

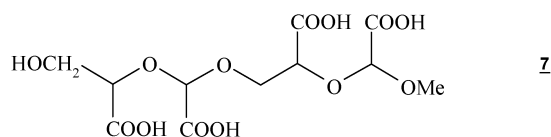
Département de Chimie

Option Chimie Organique et Industries Agroalimentaires

I- Détermination de la structure d'un oligosaccharide :

Du sucre de la betterave, on isole un oligosaccharide 1 dont on se propose d'étudier la structure. On constate que :

- 1 ne réduit pas la liqueur de Fehling.
- 1 ne présente pas le phénomène de mutarotation.
- L'hydrolyse acide totale de 1 conduit à un mélange de trois D-hexoses.
- Son hydrolyse enzymatique ne peut être réalisée que par les trois enzymes suivantes :
 - ✓ α -galactosidase
 - ✓ Invertase
 - ✓ α -glucosidase
- l'enzyme α -galactosidase, hydrolyse le composé 1 en D-galactose et en un dérivé 2 qui ne réagit pas avec le réactif de Tollens.
- Par contre l'hydrolyse de 1 par l'invertase conduit au D-fructose et un dérivé 3, qui peut donner lieu à une mutarotation.
- Le diholoside 2, qui peut être hydrolysé aussi bien par l'enzyme invertase que par l' α -glucosidase, est oxydé par trois moles d'acide périodique pour conduire à une mole d'acide formique et à un dérivé tétraaldéhydrique 4.
- Le diholoside 3, est traité avec du méthanol en milieu acide HCl gaz. Le produit 5 obtenu est oxydé par l'acide périodique. Deux équivalents d'acide formique sont obtenus à côté d'un dérivé 6. L'oxydation de 6 par l'eau de brome conduit au composé 7 :



a- Expliquer tous les renseignements donnés à chaque étape.

b- Donner toutes les structures **1**, **2**, **3**, **4**, **5** et **6**.

c- Le bilan de l'oxydation de **1** par l'acide périodique en précisant pour chaque composé:

- Le nombre d'équivalents de HIO₄ consommés.
- Le nombre d'équivalents d'acide formique et/ou de formol obtenus.
- La nature du composé polycarbonylé obtenu.

II- Détermination de la structure d'un oligosaccharide :

Soit le triholoside A :

- ✓ A est un sucre réducteur.
- ✓ A présente le phénomène de mutarotation.
- ✓ L'hydrolyse enzymatique de A ne peut-être réalisée que par des β -osidases ;
- ✓ La réaction de A avec le méthanol en présence d'acide conduit à B.
- ✓ La perméthylation de B selon la réaction de Williamson conduit au composé C.
- ✓ L'hydrolyse de C aboutit aux composés suivants :
 - 2,3,5-triméthyl D-glucose.
 - 3,4-Diméthyl desoxy D-ribose.
 - 2,3,6-Triméthyl D-galactose.
- ✓ L'oxydation de A par l'acide périodique nécessite cinq équivalents de cet acide et produit : un équivalent de formol, deux équivalents d'acide formique et un composé polycarbonylé.
- ✓ L'hydrolyse partielle de A, conduit à un diholoside D et un ose E.
- ✓ L'oxydation de l'ose E par HNO₃ donne un produit F, inactif sur la lumière polarisée.
- ✓ La réaction du diholoside D avec l'iode en milieu alcalin, suivie d'une hydrolyse, met en évidence la présence de l'acide gluconique dans le milieu réactionnel.

- ✓ L'oxydation de D par HIO_4 , consomme cinq équivalents de HIO_4 et libère quatre équivalents de HCOOH et un composé tricarbonyles.

Données :

Le 2-désoxyribose, est un aldopentose dérivé du ribose par substitution d'hydrogène en remplacement du groupement hydroxyle en position 2.

Questions :

- a- Expliquer toutes les réactions utilisées pour la détermination de la structure de A.
- b- Donner toutes les structures de A à F.