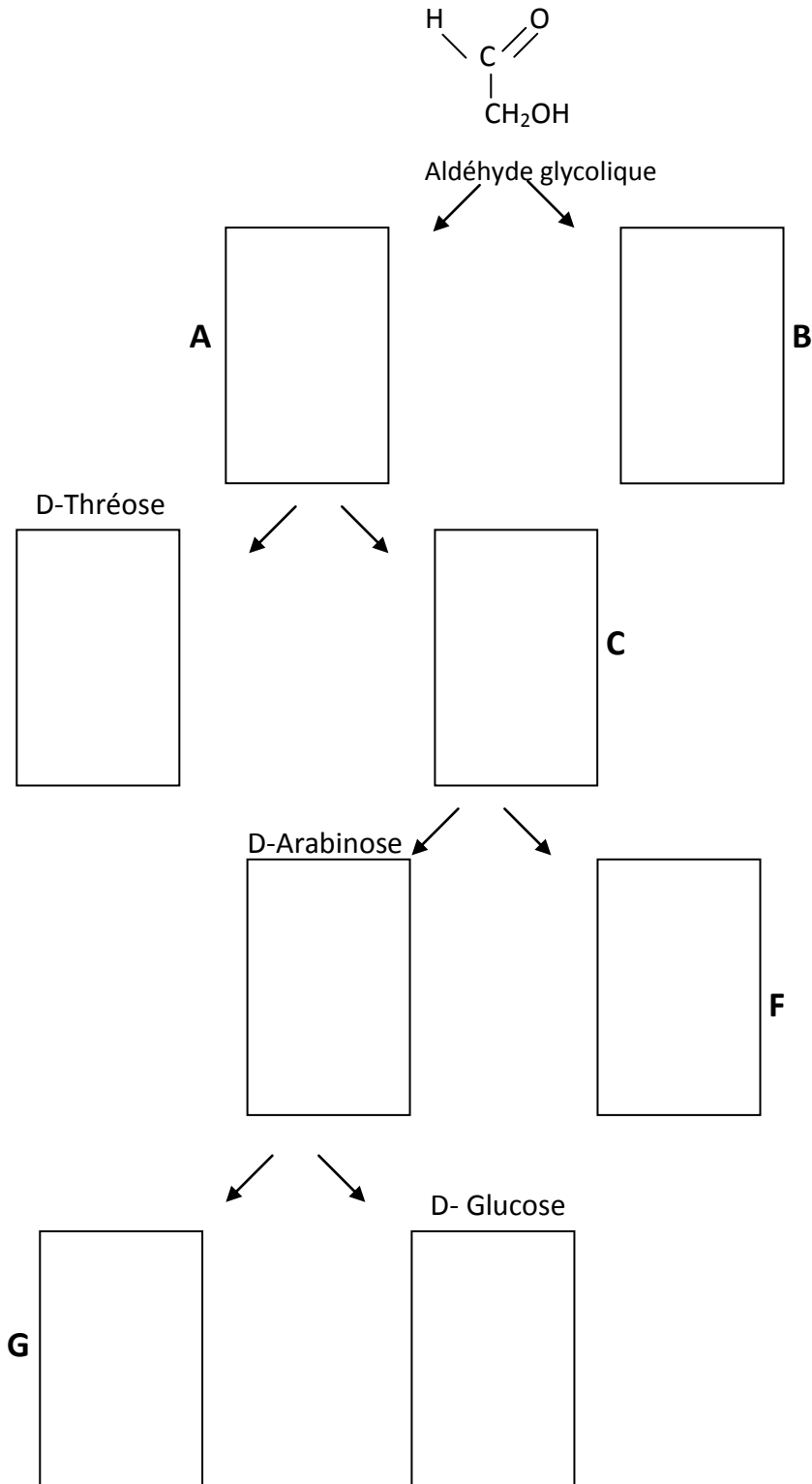


LES GLUCIDES
STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS DES OSES

19

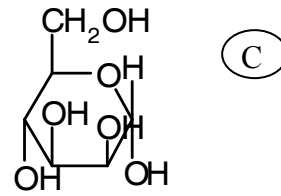
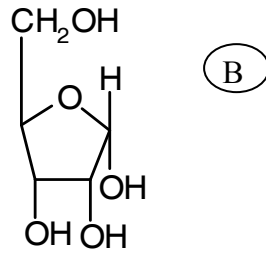
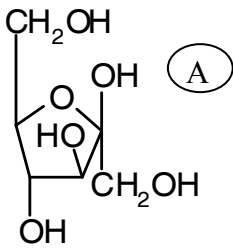
La filiation des oses

Indiquer le principe de la filiation dite de Killiani utilisée pour la classification des aldoses. Dans le tableau ci-joint, préciser les formules développées en représentation conventionnelle de Fischer de tous les sucres mentionnés par leur nom ou par une lettre et indiquer le nom des sucres A, B, C, F et G.



20

Soit les trois oses suivants :



- 1°) Sont-ils des aldoses ou des cétooses ?
- 2°) Font-ils partie de la série D ou de la série L ?
- 3°) Sont-ils des anomères α ou β ?
- 4°) Sont-ils sous forme furanique ou pyranique ?
- 5°) Donnez leur nom systématique.

Isomérisation et cyclisation des oses

21

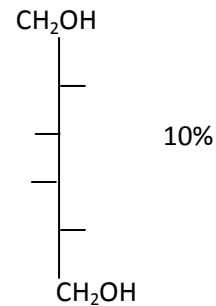
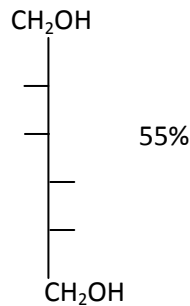
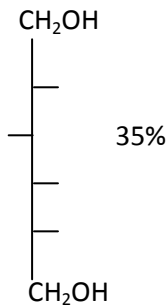
1°) Donner, sous forme cyclique, les formules des différents oses qui peuvent être obtenus en mettant le D-Galactose dans un milieu alcalin à froid (double tautomérie céto-énolique).

2°) Donner, en les équilibrant à pH 7, les diverses demi-réactions d'oxydation possibles du galactose. On écrira chaque réaction en utilisant la forme linéaire et la forme cyclique des différents composés.

22

Propriétés d'oxydoréduction

1°) Par réduction chimique d'un mélange de glucose, fructose, galactose et mannose, on obtient les polyols ci-dessous dans le pourcentage en mole indiqué :



On oxyde alors le mélange d'oses par un oxydant doux spécifique de la fonction aldéhyde. L'analyse du milieu obtenu montre que 70% des oses ont été transformés en molécules possédant chacune une fonction carboxylique. Quelle est la composition initiale du mélange d'oses ?

NB : On admettra que dans le cas où la transformation d'un des oses permettrait la formation de deux stéréoisomères, ceux-ci se formeraient en proportions égales.

2°) Le traitement du mélange initial d'oses par la soude fait-il apparaître un ou plusieurs oses ? Lesquels ?

23

Pouvoir rotatoire (examen juin 2008)

Le pouvoir rotatoire spécifique pour une solution fraîchement préparée de glucose diminue et se stabilise après un certain temps à $+52,7^\circ$.

1. Rappeler ce qu'est le pouvoir rotatoire et à quelle caractéristique de la molécule il est relié.
2. Quel phénomène se traduit par le changement de pouvoir rotatoire observé ?
3. Après avoir écrit la formule des molécules de α -D-glucose et de β -D-glucose, calculez les proportions des deux formes α et β du glucose à l'équilibre sachant qu'une solution de glucose à l'équilibre présente un pouvoir rotatoire de $52,7^\circ$.

Données: Le pouvoir rotatoire spécifique de l' α -D-glucose est de $+112,2^\circ$ celui du β -D-glucose est de $+18,7^\circ$.
Il n'y a pas de formule magique à connaître. Il suffit de savoir que les pouvoirs rotatoires s'additionnent.

Si vous avez des difficultés avec les calculs, vous pouvez faire les approximations suivantes :

*pouvoir rotatoire spécifique de l' α -D-glucose = $+120^\circ$,
pouvoir rotatoire spécifique du β -D-glucose = $+20^\circ$ et
la solution de glucose présente un pouvoir rotatoire de 50° .*

STRUCTURE DES OLIGOSIDES ET DES POLYOSIDES

24

On considère le tétraholoside suivant :

D-glucosyl $\alpha 1 \rightarrow 4$ D-galactosyl $\alpha 1 \rightarrow 4$ D-mannose
|
6 $\rightarrow \beta 1$ D-mannoside

1°) Écrire sa formule développée.

2°) Donner les formules développées des composés obtenus :

- a) par action d' ICH_3
- b) par action d' ICH_3 suivie d'une hydrolyse acide
- c) Pour quelle raison n'utilise-t-on pas une hydrolyse totale basique ?

3°) On fait agir sur le tétraholoside un réducteur doux, puis du ICH_3 , puis un acide fort. Qu'obtient-on à l'issue de chacune de ces étapes ?

4°) Quelles enzymes pourrait-on utiliser pour effectuer des hydrolyses spécifiques des liaisons osidiques ? Quel serait, à chaque fois, le résultat obtenu ?

25

(examen janvier 2002)

On se propose de déterminer la structure du Plantéose, oligosaccharide d'origine naturelle.

1°) Le Plantéose n'est pas réducteur. Conclusion ?

2°) La perméthylation du Plantéose suivie d'hydrolyse acide produit un mélange équimoléculaire de :

- 2,3,4,6-tétraméthylglucose
- 2,3,4,6-tétraméthylgalactose
- 1,3,4-triméthylfructose.

Écrire les composés méthylés obtenus. Conclusion sur le Plantéose.

3°) L'action d'une α -galactosidase sur le Plantéose libère du saccharose et du galactose. Quelle est la formule développée du Plantéose compatible avec l'ensemble de ces résultats ? Quel est son nom systématique ?

26

(examen janvier 2004)

L'hydrolyse acide d'un oligosaccharide, le Raffinose qu'on retrouve dans les choux et les légumineuses, donne du glucose, du fructose et du galactose.

1°) L'action d'iodure de méthyle suivie d'hydrolyse acide permet d'obtenir en quantités équimoléculaires :

du 2,3,4,6-tétraméthyl D-galactose

du 1,3,4,6-tétraméthyl D-fructose

du 2,3,4-triméthyl D-glucose

a - Rappeler l'action de l'iodure de méthyle suivie d'hydrolyse acide dans la détermination de la structure d'un polysaccharide.

b - Dessiner la formule des composés obtenus

c - Conclusions sur le Raffinose

2°) L'action d'une α -galactosidase libère du galactose et du saccharose

a - Quelle est l'action d'une α -galactosidase ?

b - Quelle est la formule développée du Raffinose compatible avec l'ensemble de ces résultats ?

27 On se propose de déterminer la structure d'un oligoside obtenu après hydrolyse ménagée d'un extrait de paroi de *Salmonella typhimurium*. Dans ce but, on réalise diverses expériences dont les résultats sont donnés ci-dessous :

1°) L'action d'iodure de méthyle suivie d'hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir en quantités stoechiométriques :

- du 2,3,4,6-tétraméthyl D-galactose

- du 2,6-diméthyl D-mannose

- du 2,4-diméthyl D-abéquose

- du 2,3-diméthyl 6-désoxy L-mannose

2°) L'hydrolyse par une α -galactosidase permet d'isoler du D-galactose et un trioside A.

3°) Une méthylation du trioside A, suivie d'hydrolyse en milieu acide conduit à l'obtention :

- du 2,4,6-triméthyl D-mannose

- du 2,4-diméthyl D-abéquose

- du 2,3-diméthyl 6-désoxy L-mannose

4°) L'hydrolyse de l'oligoside initial par une β -mannosidase permet d'isoler un trioside B et du 6-désoxy L-mannose.

A-Pour chacune des expériences effectuées, on indiquera clairement :

1- le rôle de chaque réactif utilisé,

2- les formules des composés obtenus,

3- les conclusions que l'on peut tirer des résultats expérimentaux.

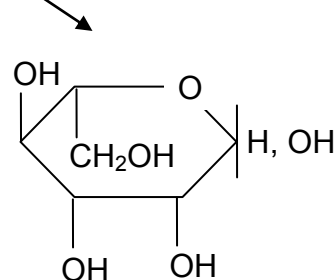
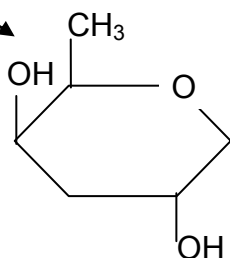
B-Donner la formule linéaire (en représentation de Fischer) de l'abéquose et du 6-désoxy L-mannose.

On rappelle que :

- le D-mannose est épimère en C2 du D-glucose

- le D-galactose est épimère en C4 du D-glucose

- l'abéquose est un 3,6-didésoxy D-hexose et le L-mannose ont pour structure :



C- On donnera la structure du polyside compatible avec l'ensemble des résultats.

D- Quel caractère biologique particulier cet oside présente-t-il ?

28 L'hydrolyse acide partielle d'un polysaccharide donne, entre autres produits, un oligosaccharide de masse molaire comprise entre 500 et 510 g.mol⁻¹. L'hydrolyse acide de cet oligosaccharide fournit uniquement du glucose. Sa méthylation suivie d'hydrolyse acide fournit un mélange de 2,3 O-diméthyl D-glucose et de 2,3,4,6 O-tétraméthyl D-glucose. Cet oligosaccharide n'est pas dégradé par une β -glucosidase.

1°) Quelle est la structure de cet oligosaccharide ? Est-il réducteur ?

2°) Quels seront les produits de sa réduction par le borohydrure de sodium BH_4Na (ou un autre réducteur) suivie d'hydrolyse acide ?

29 Soit un polysaccharide de poids moléculaire moyen 10^6 Da dont l'hydrolyse acide conduit exclusivement à la formation de D-glucose. La méthylation totale de ce polysaccharide, suivie d'hydrolyse acide, aboutit à la formation d'environ :

- 84% de 2,3,6 O-triméthyl-glucose
- 8% de 2,3,4,6 O-tétraméthyl-glucose
- 8% de 2,3 O-diméthylglucose.

L'action d'amylase conduit à un mélange formé essentiellement de glucose et de 2 diosides, dont l'un est le maltose. Quelles conclusions pouvez-vous tirer de ces informations relativement à la structure du polysaccharide initial ? Quelle sera la formule du deuxième dioside présent dans le mélange ?

Données : On rappelle que les amylases α ou β permettent l'hydrolyse sélective des liaisons α 1→4.

30 **Vitesse de croissance du bambou**

Les tiges du bambou, plante tropicale, peuvent croître à la vitesse phénoménale de 0,3 m par jour dans des conditions optimales. Étant donné que les tiges sont composées presque entièrement de fibres cellulosiques orientées dans la direction de la croissance, calculer le nombre de résidus glucidiques qui doivent être ajoutés par seconde par voie enzymatique aux chaînes de cellulose en croissance pour expliquer de telles vitesses de croissance. Chaque unité de D-glucose dans la molécule de cellulose mesure environ 0,45 nm de long.

31 **Propriétés physiques de la cellulose et du glycogène**

La cellulose pratiquement pure obtenue à partir des filaments des graines du genre *Gossypium* (coton) est résistante, fibreuse et complètement insoluble dans l'eau. Par contre, le glycogène obtenu à partir de muscle ou de foie se disperse facilement dans l'eau chaude pour donner une solution trouble. Bien qu'elles aient des propriétés physiques extrêmement différentes, les 2 substances sont des polymères de D-glucose liés par des liaisons (1 → 4) et de PM comparables. Quelles sont les caractéristiques structurales qui font que ces 2 polysaccharides diffèrent par leurs propriétés physiques ? Expliquez les avantages biologiques de ces propriétés respectives.

32 L'enzyme glucose oxydase isolée à partir d'une moisissure *Penicillium notatum* catalyse l'oxydation du β -D-glucose en D-glucono- δ -lactone. Cette enzyme est extrêmement spécifique de l'anomère β du glucose et n'affecte pas l'anomère α . En dépit de cette spécificité, la réaction catalysée par la glucose oxydase est habituellement utilisée en milieu clinique pour le dosage du glucose sanguin, c'est-à-dire des solutions contenant un mélange d' α - et de β -glucose. Comment cela est-il possible ? En plus de la détection d'une plus petite quantité de glucose, quel est l'avantage fourni par la glucose oxydase par rapport à la réaction de Fehling pour la détermination du glucose sanguin ?