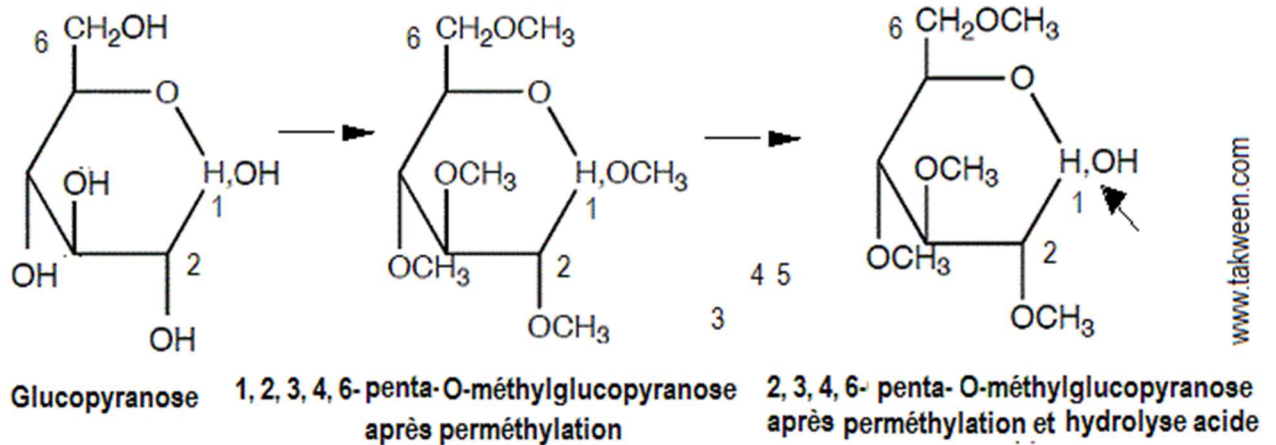
d) On obtient un seul type d'osazone, car les deux oses donnent la même osazone.

## 1- le principe et l'intérêt de la méthylation des oses et osides.

### Principe:

Laméthylation est une étherification permettant de fixer un  $\text{CH}_3$  sur un  $\text{OH}$  ( $\text{R-O-CH}_3$ ). Au laboratoire, la méthylation des oses se fait avec l'iodure de méthyle ( $\text{ICH}_3$ ) et de l'oxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), ou bien avec du sulfate de diméthyle  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  en milieu alcalin ( $\text{NaOH}$ ). La méthylation peut être 'ménagée' (seul le  $\text{OH}$  de l'hémiacétal est méthylé liaison  $\alpha$  ou  $\beta$ ) ou 'complète', 'totale', '**prolongée**' (= **perméthylation**). Dans ce dernier cas, tous les  $\text{OH}$  libres de l'ose (alcooliques et hémiacétaliques) sont méthylés.

Parmi les hydroxyles, se trouve l'hydroxyle hémiacétalique dont les propriétés diffèrent de celles des hydroxyles d'alcools. Sa méthylation conduit à la formation réversible d'un **acétal**. Contrairement aux éthers, les acétals sont **sensibles à l'hydrolyse acide**.



Les oses méthylés sont en général identifiés par chromatographie liquide-gazeuse (GLC) associée à spectroscopie de masse.

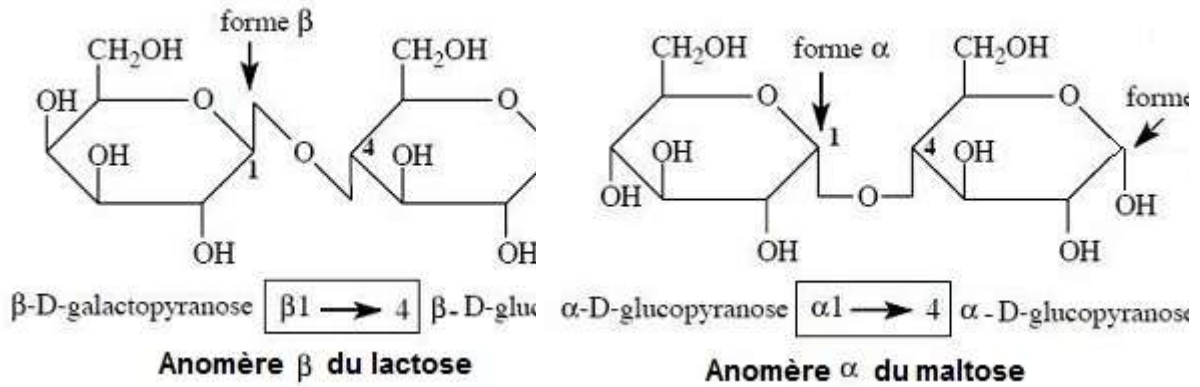
### Intérêt:

- Détermination de la structure des cycles (pyranose ou furanose).
- Détermination de l'enchaînement des oses dans un oside car les groupements  $\text{OH}$  engagés dans la formation de liaisons osidiques ne peuvent pas être méthylés. Tous les  $\text{C}$  non anomériques sont résistants à l'hydrolyse acide sauf ceux de la liaison glycosidique. Donc, si un oligosaccharide est entièrement méthylé (fonctions  $\text{OH}$  masquées) puis hydrolysé, les groupements  **$\text{OH}$  libres sont ceux de la liaison glycosidique.**

2- En considérant les règles de Haworth, les formules des glucides A, B et C sont:

**Glucide A:**

**Glucide B:**



b/ Les noms des 3 glucides:

A: Anomère bêta du lactose, B: Anomère alpha du maltose et C: Saccharose.

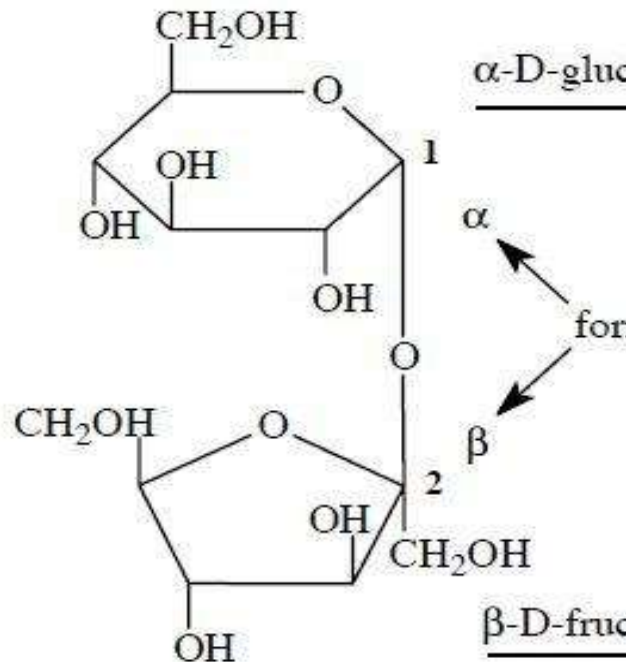
c/ La propriété des 3 glucides s'expliquant par la liaison osidique est le pouvoir réducteur. En effet, si la liaison osidique est réalisée entre deux carbones anomériques (cas du sucre C), le diholoside (disaccharide) sera non réducteur. Si la liaison osidique formée entre un le carbone anomérique d'un premier glucide et un carbone non anomérique d'un deuxième carbone (cas des sucres A et B), le disaccharide sera réducteur.

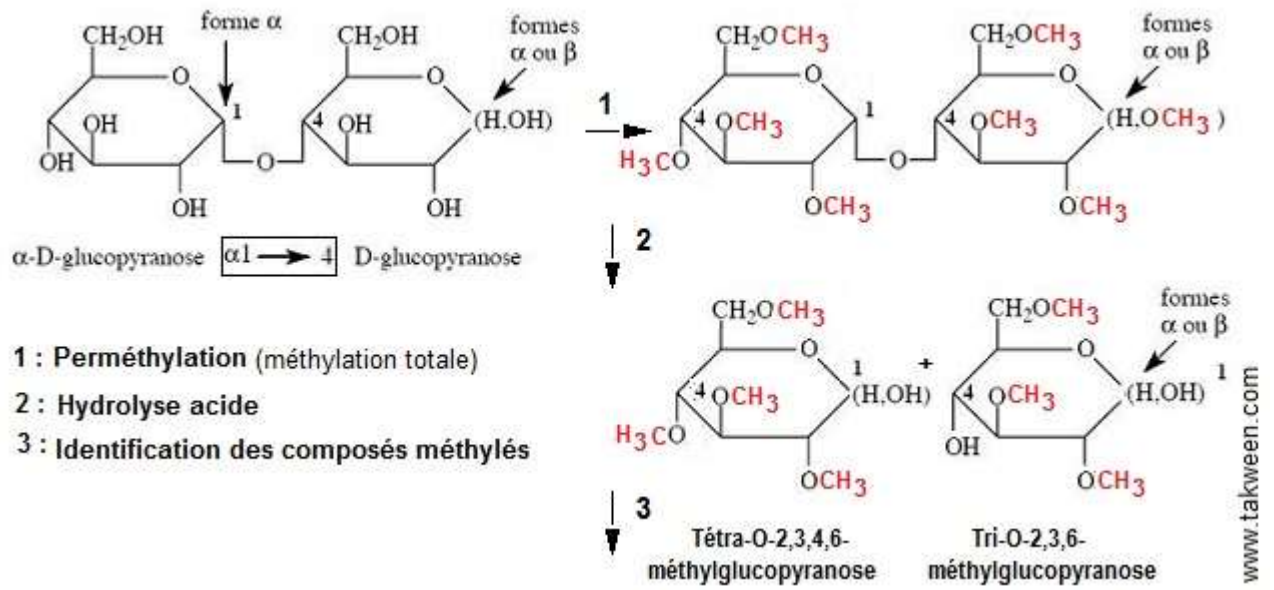
d/ Détermination des produits de méthylation seule et méthylation et hydrolyse acide des 3 glucides. Cette détermination aux objectifs visant la connaissance de la nature des oses et détermination du mode de liaison des oses dans un diholoside. Ce dernier objectif est atteint par:

- La détermination de l'ose 1 qui est l'ose porteur de l'hydroxyle hémicétalique engagé dans la liaison glycosidique;
- La détermination de l'hydroxyle de l'ose 2 participant à la liaison osidique.

Exemple du maltose:

**Glucide C:**





La même chose pour le lactose et le fructose qui sera faite par les étudiants.