

1 Étude cinétique de la mutarotation du glucose

1.1 Mutarotation du glucose : équation-bilan

Le D glucose, de formule $C_6H_{12}O_6$, répond à la formule semi-développée :

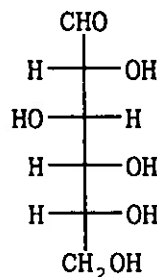


Figure 1

En solution aqueuse, on peut envisager la formation d'un hémiacétal suivant l'équation :

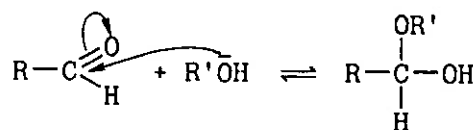


Figure 2

Dans le cas du glucose, cette hémiacétalisation conduit à la formation de deux diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone. Ces deux molécules sont appelées anomères dans le cas des sucres et on peut représenter leur formation par les équilibres suivants (fig. 3).

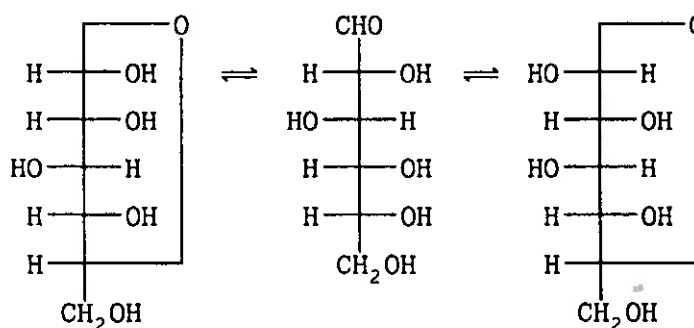


Figure 3

La représentation de Fischer de la molécule peut être tournée de 90° dans le plan de la feuille. Une double permutation sur les substituants du carbone 5 ne modifie pas la configuration de ce dernier (fig. 4).

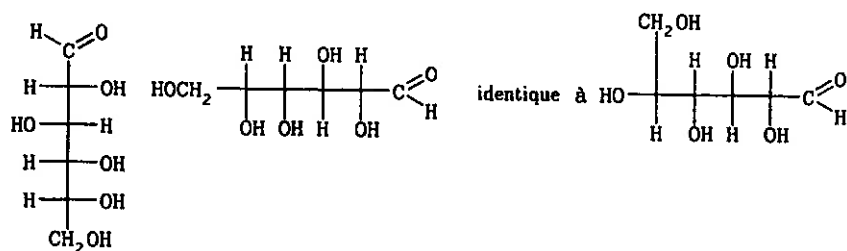


Figure 4

Sachant que la chaîne carbonée, dans une représentation de Fischer est située vers l'arrière du plan de la feuille, on peut aussi représenter la molécule de glucose par la formule suivante, qui met en évidence la possibilité d'attaque nucléophile de OH sur la fonction carbonyle (fig. 5).

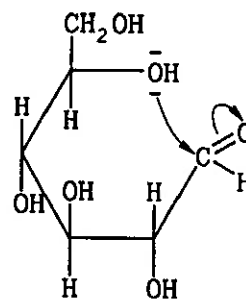


Figure 5 [1]

On obtient deux molécules qui, dans la représentation de Haworth, sont :
l' α D glucopyranose, figure 6;
le β D glucopyranose, figure 7.

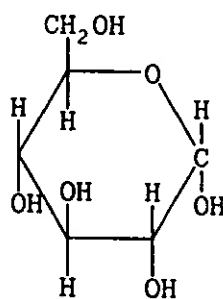


Figure 6

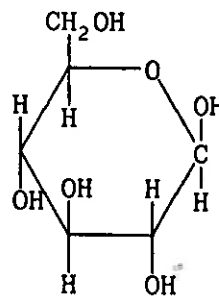
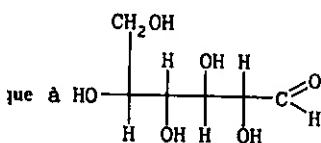


Figure 7

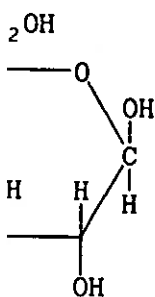
ut être tournée de 90° dans le
s substituants du carbone 5 ne
)



sentation de Fischer est située
si représenter la molécule de
dence la possibilité d'attaque
. 5).

O
H

ation de Haworth, sont :



gure 7

Ces deux cycles présentent plusieurs conformères dont les plus stables sont :
pour l' α D glucopyranose, figure 8;
pour le β D glucopyranose, figure 9.

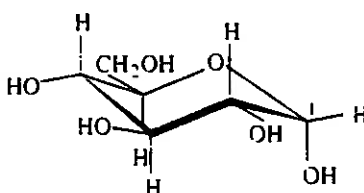


Figure 8

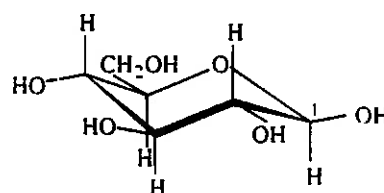


Figure 9

Ce sont deux diastéréoisomères aux propriétés physiques et chimiques différentes. Leurs pouvoirs rotatoires spécifiques, pour la raie jaune du sodium, à 20 °C, sont, exprimés en degré $g^{-1} ml dm^{-1}$ [1] :

$[\alpha_1] = 112$ pour l' α D glucopyranose;

$[\alpha_2] = 19$ pour le β D glucopyranose.

Quand on met en solution du glucose solide, il s'établit un équilibre entre la forme linéaire (très peu abondante), et les formes α D glucopyranose et β D glucopyranose.

On observe à l'équilibre environ

– 37 % d' α D glucopyranose,

– 62 % de β D glucopyranose,

– moins de 1 % de la forme furanose (cycle à quatre carbones résultant de la formation de l'hémiacétal, par attaque de la fonction carbonyle, par le groupe OH du C₄ dans la forme linéaire),

– moins de 0,1 % de la forme linéaire.

On négligera ces deux espèces par la suite.

La proportion supérieure de β D glucopyranose peut se justifier en observant que dans le conformère chaise, le plus stable, tous les substituants sont en position équatoriale, ce qui n'est pas le cas pour α D glucopyranose.

On appelle mutarotation du glucose, la réaction correspondant à la mise en solution du D glucose, aboutissant à l'équilibre entre les formes α D glucopyranose et β D glucopyranose. La cinétique de cette réaction est lente et peut être accélérée par une catalyse acido-basique. C'est ce qu'illustre l'expérience proposée.

1.2 Protocole opératoire [2]

Une étude en milieu acide chlorhydrique conduit très rapidement à l'équilibre. On étudie donc la réaction à un tampon pH = 7, réalisé grâce à des mélanges équimolaires d'ions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} .

Il est nécessaire de maintenir la force ionique constante pour avoir le pH invariant. Ceci est obtenu en remplaçant, dans les dilutions, l'eau par une solution de chlorure de sodium.

1.2.1 Préparation des solutions

Les mélanges sont réalisés à partir de la solution A ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ d'ions H_2PO_4^- et $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ d'ions HPO_4^{2-}) et de la solution B ($\text{NaCl } 0,40 \text{ mol L}^{-1}$). Préparer dans des fioles jaugées de 50 cm^3 trois solutions :

solution	composition	concentration totale en phosphore (V)
1	25 cm^3 de A 25 cm^3 de B	$0,100 \text{ mol L}^{-1}$
2	$12,5 \text{ cm}^3$ de A $37,5 \text{ cm}^3$ de B	$0,050 \text{ mol L}^{-1}$
3	$6,25 \text{ cm}^3$ de A $43,75 \text{ cm}^3$ de B	$0,025 \text{ mol L}^{-1}$

Le glucose solide est du D(+) glucose qui porte l'indication $[\alpha] = 52,5$ à 53 dans une solution d'ammoniac $0,020 \text{ mol L}^{-1}$.

1.2.2 Mode opératoire

Le principe du polarimètre de Laurent et son utilisation sont décrits dans le chapitre I, § 6.

Régler le polarimètre à l'équipénombre.

Peser 10 g de glucose dans un bécher de 100 cm^3 .

A $t = 0$, déclencher le chronomètre et verser les 50 cm^3 de solution tampon dans le bécher.

Agiter le plus rapidement possible.

Quand la dissolution est complète, remplir le tube polarimétrique, en veillant à ne pas laisser de bulles d'air. Le placer dans le polarimètre. Refaire la mise au point et lire, dès que cela est possible, (au bout de 3 à 5 minutes) le pouvoir rotatoire de la solution.

Suivre son évolution toutes les 1 à 2 minutes pendant environ une demi-heure. Laisser le tube dans le polarimètre et attendre la fin de l'évolution du pouvoir rotatoire.

Remarque : on peut, pour atteindre la valeur finale du pouvoir rotatoire, refaire une solution identique, la chauffer, puis mesurer la valeur de α , sachant qu'une élévation de la température augmente la vitesse de la réaction. Mais il faut refroidir la solution finale à une température égale à celle à laquelle a été menée l'étude cinétique, car le pouvoir rotatoire dépend de la température.

L'expérience doit être réalisée successivement avec les trois solutions si l'on souhaite montrer qu'il s'agit d'une catalyse acido-basique généralisée.

est constante pour avoir le pH
dilutions, l'eau par une solution

A (0,10 mol L⁻¹ d'ions H₂PO₄⁻
B (NaCl 0,40 mol L⁻¹).
solutions :

concentration totale phosphore (V)
00 mol L ⁻¹
50 mol L ⁻¹
25 mol L ⁻¹

l'indication $[\alpha] = 52,5$ à 53

ilisation sont décrits dans le

50 cm³ de solution tampon

e polarimétrique, en veillant
polarimètre. Refaire la mise
de 3 à 5 minutes) le pouvoir

ant environ une demi-heure.
in de l'évolution du pouvoir

du pouvoir rotatoire, refaire
valeur de α , sachant qu'une
de la réaction. Mais il faut
à celle à laquelle a été menée
e la température.

ec les trois solutions si l'on
casique généralisée.

1.2.3 Exploitation

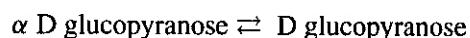
Tracer pour chaque solution, la courbe $\ln(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$
en désignant par α_∞ le pouvoir rotatoire de la solution quand il a cessé d'évoluer
(équilibre atteint), et par α celui de la solution à l'instant t .

On obtient dans chaque cas une droite, dont la pente diminue avec la concen-
tration en phosphore(V).

1.3 Interprétation

1.3.1 Expression mathématique de la vitesse, méthode intégrale

L'équation-bilan de la mutarotation du glucose s'écrit :



Soit :

* k_1 et k_{-1} , les constantes de vitesse des réactions $\xrightarrow{1}$ et $\xleftarrow{-1}$,

* c la concentration totale en glucose, constante au cours du temps,

* x_0 la fraction molaire en α D glucopyranose à l'instant $t = 0$,

* $x_0 - y$ la fraction molaire en α D glucopyranose à l'instant t ,

* $x_0 - y_\infty$ la fraction molaire en α D glucopyranose quand l'équilibre est atteint.

Le tableau suivant donne les concentrations des deux espèces, à différents instants :

date	α D glucopyranose	β D glucopyranose
0	$c x_0$	$c (1 - x_0)$
t	$c (x_0 - y)$	$c (1 - x_0 + y)$
t_∞	$c (x_0 - y_\infty)$	$c (1 - x_0 + y_\infty)$

En supposant un ordre 1 pour les réactions $\xrightarrow{1}$ et $\xleftarrow{-1}$, l'équation de vitesse s'écrit :

$$\frac{dc(x_0 - y)}{dt} = -k_1 c(x_0 - y) + k_{-1} c(1 - x_0 + y) = -\frac{dy}{dt} \cdot c \quad (a)$$

Quand l'équilibre est établi, au temps t_∞ , la vitesse de la réaction est nulle :

$$-k_1 c(x_0 - y_\infty) + k_{-1} c(1 - x_0 + y_\infty) = 0 \quad (b)$$

La relation (a) s'écrit donc en exprimant x_0 en fonction de y_∞ à partir de la relation (b) :

$$-\frac{dy}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \cdot (y - y_\infty).$$

En intégrant cette expression entre l'instant initial et l'instant t , on obtient :

$$\ln \frac{y_{\infty} - y}{y_{\infty}} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t.$$

1.3.2 Relation avec le pouvoir rotatoire de la solution

Soit :

* $[\alpha_1]$ le pouvoir rotatoire spécifique de l' α D glucopyranose (rapporté à une mole);

* $[\alpha_2]$ le pouvoir rotatoire spécifique du β D glucopyranose (rapporté à une mole)

* l la longueur du tube polarimétrique.

Le tableau suivant donne le pouvoir rotatoire de la solution à différents instants, conformément à la loi de Biot :

$$\alpha = \Sigma [\alpha_i] l c_i$$

date	expression de α
0	$\alpha_0 = l.c\{[\alpha_1]x_0 + [\alpha_2](1 - x_0)\}$
t	$\alpha = l.c\{[\alpha_1](x_0 - y) + [\alpha_2](1 - x_0 + y)\}$ $\alpha = -\{l.c.y([\alpha_1] - [\alpha_2])\} + \alpha_0$
t_{∞}	$\alpha_{\infty} = l.c\{[\alpha_1](x_0 - y_{\infty}) + [\alpha_2](1 - x_0 + y_{\infty})\}$ $\alpha_{\infty} = -\{l.c.y_{\infty}([\alpha_1] - [\alpha_2])\} + \alpha_0$

On en déduit :

$$y = \frac{-1}{l.c([\alpha_1] - [\alpha_2])} \cdot (\alpha - \alpha_0)$$

$$y_{\infty} = \frac{-1}{l.c([\alpha_1] - [\alpha_2])} \cdot (\alpha_{\infty} - \alpha_0)$$

$$\frac{y_{\infty} - y}{y_{\infty}} = \frac{\alpha_{\infty} - \alpha}{\alpha_{\infty} - \alpha_0}$$

Si la réaction est d'ordre 1, on doit donc obtenir :

$$\ln \frac{\alpha - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

Le tracé de $\ln (\alpha - \alpha_{\infty}) = f(t)$ correspond à une droite de pente $-(k_1 + k_{-1})$.

1.3.3 Catalyse acido-basique spécifique ou généralisée

La constante $k_1 + k_{-1}$ dépend, en fait, de la concentration en catalyseur :

$k_1 + k_{-1} = k_0.[H_3O^+] + k'$ s'il s'agit d'une catalyse acido-basique spécifique,

ial et l'instant t , on obtient :

$$-1) \cdot t.$$

olution

glucopyranose (rapporté à une

glucopyranose (rapporté à une

la solution à différents instants,

$$x_0)\}$$

$$\{(1 - x_0 + y)\}$$

$$[\alpha_2](1 - x_0 + y_\infty))$$

$$- \alpha_0)$$

$$\infty - \alpha_0)$$

:

$$-1) \cdot t$$

droite de pente $-(k_1 + k_{-1})$.

éralisée

centration en catalyseur :

lyse acido-basique spécifique,

$k_1 + k_{-1} = k_0 \cdot [H_3O^+] + \sum k_i [HA_i] + k'$ s'il s'agit d'une catalyse acido-basique généralisée;

HA_i désignant les espèces acido-basiques dans la solution.

En faisant les différentes expériences à un pH constant mais imposé par des concentrations différentes de tampon, on peut montrer qu'il s'agit

* d'une catalyse acido-basique spécifique si la pente de la droite est identique dans toutes les expériences,

* d'une catalyse acido-basique généralisée si la pente de la droite varie avec la concentration en tampon.

1.3.4 Résultats expérimentaux

Ils sont rassemblés sur la figure 10.

Le pouvoir rotatoire varie entre 35° et 19° , les équilibres étant obtenus au bout d'une demi-heure environ.

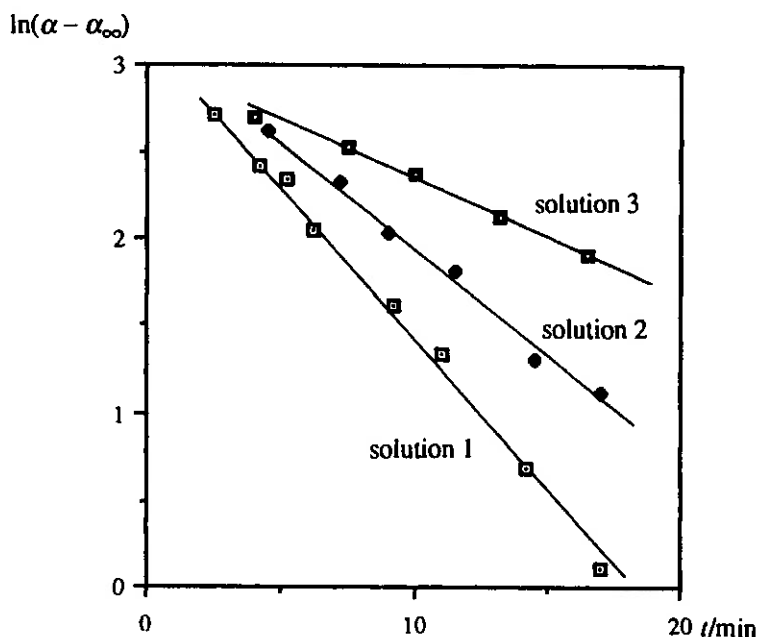


Figure 10. Mutarotation du glucose

Courbes : $\ln(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$ pour différentes concentrations en tampon à pH constant.

Solution 1. [phosphore (V)] = $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. —□—

Solution 2. [phosphore (V)] = $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. —◆—

Solution 3. [phosphore (V)] = $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. —■—

Quelques remarques méritent d'être signalées :

Les dernières mesures ne doivent pas être utilisées pour construire la courbe, car $\ln(\alpha - \alpha_\infty)$ n'a plus de signification quand α tend vers α_∞ .

On peut calculer l'ordre de grandeur de α_∞ :

en dissolvant 10 g de glucose dans 50 cm³ de solution on obtient un volume d'environ 55 cm³; la concentration du glucose vaut 0,182 g cm⁻³; en admettant à l'équilibre 37 % d' α D glucopyranose et 62 % de β D glucopyranose on trouve, pour une cuve de 20 cm, $\alpha_\infty (112 \times 0,37 + 19 \times 0,62) \times 2 \times 0,182 = 19,4^\circ$ en accord avec la valeur trouvée.

Le fait d'obtenir dans les différents cas, une droite dont la pente augmente avec la concentration globale en phosphore(V), montre qu'il s'agit d'une catalyse acido-basique généralisée.

2 Inversion du saccharose

2.1 Équation-bilan

Le saccharose est un diholoside de formule brute C₁₂H₂₂O₁₁, formé par l'union d'une molécule d' α D glucopyranose et d'une molécule de β D fructofuranose. L'hydrolyse acide du saccharose libère du glucose et du fructose, en proportions équimolaires (fig. 11). Le saccharose (de masse molaire égale à 342 g mol⁻¹) est dextrogyre, avec un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_s]$ de 65 degré g⁻¹ ml dm⁻¹.

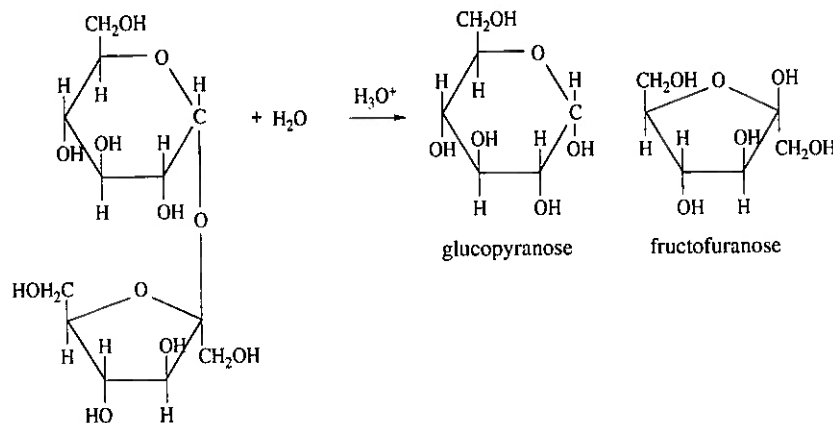


Figure 11

En solution, il s'établit un équilibre entre les différentes formes de glucose (de masse molaire égale à 180 g mol⁻¹) et on obtient, à l'équilibre, une solution de pouvoir rotatoire spécifique égal à 52,2 degré g⁻¹ ml dm⁻¹.

De même, le fructose (de masse molaire égale à 180 g mol⁻¹) donne en solution, à l'équilibre, un mélange d' α D fructofuranose et de β D fructofuranose dont le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_f]$ est égal à -92 degré g⁻¹ ml dm⁻¹.

L'équilibre entre les différentes formes est représenté par la réaction (fig. 12).