

TD 4 : Glucides

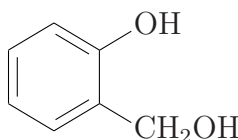
Exercice 1 : Diholosides

On considère les glucides suivants. **A** : α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside. **B** : β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose. **C** : α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose.

1. Quels sont ces trois glucides ?
2. Écrire les formules de **A**, **B** et **C** dans la représentation cyclique de Haworth.
3. Quelles propriétés s'expliquent par la liaison osidique chez ces glucides ?
4. Quels produits obtient-on à partir de **A**, **B** et **C** après perméthylation suivie d'hydrolyse douce ?

Exercice 2 : Hétéroside

Par hydrolyse enzymatique d'un hétéroside, on obtient un diholoside et l'alcool salicylique :



1. Rappeler la définition d'un hétéroside.
2. Par méthylation et hydrolyse du diholoside, on obtient le 2,3,4,6-tétra-O-méthyl- α -D-glucopyranose et le 2,3,4-tri-O-méthyl- β -D-glucopyranose. Donner la formule du diholoside. Est-il réducteur ?
3. L'hétéroside donne les diverses réactions colorées des phénols. Donner sa formule.

Exercice 3 : Étude de l'amidon

À partir d'un échantillon d'amidon, on extrait en milieu aqueux à 70°C un produit **A** qui cristallise après refroidissement. Il représente 20% de la masse initiale de l'amidon. **A** est un glucide qui, par hydrolyse acide, conduit uniquement à du D-glucose. La β -amylase transforme complètement **A** en maltose. La perméthylation suivie d'hydrolyse effectuées sur 1 g du composé **A** conduit à $6,16 \cdot 10^{-3}$ moles de 2,3,6-tri-O-méthyl- α -D-glucopyranose et $7,7 \cdot 10^{-6}$ moles de 2,3,4,6-tétra-O-méthyl- α -D-glucopyranose.

Le produit **B** restant après extraction de **A** est également de nature glucidique. L'hydrolyse acide ne donne que du D-glucose. La β -amylase n'hydrolyse par contre que 55% du produit **B** en maltose. On soumet 1 g du composé **B** à la perméthylation suivie d'hydrolyse. On obtient du 2,3,6-tri-O-méthyl- α -D-glycopyranose, $0,31 \cdot 10^{-3}$ moles de 2,3,4,6-tétra-O-méthyl- α -D-glucopyranose et autant de 2,3-di-O-méthyl- α -D-glucopyranose.

1. Préciser la nature du composé **A**, sa structure, sa masse molaire et son degré de polymérisation.
2. Préciser la nature du composé **B**. Quelle est l'origine du 2,3-diméthylglucose et du 2,3,4,6-tétraméthylglucose ? Proposer un schéma pour la structure de ce composé ? Quel est le pourcentage de résidus glycosyles porteurs de branchements ainsi que celui des extrémités non réductrices ? Combien de moles de 2,3,6-triméthylglucose sont formées ? Quelle est la longueur moyenne des chaînes glucidiques séparées par les branchements ?

Exercice 4 : Gentianose

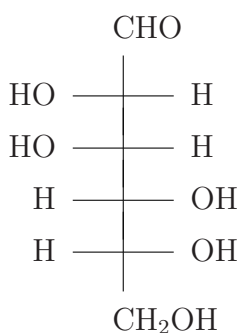
Dans un extrait de racine de gentiane, on isole un triholoside (gentianose) dont on se propose d'étudier la structure.

1. Lors du chauffage en présence de liqueur de Fehling, la solution reste bleue. Que peut-on dire quant au type de liaison osidique qui relie les trois oses de ce triholoside ?
2. L'hydrolyse acide totale du triholoside révèle la présence de glucose et de fructose dans un rapport 2/1. Indiquer les trois possibilités de combinaison des trois oses entre eux.
3. Par action d'une β -glucosidase, on obtient du β -D-glucopyranose et du saccharose. Par action d'une β -fructosidase, on obtient du β -D-fructofuranose et du β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopyranose. Donner la formule du gentianose et son nom complet.

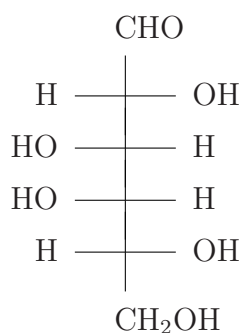
Exercice 5 : Guarane

50 g de guarane (polyoside de parois végétales, contenant uniquement du D-galactose et du D-mannose) sont hydrolysés. L'hydrolysats est amené à 100 mL. Le pouvoir rotatoire de cette solution, mesuré dans un polarimètre dont le tube mesure 10 cm, est $+18,2^\circ$. Les pouvoirs rotatoires spécifiques, à l'équilibre des formes anomériques, du D-galactose et du D-mannose sont respectivement $+80,2^\circ$ et $+14,5^\circ$. Calculer le rapport D-mannose/D-galactose dans le polyose.

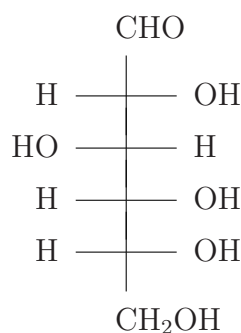
Rappels :



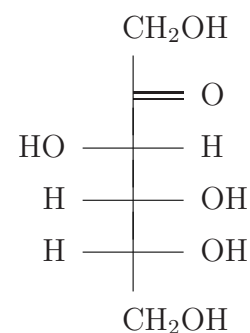
(+)-D-mannose



(+)-D-galactose



(+)-D-glucose



(-)-D-fructose