

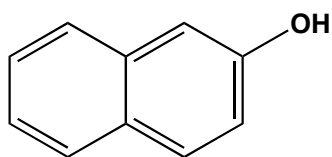
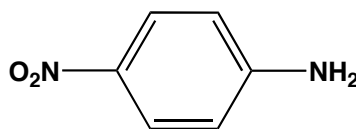
Avec polycopié et notes de cours

Exercice 1 (4 points)

Le colorant « rouge para » a été utilisé pour teindre en rouge les torchons de cuisine de vos grand-mères.

Manipulation :

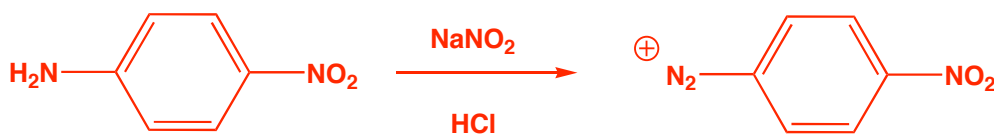
1. Dans un bécher de 250 cm³, on dilue 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 50 cm³ d'eau. On dissout 6 g de 4-nitroaniline et on refroidit dans un bain de glace. Dans un autre bécher, on dissout 3 g de nitrite de sodium (NaNO₂) dans 15 cm³ d'eau. On mélange les deux béchers : solution A.
2. Dans un bécher de 250 cm³, on place 0,5 g de β -naphthol dans 100 cm³ d'eau chaude. On ajoute goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à dissolution complète du β -naphthol : solution B.
3. On ajoute 100 cm³ d'eau froide à A. On immerge un coton dans B 3 minutes, on le retire, on l'essore et on l'immerge dans A. Après quelques minutes, on le retire, le lave, l'essore ; il est rouge.

 β -naphthol

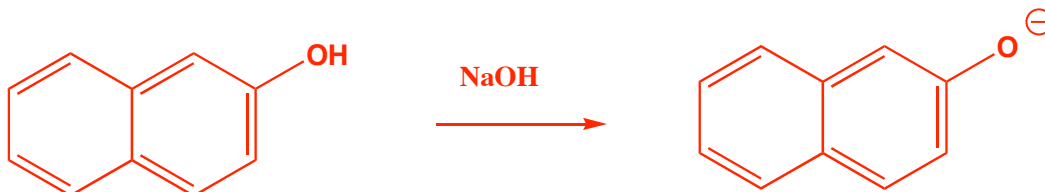
4-nitroaniline

Question : établissez la formule de la molécule « rouge para ».

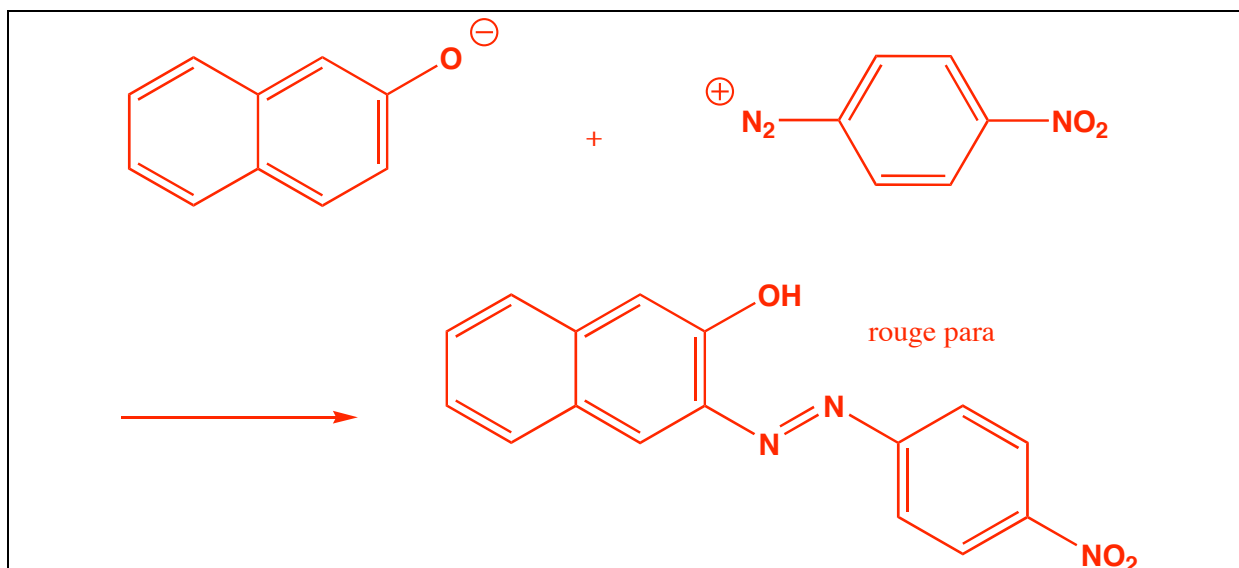
Bécher A



Bécher B

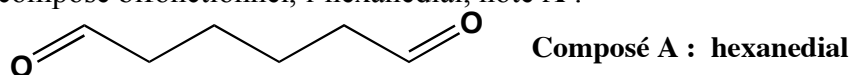


L'ion O⁻ oriente en ortho ou en para, mais la position para n'est pas libre. On choisit alors le sommet ortho le plus favorable stériquement. Le milieu aqueux régénère la fonction naphthol.



Exercice 2 (4 points)

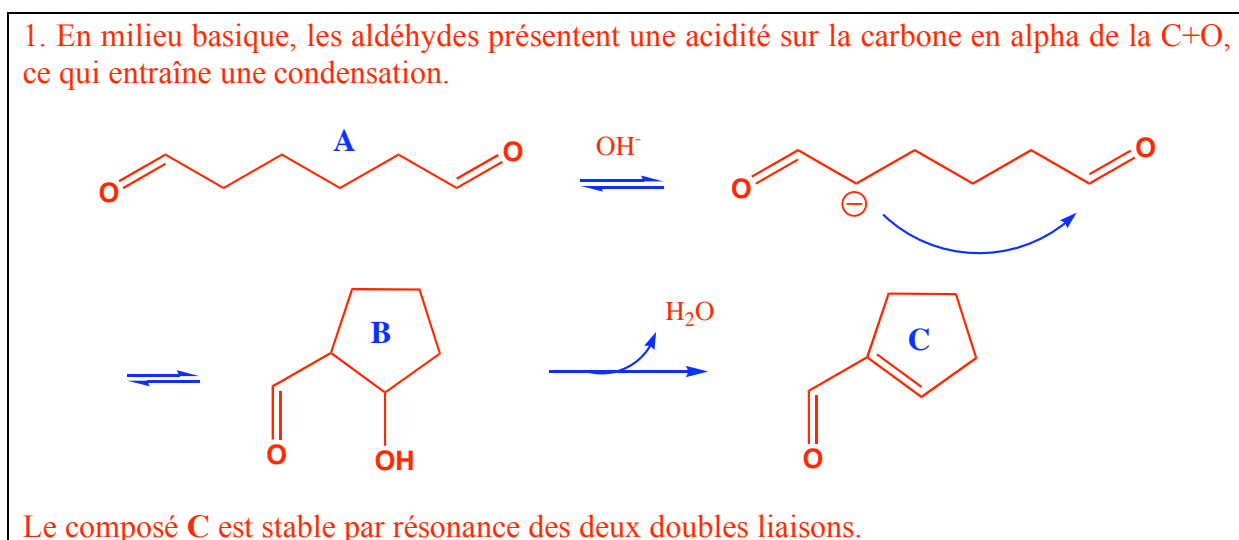
On part d'un composé bifonctionnel, l'hexanedial, noté **A** :

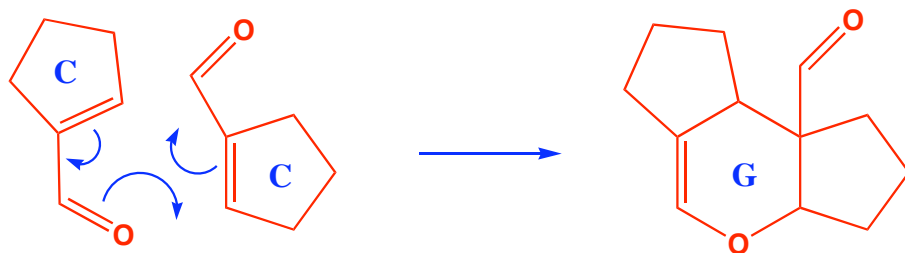
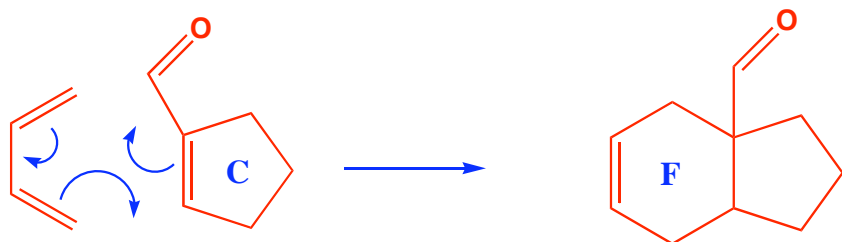
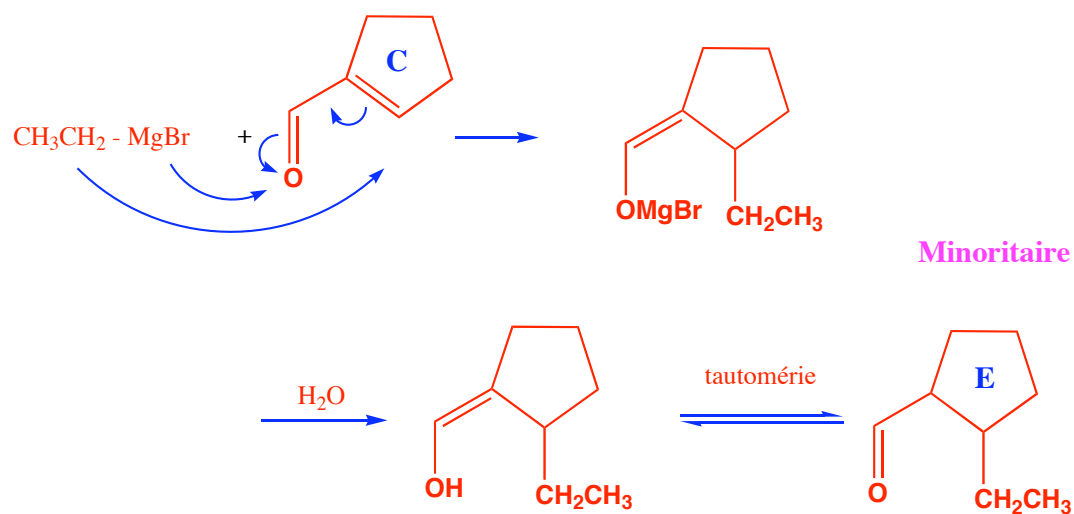
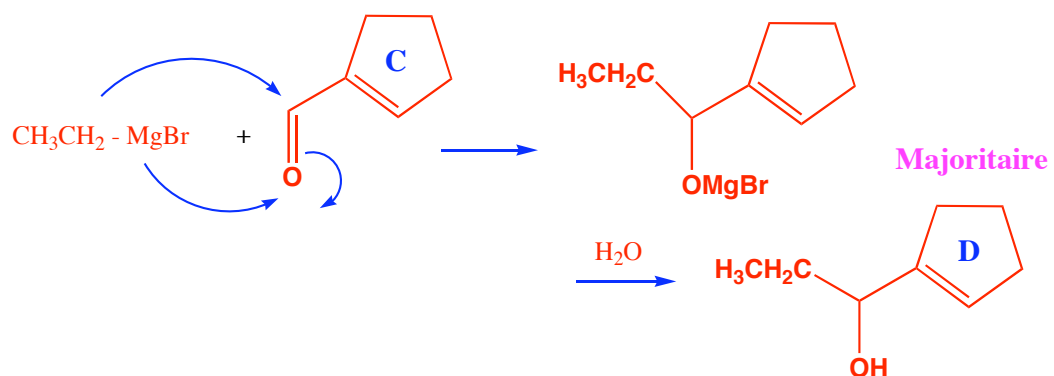


- A**, placé en milieu basique dilué, conduit à un composé cyclique **B**, qui, par léger chauffage donne un composé **C**.
- On fait agir sur **C** le bromure d'éthylmagnésium, et on obtient après hydrolyse un composé **D** de manière majoritaire et un composé **E** de manière minoritaire.
- Le composé **C** est un diénophile et il réagit avec le buta-1,3-diène selon une réaction de Diels-Alder pour former un composé **F**.
- Par analogie, il est possible d'envisager une telle réaction du composé **C** sur lui-même pour donner un composé **G**.

Identifiez les composés **B** à **G**.

Nota : on ne tiendra pas compte des stéréoisomères.





Exercice 3 (4 points)

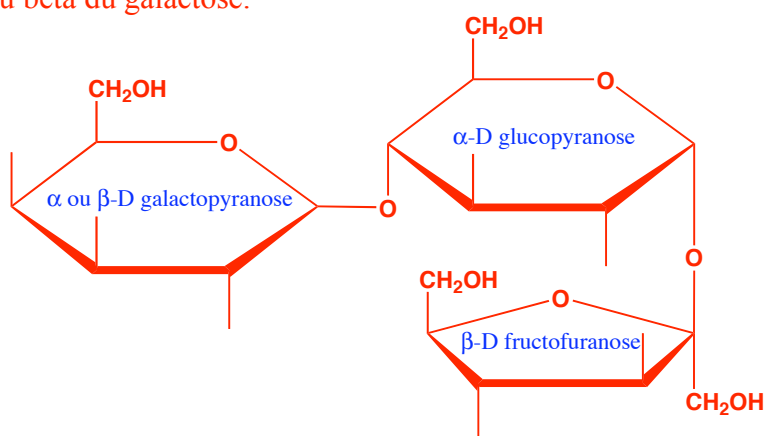
Pour caractériser un oligoside, de masse moléculaire voisine de 500 g.mol^{-1} , on réalise les expériences suivantes :

1. Son hydrolyse acide conduit à un mélange équimolaire de D-glucose, D-galactose et D-fructose.
2. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling
3. Une mole d'oligoside réduit 4 moles d'acide periodique, et il se forme, entre autres, 1 mole d'acide formique
4. L'action d'une fructosaccharase permet d'isoler du fructose et un dioside (une fructosaccharase est une enzyme qui catalyse l'hydrolyse de la liaison osidique spécifique du saccharose si le fructose est en bout de chaîne)
5. Une mole de l'oligoside est successivement oxydé par l'acide periodique, réduit par le borohydrure de lithium (LiBH_4), hydrolysé en milieu acide dilué et, de nouveau, traité au borohydrure de lithium ; cette série de réactions donne, entre autres, les produits suivants :
 - 2 moles d'éthylène glycol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$)
 - 3 moles de glycérol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$)
 - 1 mole d'érythritol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOC}-\text{CH}_2\text{OH}$)

Déduisez la structure de l'oligoside de ces expériences.

Justifiez l'origine des produits trouvés au point 5. ci-dessus.

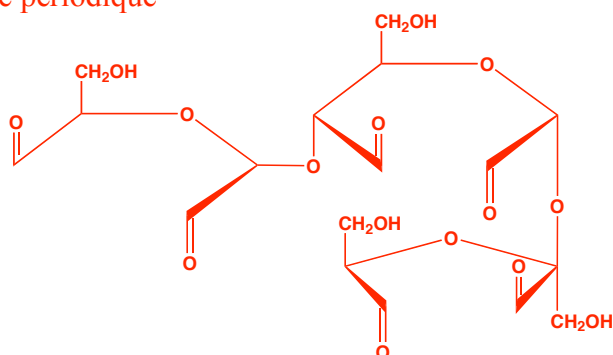
1. La masse molaire correspond à 3 glucides ($3 \times 180 - 2 \times 18 = 504$). Il y a donc 1 exemplaire de chaque glucide.
2. Les fonctions aldéhydes et cétone sont impliquées dans les liaisons.
3. Coupure et oxydation des liaisons C_2-C_3 et C_3-C_4 du galactose
4. La structure est donc du type : Gal (1->X) α -Glu (1->2) β -Fru. Les caractères alpha et béta du glucose et du fructose viennent de la structure du saccharose. On ignore par contre le caractère alpha ou béta du galactose.



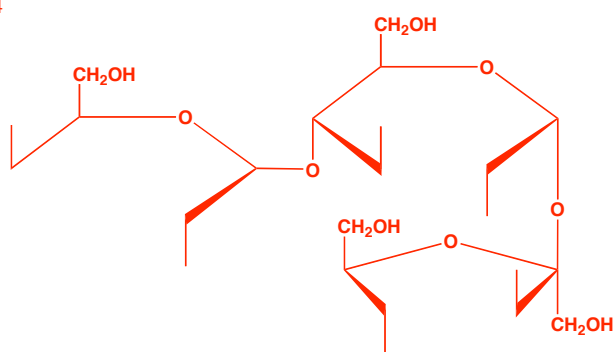
5. éthylène glycol : C_1-C_2 du glucose d'une part, du galactose d'autre part (en bleu sur le schéma final ci-dessous)
glycérol : 2 moles venant du fructose, et une venant de la coupure C_4-C_6 du galactose (en violet sur le schéma final ci-dessous)
érythritol : C_3-C_6 du glucose

Il y a donc eu rupture de la liaison C₂-C₃ du glucose, qui était donc lié par le C₄ au galactose (en vert sur le schéma final ci-dessous).

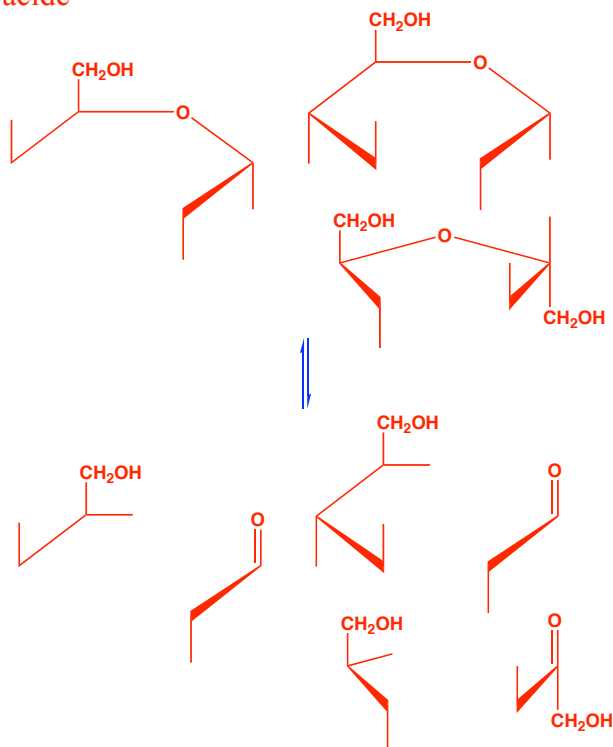
a) oxydation par l'acide periodique



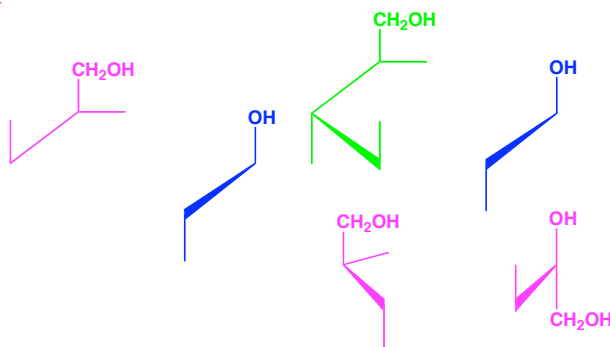
b) réduction par LiBH₄



c) hydrolyse en milieu acide



d) réduction par LiBH_4



Exercice 4 (4 points)

Un peptide de masse moléculaire d'environ 900 g.mol^{-1} est séparé d'une protéine de masse moléculaire de $40\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ par filtration sur gel sur une colonne de Sephadex qui exclut les molécules de haute masse moléculaire.

1. Quelle est la substance qui sera exclue et celle qui sera retardée, pourquoi ?

La colonne excluant les molécules de haute masse moléculaire, la protéine de $40\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ traversera la colonne rapidement et le peptide d'environ 900 g.mol^{-1} sera retardé.

La composition centésimale du peptide est la suivante :

Ala (MM 89) : 17,5 %
 Arg (MM 174) : 17 %
 Leu (MM 131) : 13 %
 Lys (MM 146) : 14,5 %
 Phe (MM 165) : 16 %
 Ser (MM 105) : 10 %
 Val (MM 117) : 11,5 %

2. En électrophorèse sur papier à pH neutre, vers quelle électrode se dirigera ce peptide, pourquoi ?

La composition en masse donne le nombre des acides aminés : $\text{Ala}_2 \text{ Arg Leu Lys Phe Ser Val}$
 Comme seul sont chargés Arg et Lys, le peptide à pH neutre portera deux charges positives et se dirigera donc vers la borne négative.

Pour pouvoir déterminer la séquence de ce peptide, divers traitements sont appliqués :

- le réactif de Sanger donne un dérivé de l'alanine;
- La carboxypeptidase libère d'abord Leu puis Ser;
- une hydrolyse trypsique fournit trois peptides T1, T2 et T3;
- le peptide T1 contient : Ala, Leu et Ser;
- le peptide T2 contient Ala, Arg et Val.

3. Quelle est la séquence du peptide ?

Ala - Val - Arg - Phe - Lys - Ala - Ser - Leu

Exercice 5 (4 points)

Un échantillon de 250 mg d'huile d'olive pure nécessite 47,5 mg de KOH pour être saponifié complètement.

On traite 680 mg de cette huile par du diiode, 578 mg sont nécessaires pour saturer toutes les doubles liaisons présentes.

- Calculer la masse molaire moyenne des triglycérides de l'huile d'olive.
- Quels sont les indices de saponification et d'iode de cette huile ?
- Quel est le nombre moyen de double liaison des acides gras présents dans l'huile d'olive ?

(Masses moléculaires et atomiques : KOH : 56, I : 127 g.mol⁻¹)

Pour 250 mg d'huile : $47,5 \text{ mg}_{\text{KOH}} = 0,848 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{KOH}} = 0,283 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{huile}}$ (3 KOH triglycéride⁻¹)

donc $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{huile}}^{-1}$, donc $\text{MM} = 884 \text{ g.mol}^{-1}$

- Indice de saponification = $47,5 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot 250 \text{ mg}_{\text{huile}}^{-1} = 190 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{huile}}^{-1}$
- Indice d'iode = $578 \text{ mg}_{\text{I}_2} \cdot 680 \text{ mg}_{\text{huile}}^{-1} = 85 \text{ g}_{\text{I}_2} \cdot 100 \text{ g}_{\text{huile}}^{-1}$

$\text{Is} * \text{MM} / 100 \cdot 127 \cdot 2 = x = 85 * 884 / 25400 = 3$ double liaisons pour le triglycéride
donc en moyenne 1 double liaison par acide gras