

# EXERCICES SUR LES GLUCIDES

## 1. CLASSIFICATION

Proposer sous forme d'un organigramme simple une classification des glucides.

## 2. ISOMÉRIE

Définir les termes suivants en les illustrant par un exemple choisi parmi les oses que vous connaissez :

- Isométrie géométrique
- Isométrie optique
- Épimétrie
- Anométrie

## 3. GALACTOSE

Écrire l'équation d'acétalisation du galactose (épimère en C<sub>4</sub> du glucose) par action du méthanol (en milieu HCl anhydre). Indiquer le nom du composé formé.

## 4. FRUCTOSE

Écrire l'équation d'estérification du fructose (cétohexose correspondant au glucose) par l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) portant sur la ou les fonctions alcool primaire. indiquer le nom du composé obtenu.

## 5. GALACTOSE

Écrire la formule du D-galactopyranose. Qu'obtient-on par action de l'acide periodique HIO<sub>4</sub>.

## 6. STRUCTURE CYCLIQUE DU GLUCOSE

Donner 2 raisons qui ont conduit Tollens à proposer une structure cyclique du glucose.

## 7. MUTAROTATION

Une solution de D glucose présente après un certain temps de mise en solution un pouvoir rotatoire spécifique de + 52,7°. Calculer les pourcentages des formes et connaissant :

$$[\alpha]_D^{20^\circ}(\text{ glucose}) = +113,4^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20^\circ}(\text{ glucose}) = +18,7^\circ$$

## 8. AMIDON

Indiquer schématiquement la structure de l'amidon. Hydrolyse de l'amidon.

## 9. SOLUTION DE SACCHAROSE ET DE LACTOSE

On veut différencier 2 solutions contenant l'une du saccharose, l'autre du lactose. Pour cela on pratique une hydrolyse acide et on étudie les propriétés réductrices (par la liqueur de Fehling) et l'action de la glucose oxydase sur chacune des solutions hydrolysées.

1. Décrire précisément ces réactions pour chacune des solutions : hydrolyse des diholosides, réduction de la liqueur de Fehling et action de la glucose oxydase.
2. Pouvait-on procéder plus simplement pour différencier ces 2 solutions ?

## 10. MÉTHYLATION 1

Un diholoside réducteur est soumis à l'action de l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent. Le dérivé méthylé obtenu est ensuite hydrolysé en milieu acide et l'hydrolysats est alors soumis à une chromatographie en phase gazeuse. On identifie les composés suivants en quantité égale :

2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-glucopyranose

2,3,6-tri-O-méthyl-D-glucopyranose

En déduire la formule du diholoside. Que manque-t-il comme information pour pouvoir lui donner avec certitude un nom ?

## 11. MÉTHYLATION 2

Préciser en écrivant les réactions et les noms des produits obtenus par action de l'iodure de méthyle en présence d'un catalyseur (oxyde d'argent) sur les glucides suivants :

- le lactose
- le saccharose

## 12. MÉTHYLATION 3

Un polyholoside subit une méthylation par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent suivi d'une hydrolyse totale en milieu acide.

On obtient les composés suivants identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

- 99 % de 2,3,6-tri-*O*-méthyl-D-glucose
- 0,5 % de 2,3,4,6-tétra-*O*-méthyl-D-glucose
- 0,5 % de 2,3-di-*O*-méthyl-D-glucose

Retrouver la structure du polyholoside et donner une suggestion quant à son nom.

## 13. O.N.P.G.

L'ONPG (ortho-nitrophénylgalactoside) est un substrat fréquemment utilisé en microbiologie. Il résulte de la condensation d'un ose : le -D-galactopyranose et d'un alcool : l'ortho-nitrophénol.

1. Écrire la réaction d'hémiacétalisation qui se produit entre ces deux composés. (écrire les composés sous forme développée).
2. À partir de l'ONPG définir un hétéroside et indiquer ses différentes parties constitutives.

## 14. POUVOIR RÉDUCTEUR

Intérêt du pouvoir réducteur des oses dans certaines conditions que l'on précisera en analyse quantitative.

## 15. GLYCOGÈNE

Un échantillon de 10 g de glycogène fournit par méthylation puis hydrolyse 6 mmol de 2,3-diméthyl-glucose.

1. Quel est le pourcentage de molécules de glucose situées au niveau des ramifications 1 → 6 ?
2. Quel est le nombre moyen de résidus glucose par ramification ?
3. Combien de mmol de 2,3,6-tri-*O*-méthyl-glucose ont été formées ?
4. Si la masse molaire relative du glycogène est  $M_r = 2 \cdot 10^6$ , combien contient-il d'unités glucose ?

Donnée :  $M_r(\text{Glc}) = 180$

## 16. DÉRIVÉS D'OSÉS

Dans la capsule des pneumocoques on rencontre toute une série d'oses particuliers :

- La D GLUCOSAMINE (2-amino-2-désoxy-D-glucose). Il s'agit du D-glucose dont l'hydroxyle situé en 2 a été substitué par un groupement aminé.
  - L'ACIDE GALACTURONIQUE : acide uronique du D-galactose qui est un épimère en C<sub>4</sub> du D-glucose.
  - Le RHAMNOSE (6-désoxy-D-mannose) le mannose étant un épimère en C<sub>2</sub> du glucose.
1. Écrire la formule développée de l' -D-glucopyranose et de la -D-glucosamine.
  2. Qu'est-ce qu'un acide uronique ? Écrire une réaction qui partant du glucose permet d'obtenir de l'acide glucuronique.
  3. Écrire la formule développée du -D-galactopyranose et de l'acide -D-galacturonique.
  4. Écrire la formule linéaire du mannose dans la représentation de Fisher puis celle du rhamnose.

## 17. SUCRE INTERVERTI

Le saccharose est un diholoside non réducteur qui donne par hydrolyse du D-glucose et du D-fructose.

Son pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_{20^\circ\text{C}}^D$  est de + 66,5°. Les pouvoirs rotatoires spécifiques du D-glucose et du D-fructose sont respectivement de + 52,5° et -93°.

Justifier l'expression de sucre interverti donné au produit d'hydrolyse du saccharose.

## 18. ÉTUDE D'UN TRIHOLOSIDE

Dans un extrait de racine de gentiane on isole un triholoside (le gentianose) dont on se propose d'étudier la structure.

Chauffé en présence de liqueur de Fehling, celle-ci reste bleue.

1. Que peut-on dire quant au type de liaison osidique qui relie les trois oses de ce triholoside ?
2. En milieu acide le triholoside subit une hydrolyse totale l'hydrolysats soumis à une chromatographie révèle la présence de glucose et de fructose. Le rapport cétose/aldose est de 1/2. Indiquer les deux possibilités de combinaison des trois oses entre eux.
3. Par action d'une  $\alpha$ -glucosidase on obtient les produits suivants :
  - du  $\alpha$ -D-glucopyranose
  - du  $\alpha$ -D-glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  2)  $\alpha$ -D-fructofuranoside

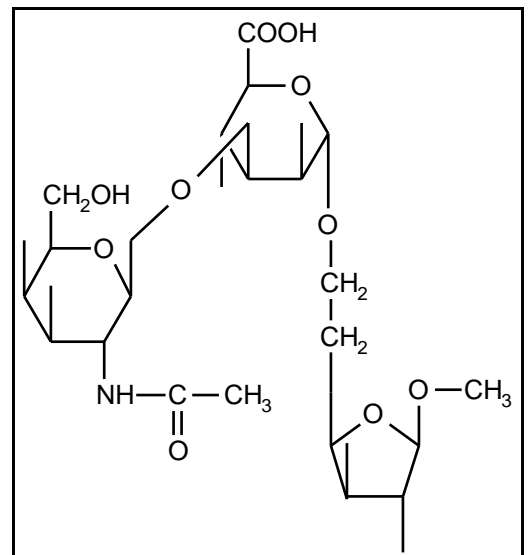
Écrire les formules de ces composés et indiquer le nom commun du diholoside.

4. Par action d'une  $\alpha$ -D-fructosidase on obtient les produits suivants :
  - du  $\alpha$ -D-fructofuranose
  - un diholoside réducteur qui après méthylation et hydrolyse acide donne :
    - du 2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-glucopyranose
    - du 2,3,4-tri-O-méthyl-D-glucopyranose.

Écrire la formule de ce dernier diholoside, reconstituer la formule semi-développée du gentianose et donner son nom complet.

## 19. UN TRISACCHARIDE

1. Désigner le triholoside ci-contre en incluant le maximum d'informations contenues dans sa formule développée.
2. Ce glucide est-il réducteur ? pourquoi ?
3. Présentera-t-il le phénomène de mutarotation ? Pourquoi ?
4. Ces propriétés sont-elles modifiées si on soumet au préalable ce glucide à une hydrolyse acide ?
5. Quelle serait sur ce triholoside l'action d'un oxydant doux comme le brome ou l'iode en milieu alcalin ?
6. Si l'on fait agir l'acide periodique ( $\text{HIO}_4$ ) sur ce glucide combien de molécules de  $\text{HIO}_4$  auront été consommées dans la réaction ?
7. Combien isolera-t-on de molécules d' $\text{HCHO}$  et de  $\text{HCOOH}$  ?
8. Après perméthylation suivie d'une hydrolyse à chaud en milieu  $\text{HCl}$  dilué, quels sont les dérivés méthylés qui pourront être identifiés ?
9. Après hydrolyse préalable de la liaison amide ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) quels sont les enzymes capables d'hydrolyser les liaisons osidiques de ce saccharide ?



## 20. FORMULE CHIMIQUE

Écrire la formule chimique développée du tétraholoside suivant :

$\alpha$ -D-fructofuranosyl 2 $\rightarrow$ 4  $\alpha$ -D-glucopyranosyl 1 $\rightarrow$ 6 -2-amino-2-désoxy-  $\alpha$ -D-galactopyranosyl1 $\rightarrow$ 3  $\alpha$ -D-ribofuranoside.

## 21. MÉTHYLATION

Un polyholoside subit une méthylation suivie d'une hydrolyse totale. On obtient 99,5 % de 2,3,6-tri-O-méthyl-D-glucose et 0,5 % de 2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-glucose.

Indiquer la structure de ce glucide. Pouvez faire une suggestion quant à son nom ?

## 22. GLUCOSAMINO-GLYCURONO-GLYCANES

Les glucosamino-glucurono-glycanes ou plus simplement glycosaminoglycanes (anciennement mucopolysaccharides) sont le plus souvent constitués d'enchaînements par des liaisons 1  $\rightarrow$  4 d'unités diholosidiques. Les unités diholosidiques sont le plus souvent formées d'un acide uronique (hexuronique) lié par une liaison 1  $\rightarrow$  3 à un ose aminé (2-amino-2-désoxyhexose) la fonction aminée est le plus souvent acétylée ( $\text{CH}_3-\text{CO}-$ ) ou sulfatée ( $\text{SO}_3^-$ ).

Ces molécules au caractère acide marqué sont unies à des protéines et font ainsi partie de la vaste classe des protéoglycannes. On distingue des glycosaminoglycannes de structure (tel que l'acide hyaluronique découvert dans l'humeur vitrée (œil) et présent dans toute la substance fondamentale conjonctive) et des glycosaminoglycannes de sécrétion telle que l'héparine (anti-coagulant). On retrouve aussi ces molécules au niveau de la paroi bactérienne.

Étude de la formule chimique de l'acide hyaluronique :

1. Dans l'acide hyaluronique l'unité diholosidique de base est l'acide hyalobiuronique ; il résulte de la combinaison d'une molécule d'acide  $\beta$ -D-glucuronique et d'une molécule de N-acétyl- $\beta$ -D-glucosamine réunie par une liaison 1  $\rightarrow$  3. (liaison glucuronosyl- (1  $\rightarrow$  3)-N-acétyl-D-glucosamine).
  - 1.1. Écrire la formule développée de l'acide  $\beta$ -D-glucuronique (forme pyrane). On rappellera au passage le rôle joué par ces acides dans l'organisme.
  - 1.2. Écrire les formules chimiques développées du  $\beta$ -D-glucopyranose, de la  $\beta$ -D-glucosamine (ou 2-amino-2-désoxyglucopyranose) et du N-acétyl- $\beta$ -D-glucosamine (H du groupement aminé  $-\text{NH}_2$  substitué par un radical acétyl).
  - 1.3. En déduire la structure de l'acide hyalobiuronique sachant que la liaison osidique (1  $\rightarrow$  3) implique le C<sub>1</sub> du résidu glucuronosyl.
2. Dans l'acide hyaluronique les unités diholosidiques sont réunies par des liaisons (1  $\rightarrow$  4) pour former une chaîne non ramifiée (N-acétyl-D-glucosaminosyl- (1  $\rightarrow$  4) acide-D-glucuronique). Établir la structure de l'acide hyaluronique en représentant un fragment de la chaîne avec au moins 4 cycles pyrane.
3. La masse molaire de l'acide hyaluronique est de l'ordre de  $10 \cdot 10^6$ . Évaluer le nombre de d'unités diholosidiques de base (acide hyalobiuronique) liées dans une molécule d'acide hyaluronique.

### 23. DÉRIVÉS D'OSÉS

- 1- Le D-sorbitol est un polyol obtenu par réduction de la fonction aldéhyde du D-glucose. Écrire en représentation de Fischer la formule linéaire du D-glucose et de D-sorbitol.
- 2- Le D-fructose donne, par réduction de sa fonction cétone du D-sorbitol et du D-mannitol. Écrire en représentation de Fischer la formule du D-fructose, du D-mannitol et du D-mannose (épimère en C<sub>2</sub> du glucose).

### 24. POLARIMÉTRIE SUR UN MÉLANGE glucose + saccharose (bac F7 71)

- 1- Principe de la polarimétrie et présentation sommaire des diverses parties d'un polarimètre. On précisera notamment :
  - la loi de variation du pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active en solution en fonction de la concentration.
  - La loi d'additivité des pouvoirs rotatoires dans le cas de plusieurs substances optiquement actives en solution.

- 2- Application au dosage du glucose et du saccharose présents dans une solution aux concentrations respectives  $c_1$  et  $c_2$  (en g.mL<sup>-1</sup>)

Lecture directe avec la solution inconnue : angle de rotation mesuré :  $\alpha_1 = + 50,4^\circ$

Lecture après inversion du saccharose : prélever 50 mL de solution à doser et les placer dans une fiole d'Erlenmeyer avec 0,5 mL d'HCl concentré. Porter à ébullition 3 à 4 min, le temps nécessaire à l'hydrolyse du saccharose et laisser refroidir. Le contenu de la fiole est versé quantitativement dans une fiole jaugée de 100 mL. Après ajustage on mesure l'angle de rotation :  $\alpha_2 = - 2,15^\circ$ .

Dans les 2 cas le tube polarimétrique à une longueur de 2 dm.

Données :

- $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$  saccharose =  $+ 66,5^\circ$   $M = 342,31 \text{ g.mol}^{-1}$
- $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$  glucose =  $+ 52,5^\circ$   $M = 180,16 \text{ g.mol}^{-1}$
- $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$  fructose =  $-93^\circ$   $M = 180,16 \text{ g.mol}^{-1}$

1.

Voir cours

2.

Voir cours

3.

4.

5.

6.

7

-D-glucose = 0,36

-D-glucose = 0,64

8

L'amidon est un polymère du glucose :

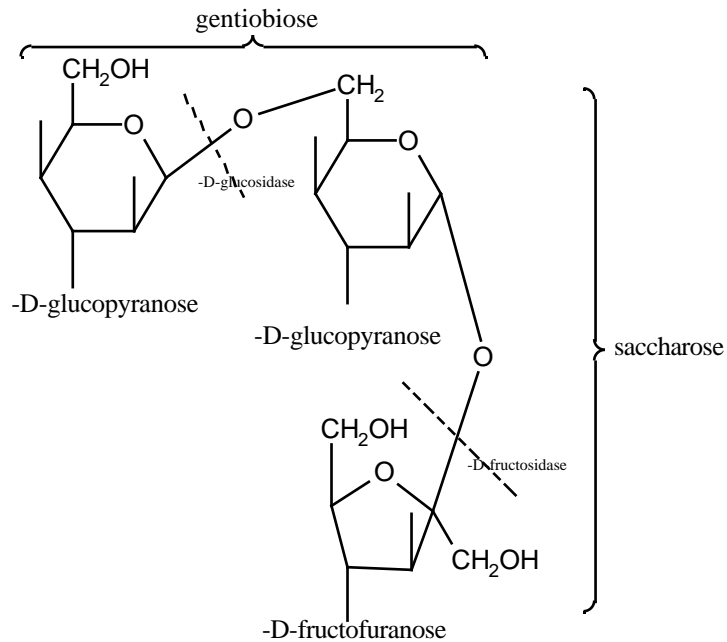
- amylose ( -D-glucopyranose liaisons osidiques 1 4 et 250 à 300)
- amylopectine (isoamylose) 1000 résidus en chaîne 20-25 résidus ( -D-glucopyranose 1 4 et 1 6)

Hydrolyse chimique : H<sup>+</sup> à chaud dextrines glucose

Hydrolyse enzymatique :

- amylase ( -glucosidase) hydrolyse des liaisons ( 1 4) en maltose (endoamylase)
- amidon dextrines maltose( et )
- amylases (exoamylases) libèrent du maltose (forme ) aux extrémités non réductrices
- ( 1 6) glucosidases
- maltases (maltose glucose ( et ))

18. Triholoside



**GENTIANOSE**

-D-glucopyranosyl ( 1 6) a-Dglucopyranosyl ( 1 2) -D-fructofuranoside

## 19. Trisaccharide

N-acétyl- -D-galactopyranosaminyl (1—3) acide -D-mannofuranosique-(1—6)-1-O-méthyl-glucofuranoside.

Non réducteur car tous les carbones hémiacétalique (pseudoaldéhydrique ou cétonique) sont engagés dans les liaisons osidiques.

Pas de mutarotation pas de carbone anomérique libre.

Rupture des liaisons osides : réapparitions des propriétés réductrices et des carbones anomériques.

Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> en milieu alcalin conduit à la formation de lactone si C hémiacétaliques libres, ici ce n'est pas le cas.

HIO<sub>4</sub> scinde la liaison entre 2 alcools ici 2 possibilités donc 2 molécules de HIO<sub>4</sub> utilisées.

Pas d'aldéhyde formique (méthanal) et pas d'acide formique (a. méthanoïque).

3,4,6-triméthyl-O-N-acétyl-galactopyranoamine.

acide 2,3-diméthyl-O-mannofuranonique

1,2,3,5-tétraméthyl-O-glucofuranose

La -galactosidase.

## 24. Polarimétrie

$$\text{glucose} = 0,085 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$\text{saccharose} = 0,31 \text{ g.mL}^{-1}$$