

TD N°1: Structure des glucides (oses)

Exercice 1:

Soit l'ose de la formule suivante: $\text{CHO}-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2$

- 1- Ecrire le composé selon la représentation projective de Fischer.
- 2- Combien de stéréo-isomères présente-t-il? Les représenter.
- 3- Les classer en couples épimères.

Exercice 2:

Le raffinose est un trisaccharide présent à l'état libre dans de nombreux végétaux.

Après méthylation complète et hydrolyse acide d'une mmole, on obtient:

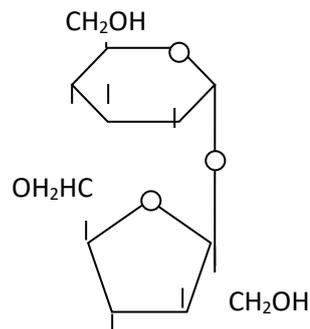
- 1 mmole du 2,3,4,6 tétra-O-méthylgalactose
- 1 mmole du 2,3,4 tri-O-méthylglucose
- 1 mmole du 1,3,4,6 tétra-O-méthylfructose

L'invertase de levure catalyse l'hydrolyse du raffinose en méllibiose qui est le α -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 6) α -D-glucopyranose et en β -D-fructofuranose.

Ecrire la formule du raffinose.

Exercice 3:

Soit le diholoside suivant:



1- Pour l'ose 1s'agit-il:

- D'un aldose ou d'un cétose ?
- D'une forme pyranique ou furanique ?
- D'une forme anomère α ou β ?
- D'un ose de la série D ou de la série L ?

- Quel est cet ose ?
- 2- Pour l'ose 2: même questions
- 3- Le diholoside est-il réducteur, si oui, pourquoi ?
- 4- Quel est le nom en nomenclature internationale et le nom commun de ce diholoside?
- 5- Ecrire la formule de ce diholoside de telle sorte que le cycle de l'un et de l'autre ose soient sur le même plan horizontal et que leurs carbones anomériques soient adjacents.

Exercice 4:

Soit le pentaholoside suivant:

β -galactosido (1-4) α -glucosido(1-6) α -glucosido(1-4) α -glucosido(1-2) β -Fructoside.

- 1- Ce pentaholoside est-il réducteur ? Justifiez votre réponse.
- 2- Quel est le nom du diholoside résultant d'une hydrolyse par une α -glucosidase ?
- 3- Afin de déterminer la structure pyranique ou furanique des différents aldoses constituant ce pentaholoside, on soumet ce dernier à l'acide périodique (HIO_4). Il n'y a pas de formation de formol (HCHO). Quelles sont vos conclusions ?
- 4- Sachant que 7 molécules du HIO_4 sont nécessaires pour oxyder une molécule du pentaholoside, écrivez sa formule chimique.
- 5- A quels composés donne naissance la perméthylation suivie d'hydrolyse acide ?

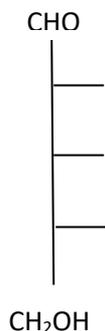
Résolution des exercices

Exercice 1:

La formule chimique donnée est une formule semi développée, qui indique que le sucre est un aldose car il porte la fonction aldéhyde sur le carbone 1 (CHO). Il est constituée de cinq (5) carbones: c'est un aldopentose. Si c'était la fonction cétone (C=O) qui se représente sur le carbone 2), le sucre est alors un cétose.

1- La représentation de Fischer présente le sucre comme suit:

- Un trait vertical qui représente le squelette carboné.
- La fonction aldéhyde ou cétone doit être représentée.
- La fonction alcool primaire (CH₂OH) doit être représentée.
- Les fonctions hydroxyles (OH) de chaque fonction alcool secondaire (CHOH) est représentée par un trait horizontal.
- Les hydrogènes ne sont pas représentés.

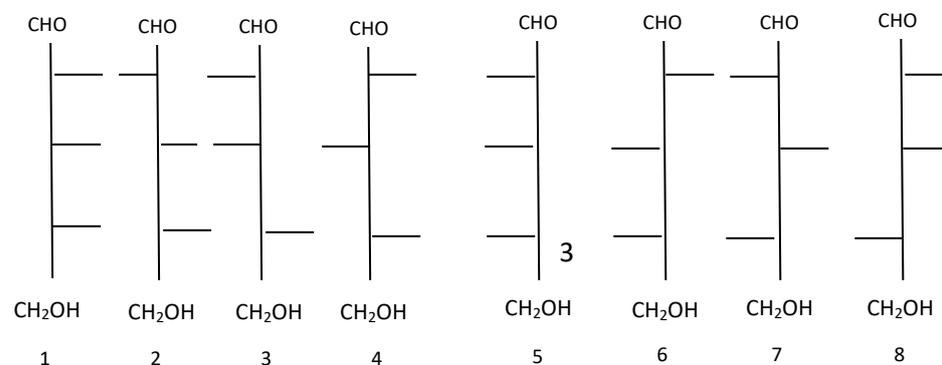


2- Le nombre de stéréoisomères = 2^n où n = nombre de carbones asymétrique (C*).

Ce pentahadose présente trois (3) carbones asymétriques : n=3. Le nombre de stéréoisomères = $2^3 = 8$, (quatre de la série D et quatre de la série L).

- La série est définie selon Fischer par l'orientation du OH de l'avant dernier carbones (le plus éloigné de la fonction la plus oxyder). S'il est orienté à droite, c'est la série D, par contre s'il est orienté à gauche, c'est la série L.

Les stéréoisomères (isomères) sont:



3- Les épimères sont des isomères qui appartiennent à la même série (D ou L) et qu'il ne diffèrent que par la position d'un seul OH.

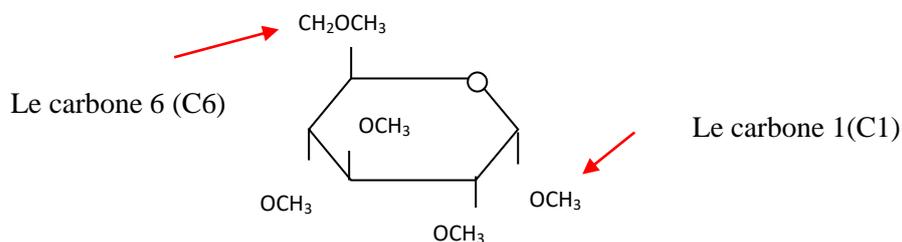
Les couples épimères de la série D sont: (1,2); (1,4); (2,3); (3,4).

Exercice 2:

La méthylation est réalisée par l'iodure méthylé (ICH₃). La réaction chimique se fait au niveau des groupements hydroxyyles (OH) libres. A chaque fois qu'il y a un OH libre, l'hydrogène est remplacé par le méthyle donnant le OCH₃.

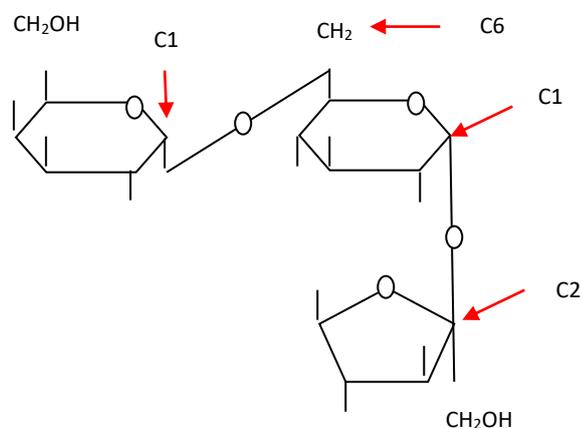
Exemple explicatif :

La méthylation du D-glucose libre (le glucose est un aldohéxose):



- Par ce résultat on a: le 1,2,3,4,6 penta-O- méthylglucose
- Si le glucose est lié au niveau du carbone 1, ce dernier ne pu être méthylié et le résultat de sa méthylation sera: le 2,3,4,6 tétra-O-méthylglucose.
- Par ce principe et selon les donnés de l'exercice on trouve que le raffinose est constitué de trois sucres simple qui sont le galactose, le glucose et le fructose avec le glucose au milieu. Donc la formule du raffinose est soit: Galactose-Glucose-Fructose où Fructose-Glucose-Galactose.

Selon le deuxième énoncé de l'exercice on confirme que le raffinose est le galactose lié au glucose qui est lié au fructose: Galactose-Glucose-Fructose.



Structure du raffinose

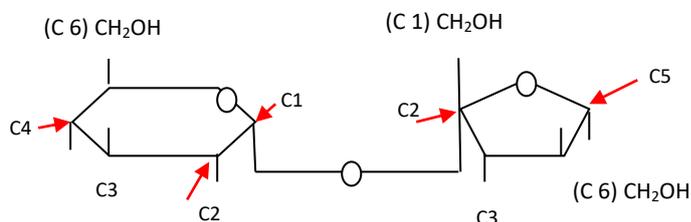
Exercice 3:

| Ose 1 | Ose 2 |
|--------------------------|--------------------------|
| Aldose | Cétose |
| Pyrane | Furane |
| Anomère α | Anomère β |
| Série D | Série D |
| α D Glucopyranose | β D Fructofuranose |

3- Le sucre est non réducteur car la liaison entre les deux oses est de type oside-oside.

4- La nomenclature internationale de ce diholoside est: le α D glucopyranosido (1,2) β Dfructofuranose. Le nom commun de ce sucre est la Saccharose.

5-



Exercice 4:

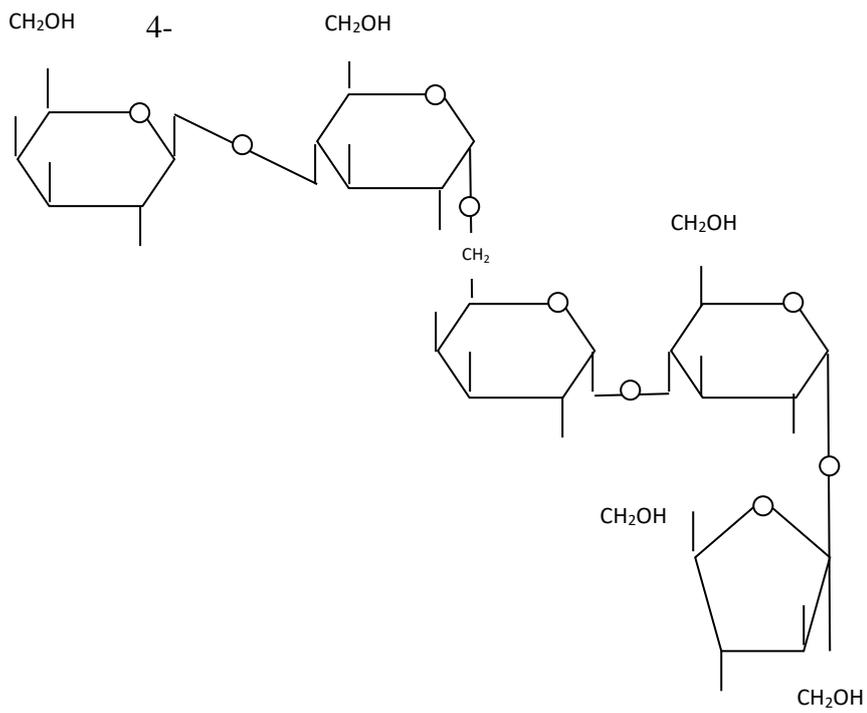
1- Non , le pentaholoside n'est pas réducteur car les groupement hydroxyles (OH) des carbones anomériques ne sont pas libres.

2- L'enzyme α glucosidase coupe au niveau de la liaison (1,6) entre deux molécules du glucose. Le nom du diholoside résultant de cette coupure est : β galactosido(1,4) α glucose.

3- L'acide périodique (HIO₄) coupe la liaison entre deux carbones adjacent ayant des groupements OH libres. Le résultat est l'acide formique (HCOOH) lorsque il coupe au niveau des fonctions alcools secondaires (CHOH) et du formaldéhyde (formol, HCHO) lorsque la coupure est réalisée au niveau de la fonction alcool primaire (CH₂OH).

- Lorsque l'acide périodique est appliqué sur les oses sous leurs formes cycliques, la forme pyranique donne de l'acide formique, par contre sous la forme furanique il y a la libération du formol.

- La conclusion du résultat de l'action de l'acide périodique sur ce pentaholoside est: les aldohéxose constituant ce sucre sont sous la forme pyranique.



- 5- Une molécule du 2,3,4,6 tétra-O-méthylgalactose.
 - Deux molécules du 2,3,6 tri-O-méthylglucose.
 - Une molécule du 2,3,4 tri-O-méthylglucose.
 - Une molécule du 1,3,4,6 tétra-O-méthylfructose.