

Exercice 1

- 1- Selon la représentation de Fisher, énumérez les différentes fonctions chimiques présentes dans la structure chimique d'un D-aldose ou D-cétose à n carbones
 - 2- Le D érythrose est soumis à l'action de l'acide cyanhydrique HCN en milieu aqueux. Précisez les étapes de la synthèse de Killiani-Fisher, ainsi que la structure et les noms des produits obtenus
 - 3- Ecrire en représentation de Fisher la structure des oses suivants : D glucose, L glucose, L mannose, D galactose, D fructose, D tagatose, D gulose, L gulose, L sorbose.
- Indiquez s'il y a une relation d'isomérisation entre ces différents oses.

Exercice 2. Soit le composé suivant :

- 1- Donnez son nom.
- 2- Ce composé présente-t-il, en solution, une activité optique
- 3- Ecrire la ou les réactions chimique(s) permettant d'obtenir ce composé à partir des oses suivants : D galactose, D tagatose, D talose, D lyxose.
- 4- Le traitement de ces 4 oses avec l'iode en milieu alcalin conduit à la formation de 3 acides différents. Ecrire les différentes réactions et citez les noms des acides formés

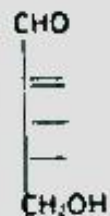


Exercice 3

Soient les Daldohexoses A, B et C et l'énantiomère de l'aldohexose C. A constitue la source d'énergie principale de notre organisme et peut être la cause d'une maladie chronique. Sachant que B est l'épimère en C4 de A et que l'osazone de B est identique à celle de C. L'oxydation nitrique poussée de A et de l'énantiomère C aboutit au même acide dicarboxylique. Déduire de ces données les formules linéaires de A, B, C et D

Exercice 4

- 1- Soit l'aldohexose suivant. A partir de quel pentose est-il synthétisé. Quel est le formule et le nom de son isomère de fonction.



- 2- Donnez les formules et les noms des produits obtenus par réaction de l'aldohexose et de son isomère de fonction :

- avec les sels de borohydrure de sodium (NaBH_4) en milieu alcalin.
- avec l'acide nitrique concentré (HNO_3). Les produits obtenus présentent-ils une activité optique? Justifiez votre réponse.

- 3- Indiquez la réaction de L'aldohexose avec le permanganate de potassium (KMnO_4) en présence d'UDPG.

- 4- Donner le nom et la formule du produit obtenu par l'action de la phénylhydrazine en excès à chaud sur l'aldohexose et son isomère.

Exercice 5

- 1- Calculez le pouvoir rotatoire $[\alpha]^{20}_D$ d'une solution de D fructose de concentration molaire 0,5 mol/L sachant que le pouvoir rotatoire spécifique du D fructose est $-92^\circ \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$
- 2- Le fructose est remplacé par des cristaux de D-glucose, on mesure à un $[\alpha]^{20}_D$ de 112° à l'instant t_0 et $52,7^\circ$ après quelques heures. Expliquez le phénomène observé.
- 3- Calculez en % les proportions des formes stables du glucose à l'équilibre.

Exercice 6 : 1- Donner les étapes de passage du D-glucose de la forme linéaire de Fisher aux formes cycliques pyranne et furanne de Haworth, en précisant la nomenclature correspondante

2- Même question pour D-fructose

2- Ecrire les formules de : α D-mannopyranose, β D-galactopyranose, β D-fructofuranose, β D-ribofuranose, α D-gulofuranose.

3- Ecrire selon un plan horizontal les formules des diholosides suivants : β D-galactosyl(1-4)D-glucopyranose, α D-glucopyranosyl(1-4)D-glucopyranose, α D-glucopyranosyl(1-2) β D-fructofuranoside, β D-glucopyranosyl(1-4)D-glucopyranose, α D-glucopyranosyl(1-1) α D-glucopyranoside. Désignez les sucres non réducteurs et justifiez.

4- Citez les enzymes qui peuvent agir sur chaque composé.

5- Le diholoside 3 présente en solution un pouvoir rotatoire de 52° . Après hydrolyse enzymatique le glucose et le fructose sont libérés et on enregistre un pouvoir rotatoire de -40° . Expliquez l'inversion du pouvoir rotatoire si $[\alpha]^{20}_D$ du D-Fructose = 92° . (facultative)

Exercice 7 Soit le triholoside suivant extrait d'un végétal: β D-galactopyranosyl(1-6)D-glucopyranosyl(1-2) β D-fructofuranoside

- 1- Quel est le nom courant de ce triholoside. Est-il réducteur ? Peut-il subir la mutarotation ? Justifiez votre réponse.
- 2- Représenter sa formule.
- 3- Quelles sont les enzymes qui permettent de détacher 2 diholosides, dont un seul réagit avec la liqueur de Fehling. Citez la nomenclature complète de ces 2 diholosides et leurs noms communs. Où les trouve-t-on dans la nature ?
- 4- Ce triholoside est soumis à l'oxydation par l'acide périodique (HIO_4). Indiquez sur la formule (avec une flèche) l'endroit des coupures. Précisez le nombre de mole de HIO_4 consommées et les produits détachés.
- 5- Indiquez le nom des produits obtenus après la perméthylation suivie d'hydrolyse acide du diholoside non réducteur.

Exercice 8. Un tétraholoside hétérogène réducteur est étudié.

- 1- La réaction avec la phénylhydrazine aboutit après hydrolyse acide à la formation de 2 osazones : la Dgalactosazone et 3 osazones identiques. Conclusion
 - 2- Les deux enzymes de l'invertase sont actives sur le tétraholoside et libèrent un ose et un triholoside. L'action de la mannosidase libère aussi un triholoside et un ose, alors que la β galactosidase n'a pas d'action sur le tétraholoside. Conclusion
 - 3- L'un des oses constitutifs est isomère de fonction et l'autre épimère en C2 du D-glucose
 - 4- La perméthylation suivie d'hydrolyse du tétraholoside détache les produits suivants : 2,3,5,6 tétraméthyl β D-ose, 2,3,4 triméthyl α D-ose, 2,3,6 triméthyl α D-ose, et 1,2,4,6 triméthyl β D-ose. Conclusion.
 - 5- Une mole du tétraholoside réagit avec 6 moles de HIO_4 , en libérant 1 mole d'acide formique et 1 mole d'aldéhyde formique. Conclusion
- Déduire la formule développée selon Haworth et la nomenclature du tétraholoside.

Exercice 9. L'action d'une mole d'enzyme débranchante 1,6 glucosidase sur 10^6 de glycogène (1 mole) a permis de détacher l'équivalent de 753.10^3 g de glucose.

- 1- En admettant que chaque ramification compte en moyenne 1800g de glucose, calculez le nombre de ramifications (PM glucose = 180g/mol, PM H_2O = 18g/mole).
- 2- Déduire le nombre d'unité de glucose dans la chaîne principale du glycogène.
- 3- Déduire la fréquence des ramifications dans le glycogène
- 4- Sachant que la même quantité d'enzyme agit sur 1 mole d'amylopectine et libère 600 g de glucose et que chaque ramification compte 25 unités de glucose, combien de ramifications contiennent l'amylopectine. Que concluez-vous