

**Exercice 1:**

Décrire brièvement (7 lignes maximum) la relation entre les termes suivants :  
Carbone asymétrique ; Stéréo-isomères ; Chirale ; Pouvoir rotatoire

**Solution 1 :**

Il est demandé ici de montrer que ces notions sont liées entre elles. Par exemple : toute molécule qui contient un carbone asymétrique est une molécule chirale. Elle a un pouvoir rotatoire. Elle possède des stéréoisomères

**Exercice 2:**

Dire si les couples suivants sont anomères, épimères, énantiomères, aldose-cétoses ou autre :  
(D glucose, D-mannose) (D-glucose, D-fructose) ( $\alpha$ -D glucopyranose,  $\beta$ -D-glucopyranose)  
(D-ribose, D-ribulose) (D-xylose, L-xylulose)

**Solution 2:**

(D glucose, D-mannose) : épimères en C2  
(D-glucose, D-fructose) : (aldose, cétose)  
( $\alpha$ -D glucopyranose,  $\beta$ -D-glucopyranose) : anomères  
(D-ribose, D-ribulose) : (aldose, cétose)  
(D-xylose, L-xylulose) : aucune appellation ne s'applique

**Exercice 3:**

Enumérer brièvement les erreurs liées à la présentation des oses respectivement selon Fisher et Haworth.  
Représenter la structure spatiale réelle à l'équilibre de l' $\alpha$ -D-glucopyranose en montrant la position des OH dans les deux formes en équilibre.

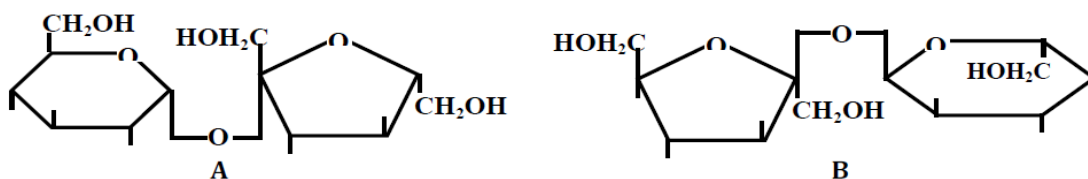
**Solution 3 :**

La structure de Fisher n'explique pas le fait que les oses ne donnent que des hémiacétals contrairement à ce que donnerait une fonction aldéhyde ou cétone. De plus, ils montrent qu'il existe un seul D-glucose (par exemple) alors que cet ose montre deux pouvoirs rotatoires soit donc deux formes différentes.

La représentation plane de Haworth ne tient pas compte des angles de valence des atomes constitutifs du cycle.  
Structure spatiale réelle à l'équilibre de l' $\alpha$ -D-glucopyranose :  ${}^1C_4 {}^4C_1$

**Exercice 4:**

On donne les deux diholosides suivants :

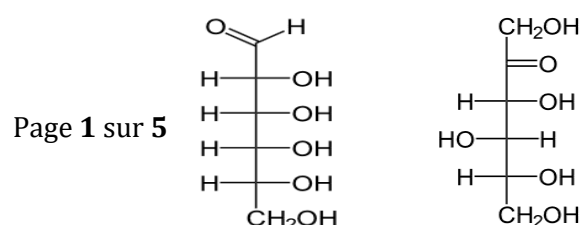


Montrez s'ils représentent le même sucre ou non

**Solution 4:**

Cet exercice utilise la règle qui dit que si on effectue une double symétrie pour un ose, on revient au même ose. Pour savoir si ces deux diholosides A et B représentent le même sucre, il suffit donc de faire la double symétrie de l'un (symétrie par rapport à un miroir vertical suivie d'une symétrie par rapport à un miroir horizontal ou vice versa). Si la structure obtenue est identique à l'autre ose, on dit que les deux sucres A et B représentent le même sucre. Par exemple, on prend le diholoside à gauche (A) et on lui fait une double symétrie (ici on a fait une symétrie par rapport à un miroir vertical suivie d'une symétrie par rapport à un miroir horizontal) :

Le produit obtenu est identique à la structure du diholoside de droite (B). Donc les deux diholosides A et B représentent le sucre.



### Exercice 5:

D-allose

D-sorbose

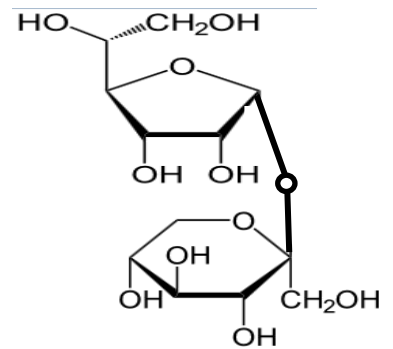
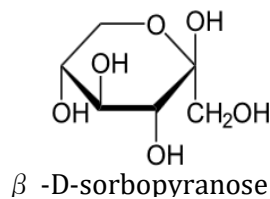
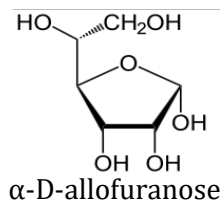
On donne les oses suivants selon Fisher:

Représenter selon Haworth la structure de l'anomère  $\alpha$ -D furanose de l'aldose et de l'anomère  $\beta$ -D-pyranose du cétose. Donner la structure selon Haworth et le nom du diholoside non réducteur formé par ces deux oses. Numérotez les carbones sur chacune de ces structures.

On place un miroir en dessous du diholoside. Donner la structure et le nom du produit obtenu. Précisez la numérotation des carbones sur cette structure.

### Solution 5 :

L'aldose est le D-allose qui sera donc sous sa forme  $\alpha$ -D-allofuranose (cyclisation C1-C4). Le cétose (D-sorbose) sera donc  $\beta$ -D-sorbopyranose (cyclisation C2-C6). Le diholoside est non réducteur car la liaison osidique entre les deux oses implique le C1 de l' $\alpha$ -D-allofuranose et le C2 du  $\beta$ -D-sorbopyranose qui sont des carbones anomériques. Sa structure sera donc :



Si on place un miroir en dessous de ce diholoside on aura la structure suivant

### Exercice 6 :

Un diholoside donne après perméthylation suivie d'hydrolyse acide douce les composés suivants:

3,4,6 tri-O-méthyl- $\alpha$ -D-glucopyranose

1,3,4,6 tétra-O-méthyl- $\beta$ -D-fructofuranose

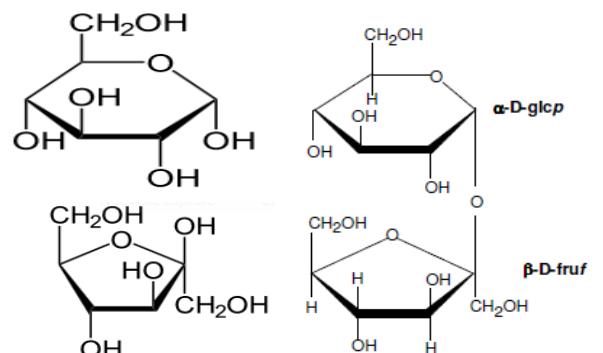
L'aldose est sous sa forme pyranose alors que le cétose est sous sa forme furanose. En déduire le nom et la structure selon Haworth de ce diholoside. Est-il réducteur ou non? Justifiez.

### Solution 6 :

L'aldose est sous sa forme pyranose alors que le cétose est sous sa forme furanose : le glucose est sous forme  $\alpha$ -D-glucopyranose et le fructose est sous forme  $\beta$ -D-fructofuranose.

- Les carbones 3,4 et 6 de l' $\alpha$ -D-glucopyranose sont libres. Il lui reste les carbones C1 et C2 qui étaient libres. Comme la liaison osidique engage un seul carbone, l' $\alpha$ -D-glucopyranose est lié soit par C1 ou C2. C2 n'est pas un carbone anomérique donc s'il n'est pas O-méthyle cela veut dire qu'il était dans la liaison. C1 est alors libre : il a été méthylé mais parce que c'est un carbone anomérique il a perdu son O-méthyle. En conclusion l' $\alpha$ -D-glucopyranose a engagé son C2 dans la liaison osidique.

- Le même raisonnement s'applique  $\beta$ -D-fructofuranose : les carbones C1, C3, C4, C6 il lui reste donc seulement son C2 libre : cela veut dire qu'il était dans la liaison osidique. En conclusion le  $\beta$ -D-fructofuranose a engagé son C2. Le nom du diholoside est donc  $\alpha$ -D-glucopyranosyl (1-2)  $\beta$ -D-fructofuranose. Il n'est pas réducteur car les C1 de l'aldose et le C2 du cétose sont dans la liaison osidique.



### Exercice 7:

Donner la structure selon Haworth du tri saccharide suivant :

$\alpha$ -D-manofuranosyl-(1-1)-  $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2-2)-  $\beta$ -D-psycopyrose

Le psicose est l'épimère en C3 du fructose. On place un miroir en dessous de ce tri saccharide. Donner la structure et le nom du produit obtenu. Après permethylation et hydrolyse acide douce, donner les noms et structures selon Haworth des produits obtenus.

### Solution 7:

Structure de l'  $\alpha$ -D-manofuranosyl-(1-1)-  $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2-2)-  $\beta$ -D-psycopyrose

Structure et nom du triholoside obtenu par rapport au miroir :

Après methylation tous les carbones seront O-methyles :

Après hydrolyse acide douce, tous les hydroxyls gardent leur O-methyl sauf ceux qui étaient engages dans des liaisons osidiques et les carbones anomeriques.

### Exercice 8:

Après methylation exhaustive suivie d'hydrolyse acide de 34 g d'amylopectine on a obtenu les quantités ci-dessous des produits suivants :

A: 16,6 mmole 2,3,4,6 tetra-o-methyl alpha-D- glucopyranose

B : 16,6 mmoles

C : x mmoles 2,3,6 tri-o-methy alpha-D-glucopyranose

Donner l'origine (position) de A dans la chaine d'amylopectine. Donner le nom générique de B.

Calculer la quantité x (en mmoles) de C. \*Note : PM d'un résidu glycosyl =162.

### Solution 8:

*Dans la structure de l'amylopectine (Branchement Alpha 1,4 Alpha 1,6) il y a trois positions pour le glucose (voir cours) : Soit le glucose est à l'extrémité soit au milieu non porteur de ramification soit au milieu porteur de ramification*

*A : est à l'extrémité car il a un seul carbone (C1) libre de la chaine et toutes les ramifications.*

*C : est soit à l'extrémité finale ou au milieu sans ramification*

*B : est donc au milieu et porteur de ramification. il aura alors ses carbones C1, C4 et C6 lies. Ceci lui laisse seulement C2 et C3 libres et qui seront méthylés . Son nom sera donc **2,3 O-methyl alpha-Dglucopyranose***

*On a 34 g d'amylopectine comme le PM du glucosyl est 162, le nombre de moles de glucose est  $34/162 = 209$  mmoles.  $209 - 33,2 = 157,8$  mmoles. On voit que le nombre de moles de C est beaucoup plus élevé que A ou B est c'est normal car dans la structure de l'amylopectine on voit que la grande majorité des glucoses sont soit à l'extrémité finale ou au milieu sans ramification.*

### Exercice 9 :

La permethylation du diholoside A-B suivie d'hydrolyse acide douce a donné les composés suivants :

- 2,3,4 tri-O-methyl alpha-D- glucopyranose
- 1,3,4 tri-O-methyl beta-D-psicofuranose.

Donnez selon Haworth la structure et le nom du diholoside A-B

Quelle serait le résultat expérimental de la réaction de ce diholoside avec le réactif de Fehling?

Qu'en déduisez-vous ? Justifiez ?

Donnez de façon précise les noms des enzymes qui peuvent couper ce diholoside.

### Solution 9:

*L' $\alpha$ -D-glucopyranose a son C2, C3 et C4 libres car O-methyles. Il lui reste son C1 et C6. C'est donc son C6 qui est engagé dans la liaison osidique sinon il serait O-methyle. Le C1 a été O-mthyle mais il a perdu son methyl par hydrolyse acide douce car c'est le carbone anomerique.*

*Le  $\beta$ -D-psicofuranose (cétose) a ses carbones C1, C3 et C4 qui sont libres car O-methyles. Il reste C2 et C6. Ici aussi c'est le C6 qui est engagé car C2 est un carbone anomerique. Le diholoside est réducteur car le C1 de l' $\alpha$ -D-glucopyranose est libre. L'enzyme qui peut couper ce diholoside est l' $\alpha$ -D-glucosidase.*

### Exercice 10:

On donne les pouvoirs rotatoires suivants :  $\alpha$ -D-glucopyranose :  $112^\circ$        $\beta$ -D-glucopyranose :  $18.7^\circ$ .  
Calculez l'angle de déviation de la lumière polarisée d'une solution de  $\alpha$ -D-glucopyranose 0,5 M dans un tube de longueur 100 mm. Quand on dissout une quantité de  $\alpha$ -D-glucopyranose dans de l'eau distillée on observe une diminution progressive du pouvoir rotatoire de  $112^\circ$  vers  $52,7^\circ$ . Expliquez la raison de cette diminution. Mesurez les pourcentages des deux anomères  $\alpha$ -D-glucopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose à l'équilibre.  
N.B : PM du glucose est supposé connu.

### Solution 10 :

On applique la formule  $[\alpha] = \alpha / L \text{ (dm)} \times C \text{ (g/ml)}$

$C = 0.5 \text{ mol/l} \times 180 \text{ g/mol} = 90 \text{ g/l}$  soit  $0.09 \text{ g/ml}$

On alors  $\alpha = 112^\circ \times 1 \times 0.09 = 10.08^\circ$

- Ce phénomène est appelé mutarotation : quand on dissout un anomère  $\alpha$ - pur (100%) dans une solution on a progressivement la transformation de cet anomère vers l'anomère  $\beta$  jusqu'à atteindre l'équilibre entre les deux formes  $\alpha$ - et  $\beta$ -. Cet équilibre est atteint à des proportions différentes de  $\alpha$ - et  $\beta$ - selon l'ose. Dans cet exercice, la solution de départ est  $\alpha$ -D-glucopyranose avec un pouvoir rotatoire de  $112^\circ$  le changement de pouvoir rotatoire de  $112^\circ$  vers  $52,7^\circ$  est expliqué par le fait que une partie de l' $\alpha$ -D-glucopyranose est passée vers  $\beta$ -D-glucopyranose. On a donc dans la solution les deux formes : l' $\alpha$ -D glucopyranose ( $52,7^\circ$ ) et  $\beta$  -D-glucopyranose : ( $18,7^\circ$ ). A l'équilibre on aura le pouvoir rotatoire du mélange qui est  $[\alpha, \beta] = a[\alpha] + b[\beta]$  (1) ; a = proportion molaire de  $\alpha$ -D-glucopyranose dans le mélange ; b= proportion molaire de  $\beta$  -D-glucopyranose dans le mélange. Comme  $a + b = 1$  (le mélange est formé ici de l' $\alpha$ -D-glucopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose seulement). On a alors  $a = 1-b$ . on aura alors

L'équation (1)  $[\alpha, \beta] = a[\alpha] + b[\beta]$  qui devient :  $[\alpha, \beta] = (1-b) [\alpha] + b[\beta]$  soit  $52,7^\circ = (1-b) \times 112^\circ$

+  $b \times 18,7^\circ$  ;  $52,7^\circ = 112^\circ - 112^\circ b + 18,7^\circ b$  soit  $59.3 = 93.3b$ .  $b = 0.64$ . La proportion de  $\beta$ -D-glucopyranose est donc de 64%. On n'en déduit que celle de l' $\alpha$ -D-glucopyranose est de 36%.

### Exercice 11 :

On ajoute 50 ml d'eau distillée a 25 ml d'une solution A d'un pentose (D-xylose) (pouvoir rotatoire = +19) de concentration inconnue. 5 ml de ce mélange sont alors places dans un tube de polarimètre de longueur 10 cm. L'angle de déviation de la lumière polarisée mesurée dans ces conditions est de  $+3^\circ$ .

Calculez la concentration de la solution A avant le mélange en g/l et en molarité. 20 ml de cette solution A sont additionnes a 20 ml d'une solution à 2,5% de fructose (pouvoir rotatoire =  $-92^\circ$ ). Calculez l'angle de déviation de la lumière.

### Solution 11:

Pour calculer la concentration de la solution avant le mélange, on doit d'abord calculer la concentration après le mélange : Apres le mélange on a 75 ml. On mesure la concentration dans 5 ml de cette solution en utilisant la formule du pouvoir rotatoire comme dans l'exercice précédent :

$[\alpha] = \alpha / l \times C$  ; l en dm et C en (g/ml) soit  $C = \alpha / l \times [\alpha] = 3/19 = 0.157 \text{ g/ml}$ .  $C = 157 \text{ g/l}$ . la concentration dans ces 5ml est identique à celle dans les 75 ml. Ce qui nous donne une concentration après le mélange qui est de 157 g/l. la concentration avant le mélange est donc  $157 \times 3 \text{ g/l}$ . car il s'agit d'une dilution (on a ajouté 50ml d'eau a 25 ml d'ose) soit  $C = 3 \times 157 \text{ g/l} = 471 \text{ g/l}$  soit 3,14M. ( $471/150 = 3,14$ ).

### Exercice 12:

On dissout 18 mmoles de D-ribose (pouvoir rotatoire =  $12^\circ$ ) dans 15 ml d'eau distillée. On place 5 ml de cette solution dans un tube de polarimètre de longueur 30 cm. Calculer l'angle de déviation de la lumière polarisée par cette solution

### Solution 12:

On applique la formule  $[\alpha] = \alpha / L \text{ (dm)} \times C \text{ (g/ml)}$

$C = 18 \text{ mmoles}/15 \text{ ml} = 1.2 \text{ mmole/ml}$  soit  $1.2 \text{ mol/l}$ . on a donc  $1.2 \text{ mol/l} \times 150 \text{ g/mole} = 180 \text{ g/l}$  soit  $0.18 \text{ g/ml}$

On alors  $\alpha = 12^\circ \times 3 \times 0.18 = 6.48^\circ$

