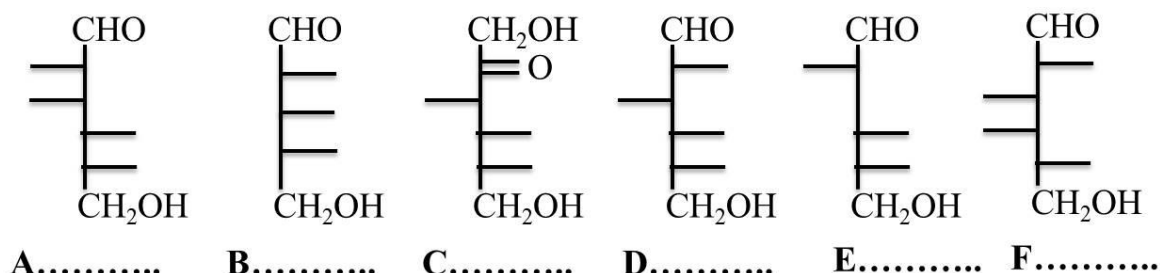


TD 1 - Glucides : Oses+Osides

Exercice 1 :

A- Ecrire la formule développée et selon Fischer d'un Aldohexose et un cétohexose naturel.

B- Soit les formule des oses A→F suivant :



- 1- Donner le nom de chaque ose en précisant leur série.
- 2- Indiquer les oses épimères et isomères de fonction.
- 3- Donner l'énantiomère des oses C et D.
- 4- Ecrire la réaction de réduction par NaBH_4 des oses A, C et D. Quelle est votre conclusion ?
- 5- Ecrire la réaction d'oxydation poussée des oses A, C, et F. Quelle est votre conclusion ?
- 6- Donner les osazones des oses A, C, D. Quelle est votre conclusion ?

Exercice 2 :

- 1- Ecrire les formules cycliques selon Haworth des oses suivants : α -D-glucopyranose, β -D-fructopyranose, α -D-fructofuranose, α -D-Ribofuranose, β -L-galactopyranose.
- 2- Représenter selon Haworth le β -D allopyranose ainsi que ces énantiomères A (selon un plan horizontale) et B (selon un plan vertical). Quel est le nom des oses A et B selon la nomenclature classique ?

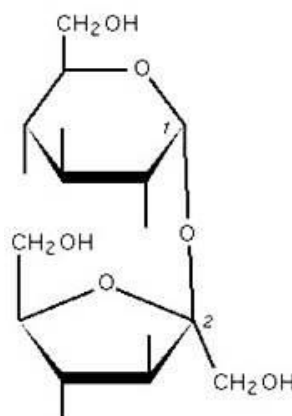
Exercice 3 :

Un ose de la série D est traité par l'iode en milieu alcalin, le produit obtenu n'est pas acide. Cet ose traité par la phénylhydrazine à chaud donne la glucosazone. La perméthylation de cet ose, suivie d'une hydrolyse acide, fournit un dérivé 1, 3, 4, 6 tétraméthyl ose. Quel est le nom de cet ose ? Donner sa structure linéaire et cyclique.

Exercice 4 :

Soit le diholoside ci-contre :

- 1- Nommer le selon la nomenclature officielle.
- 2- Est-il réducteur ? Justifier ?
- 3- Quelles sont les enzymes qui peuvent l'hydrolysé ?
- 4- Donner le nombre de moles de periodate HIO_4 nécessaire pour son oxydation et les produit libérés (HCHO , HCOOH).
- 5- Ecrire la formule de ce complexe de telle sorte que les deux cycles soient sur le même plan horizontal et que les carbones anomériques soient adjacents.



Exercice 5 :

Ecrire la formule du triholoside suivant : α -D-Glucopyranosyl (1-6) α -D- Mannopyranosyl (1-5) α -D-Ribofuranose.

- 1- Est-il réducteur ? Justifier.
- 2- Quelles sont les enzymes qui peuvent l'hydrolysé ?
- 3- Quels produits obtient-on par perméthylation suivie d'hydrolyse ? Ecrire leurs formules.

Exercice 6 :

Un triholoside hétérogène est oxydé par l'iode en milieu alcalin suivie d'hydrolyse acide donne : 2 acide aldonique et un ose.

Par perméthylation complète suivie d'hydrolyse acide ce triholoside non réducteur donne :

-1mole de 2,3,4,6 tétraméthyl hexose.

-1mole de 2,3,4, triméthyl hexose

-1mole de 1,3,4,6 tétraméthyl hexose.

L'action de la α galactosidase permet de libérer un ose et un diholoside non réducteur sensible à l'action de l'invertase.

1- Donner le nom et la structure de ce triholoside.

2- Combien de moles de periodate HIO_4 sont consommés pour son oxydation ? quels sont les produits libérés (HCHO , HCOOH)?

Exercice 7: (Devoir/1Pt)

1- Un triholoside hétérogène non réducteur est formé d'oses **A**, **B**, **C**, tous de série D. Après hydrolyse, l'oxydation à l'iode en milieu alcalin transforme **A** et **B** en acides aldoniques différents alors que **C** n'est pas oxydé.

Quelles sont vos conclusions ?

2-L'ose **A** est un épimère en C2 du D Arabinose qui donne par oxydation poussé par HNO_3

un produit inactif sur la lumière polarisée. Donner le nom de l'ose **A** ?

3- L'ose **B** est un épimère du D Mannose qui donne après réduction par NaBH_4 le produit suivant :



- Donner le nom de l'ose **B** ?

4-L'ose **C** donne la Glucosazone sous l'action du phénylhydrazine . Donner le nom de l'ose **C** ?

5-La perméthylation du triholoside suivie d'hydrolyse donne par ordre (**A**, **B**, **C**) les produits méthylés suivants :

-1 mole de 2,3,5 triméthyl α D pentose

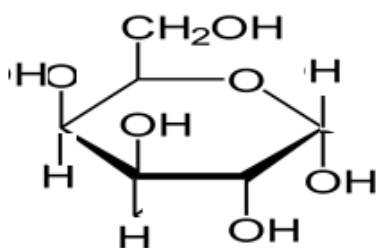
-1 mole de 2,3,4 triméthyl α D hexose

- 1 mole de 1,3,4,6 tétraméthyl β D hexose

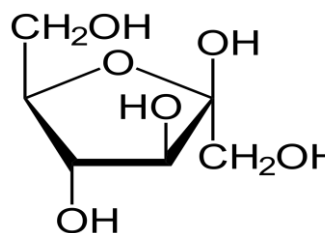
- Quels sont vos conclusions ?

6-Donner le nom et la structure du triholoside :

Exercice 1 :



« a »



« b »

1. Sont-ils des aldoses ou des cétooses ?
2. Sont-ils des isomères β ou α ?
3. Font-ils partie de la série L ou D ?
4. Donner leur nom systématique.
5. Donner le nombre de stéréo-isomères pour chaque structure. Justifier votre réponse ?
6. Ce nombre de stéréo-isomères est-il différent ? Pourquoi ?
7. Laquelle des deux structures existe dans la cellule ? Pourquoi ? Comment ?

Exercice 2 :

1. Donnez selon la représentation de Fischer la molécule de D-glucose. Combien de carbone asymétrique contient-elle ? Ecrire de la même manière le L-glucose. Quelle est la relation entre ces deux composés ?
2. Combien de stéréoisomères correspond la formule plane : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$.
3. Parmi les oses suivants, lesquels sont épimères l'un de l'autre : D-ribose, D-lyxose, D-xylose, D-glucose, D-mannose et D-talose.
4. La synthèse de Kiliani-Fischer à partir du D-ribose produit 2 oses : l'un est épimère en C3 du glucose et l'autre est épimère en C3 du mannose. Donnez le nom et la structure, selon Fischer, de ces deux oses ainsi que celle de leurs énantiomère.

Exercice 3 :

Soit un dioside à identifier, dont les propriétés chimiques sont les suivantes :

- 1-Il n'a aucun effet sur la liqueur de Fehling.
 - 2-Sa perméthylation suivie d'hydrolyse acide libère deux dérivés qui sont : le 2, 3, 4, 6 tétraméthyl D-hexose et le 1, 3, 4, 6 tétraméthyl D-hexose.
 - 3- l'oxydation douce sur ce dioside donne de l'acide gluconique dont l'hydrolyse enzymatique se fait par une α osidase, quant à la β osidase, elle libère un sucre fortement lévogyre qui est le second ose constituant ce dioside.
- Donner le nom et la formule de ce dioside.

TD. LIPIDES

Exercice 1:

A-Classer les acides gras suivant :

- Acide stéarique
- Acide linoléique
- Acide oléique
- Acide linoléique
- Acide arachidonique
- Acide lignocérique
- Acide palmitoléique

1) Par ordre croissant d'indice d'iode. P.A de l'iode = 127

2) Par ordre croissant des points de fusion

B- classer les lipides suivants par ordre décroissant d'indice de saponification

- Tripalmitine
- Dioléopalmitine
- Dioléobutyryne
- tributyrine
- trioléine
- trilinoléine

Reponse1

$I_i = ? \text{g d'iode fixes par } 100 \text{g d'a. gras}$

$$\begin{array}{lcl} I_i (\text{g}) & \longrightarrow & 100 \text{g} \\ x \text{ g} & \longrightarrow & \text{PM} \end{array} \quad (x \text{ g} = 127 \cdot 2 \cdot \Delta)$$

$$I_i = 127 \cdot 2 \cdot \Delta \cdot 100 / \text{PM}$$

A/ 1- Classement des acides gras par ordre croissant d'indice d'iode

Acide stéarique- Acide lignocérique (leurs $I_i=0$) - Acide oléique- Acide palmitoléique-
Acide linoléique- Acide linoléique- Acide arachidonique

A/ 2- Classement des acides gras par ordre croissant des points de fusion

Acide arachidonique- Acide linoléique- Acide linoléique- Acide palmitoléique- Acide
oléique- Acide stéarique- Acide lignocérique

C ↗ PF ↗ Δ ↗ PF ↘

B/ I_s (mg) \longrightarrow 1g

$3 \times 56 \times 1000 \text{ mg} \longrightarrow \text{PM trig}$

$I_s (\text{mg}) = 3 \cdot 56 \cdot 1000 \cdot 1 / \text{PM} \Rightarrow I_s \text{ est inversement proportionnel au PM}$

L'ordre décroissant d'indice de saponification est :

Tributyrine- Dioléobutyryne-Tripalmitine – Dioléopalmitine-trilinoléine- trioléine

Exercice 2:

Soit l'acide gras octadécanoïque :

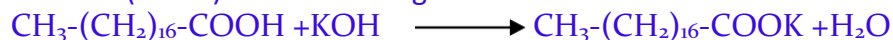
- donner son nom trivial (nom commun).

- écrire sa formule.
 - calculer sa masse moléculaire.
- On ajout à 1g de cet acide une quantité de KOH (PM = 56) de façon a obtenir un savon de potassium .quelle quantité de KOH a t-on consommé.

Reponse2

l'acide gras octadecanoïque C₁₈ c'est l'acide stearique (C₁₈ :o) CH₃-(CH₂)₁₆-COOH

$$PM = 15 + (16 \times 14) + 12 + 32 + 1 = 284g$$



$$284g \longrightarrow 56 \times 1000 \text{ mg}$$

$$1g \longrightarrow I_s \text{ mg} \Rightarrow I_s = 197 \text{ mg}$$

Exercice 3:

Ecrire les formules structurales des acides gras suivants:

- -14:3Δ^{7,10,13}
- -12:1Δ³ (cis)
- -10-CH₃-18:o
- -18:2Δ^{6,9}
- -12(OH)-18:1Δ⁹
- -20:4Δ^{5,8,11,14}

Reponse 3:

- -14:3Δ^{7,10,13}
- CH₂=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₅-COOH
- 12:1Δ³ (cis)
CH₃-CH₂-CH=CH-(CH₂)-COOH
- -10-CH₃-18:o
- CH₃-(CHCH₃)-(CH₂)₁₆-COOH
- -12(OH)-18:1Δ⁹
CH₃-(CH₂)₅- (CHOH)-(CH₂)-CH=CH-(CH₂)₇-COOH
- -18:2Δ^{6,9}
- CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₄-COOH
- -20:4Δ^{5,8,11,14}
- CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₃-COOH

Exercice 4:

Un triglycéride de poids moléculaire 800 présente un indice d'iode égal à 100. sachant que le poids atomique de l'iode est égale à 127. Que peut on déduire de la structure du triglycéride.

Réponse 4

$I_i = 100$

100g d'iode \longrightarrow par 100g de triglycéride

xg d'iode \longrightarrow 800g de triglycéride

xg d'iode = $100 \times 800 / 100 = 800g$

nombre de double liaisons $\Delta = 800 / 2 \times 127 = 3$

donc les 3 Δ du triglycéride se trouvent soit :

- 3 A.G insaturés
- Soit 2 A.G insaturés
- Soit 1 A.G insaturés

Exercice 5:

Une huile est formé d'un triglycéride homogène dont l'indice de saponification est égal à 535. Quel est l'acide gras présent dans l'huile (l'acide gras est saturé)

Reponse 5

TG + 3 KOH \longrightarrow glycérol + 3 savons

$IS = 3 \times PM \text{ de KOH} \times 1000 / PM(tg) =$

$3 \times 56 \times 1000 / PM$ Donc $PM(tg) = 3 \times 56000 / 535 = 314$

TG est homogène et saturé donc son $PM_{tg} = PM \text{ glycérol} + 3 \times PM \text{ ag} - 3 H_2O$

On sait que la formule général d'un ag saturé est : $C_n H_{2n} O_2$. Donc le PM d'un

ag saturé = $12n + 2n + 32 = 14n + 32$

$PM \text{ glycérol} = 92$

Donc $PM_{ag} = (PM_{tg} - PM \text{ glycérol} + 3 \times 18) / 3 = 92$

$92 = 14n + 32$ donc $n = 4$ l'ag est l'acide butyrique, le triglycéride est la tributyrine.

Exercice 6:

L'indice de saponification d'un triglycéride pur est égal à 196 et son indice d'iode à 59. L'analyse chromatographique de ses acides gras constitutifs révèle qu'il s'agit d'acide palmitique et d'acide oléique. Déterminer la masse molaire du triglycéride et sa structure.

Reponse6

$$\begin{array}{ccc} \text{Is (mg)} & \longrightarrow & \text{1g} \\ 3.56.1000 & \longrightarrow & \text{PM trig} \end{array}$$

$$\text{PMtg} = (3.56 \times 1000) / \text{IS}$$

donc PMtg= 857,14

Nombre de double liaison :

$$x = (59 \times 857,14) / 25400 = 2$$

Structure du triglyceride:

On sait d'après l'énoncé que le TG est formé d'acide palmitique qui est saturé et d'acide oléique qui est monoinsaturé. Puisque nous avons trouvé que le TG contient deux doubles liaisons donc il est constitué de deux acides oléiques et d'un acide palmitique. Il s'agit donc d'un dioléopalmitine.

Exercice 7:

Un acide gras éthylinique (insaturé) possède n carbones, l'indice d'iode est connu établir la relation entre I_i et le nombre de double liaison de l'acide gras.

Application : si $n=18$ et $I_i=270$.indiquer l'acide gras.

Reponse7

Supposons un acide gras à x doubles liaison

$$\text{CH}_3\ldots(\text{CH}=\text{CH})_x\ldots\text{COOH}$$

Donc 1 ag à x double liaison consomme x . 254 gramme d'iode

L'indice d'iode (I_i) est la quantité d'iode exprimée en gramme consommée par 100 gramme de lipide Une règle de trois va donner :

$$I_i \times \text{PMag} = 100 \times 254x \quad \text{donc } x = (I_i \times \text{PMag}) / 25400$$

Pour l'application numérique : la formule d'un ag insaturé est $\text{C}_n \text{H}_{2n-2x} \text{O}_2$

Remplacer dans l'équation précédente PMag par $14n-2x+32$ avec $n=18$ pour trouver le nombre x de double liaison. avec $I_i=270$ on trouve $n=3$

L'acide gras est l'acide linolenique($\text{C}_{18} :3\Delta$)

TD des acides aminés

Exercice 1 :

- a. En se basant sur les données du tableau, calculez le pHi des acides aminés ci-dessous :

Acides aminés	pk1	pk2	pk3	pHi
Ala	2,34	9,6	-	
Val	2,3	9,6	-	
Lys	2,18	8,95	10,53	
Glu	2,19	9,67	4,25	

- b. Etablir l'électrophorégramme à pH = 6.1.
- c. On veut séparer ce mélange sur une colonne échangeuse d'anions :
Sous quelle forme ionique doivent être ces acides aminés pour être fixé ?
- d. Donnez l'ordre d'élution de ces acides aminés lorsque un gradient décroissant de pH est appliqué.

Exercice 2 :

Un mélange de trois acides aminés : Asp (pHi = 2,87), Arg (pHi = 10,76) et Leu (pHi = 6), est soumis à une chromatographie sur colonne échangeuse de cations. L'élution est effectuée à l'aide d'un tampon à pH = 6.

- Dans quel ordre peut-on prévoir la sortie de ces acides aminés?

Exercice 3 :

On se propose de séparer par électrophorèse un mélange composé de Glu (pHi = 3,22) et Arg (pHi = 10,76) et Tyr (pHi = 5,6).

- Quelle valeur de pH du milieu doit on choisir pour que la Tyr reste au voisinage du point de dépôt , avec migration du Glu vers l'anode et Arg vers la cathode.