

# **CHAPITRE 1**

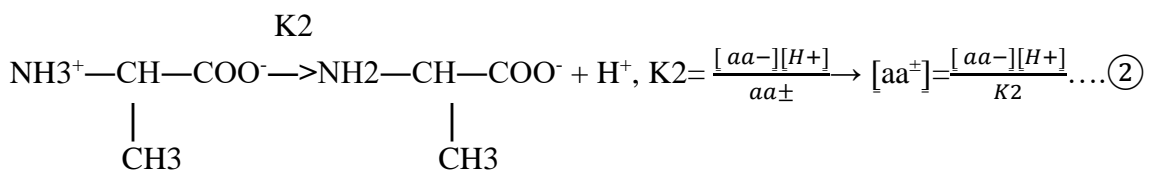
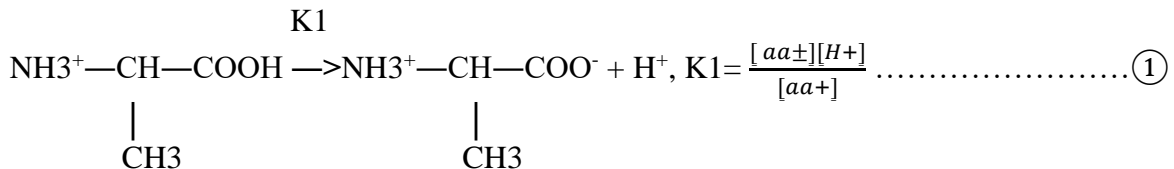
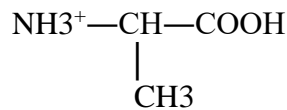
## **Les protéines**

### Exercice 01

Les pKs des groupements  $\alpha$ -COOH et  $\alpha$ -NH<sub>2</sub> de la L-Alanine, sont respectivement pK<sub>1</sub>= 2.34 et pK<sub>2</sub>=9.69. Démontrer la valeur de pHi ?

#### Solution

On a l'acide aminé L-Alanine



Remplaçons l'équation 3 dans l'équation 1 on obtient :

$$\text{K}_1 = \frac{[\text{aa}^-][\text{H}^+]}{\text{K}_2} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{aa}^+]}$$

$$\text{pH} = \text{pHi}, \sum^+ = \sum^-, \text{LogK}_1 \text{K}_2 = \text{Log} [\text{H}^+]^2$$

$$\log \text{K}_1 \text{K}_2 = \log [\text{H}^+]^2 \leftrightarrow (\log \text{K}_1 + \log \text{K}_2 = 2 \log [\text{H}^+]) \times (-)$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pK}_1 + \text{pK}_2 = 2\text{pH} = 2\text{pHi} \rightarrow \text{pHi} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

$$\text{pHi} = \frac{2,34 + 9,69}{2} = 6.015$$

### Exercice 02

On soumet à une électrophorèse à pH6 un mélange de Glu, Leu, Lys dont les pHi sont respectivement 3.22 ; 5.98 ; 9.74. Donnez la structure développée de ces AA, indiquez vers quels pôles migrent ces aa, justifier la réponse ?

#### Solution

à pH = pHi, 6=5.98 leucine neutre et ne migre pas

à pH < pHi, 6 < 9.74 Lysine positif et migre vers la cathode

à pH > pHi, 6 > 3.22 Glutamique négatif et migre vers l'anode

### Exercice 03

On veut séparer le Glu, la Leu et La Lys par chromatographie sur résine polystyrénique substituée par des groupements sulfonate (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Le pHi du Glu, Leu et Lys sont respectivement : 3.22 ; 5.98 ; 9.74 à 25°C. On dépose ces aa sur la colonne, à pH2 puis on amène progressivement le pH à 7. Quels aa sont élués et dans quel ordre.

## Solution

Cet exercice met en jeu une chromatographie échangeuse d'ions. Une résine polystyrénique substituée par des groupements sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) est chargée négativement et est donc une résine échangeuse de cations

Lorsque le pH est supérieur au pHi ( $\text{pH} > \text{pHi}$ ), l'acide aminé est chargé négativement (forme anionique).

Lorsque le pH est inférieur au pHi ( $\text{pH} < \text{pHi}$ ), l'acide aminé est chargé positivement (forme cationique).

Le tableau ci-dessous donne les charges des 3 acides aminés, à  $\text{pH} = 2$  et à  $\text{pH} = 7$ .

Acide aminé	pHi :	Charge à $\text{pH} = 2$	Charge à $\text{pH} = 7$
Acide L-Glutamique	3,22	+	-
L-Leucine	5,98	+	-
L-Lysine	9,74	+	+

Ainsi, à  $\text{pH} = 2$ , les trois acides aminés sont chargés positivement, et seront retenus lors du passage sur la colonne.

A  $\text{pH} = 7$ , seuls Glu et Leu, chargés négativement, seront élués. Lys reste fixé à la colonne.

Glu est élué en premier ( $\text{pHi} = 3,22$ ) puis Leu ensuite ( $\text{pHi} = 5,98$ ).

## Exercice 04

Soient les dipeptides suivants :

Le dipeptide	MM	Phi
His-Lys	283	9.85
Pro-Arg	271	11.54
Glu-Glu	204	3.22

- Calculer leur mobilité électrophorétique à  $\text{pH} 9.85$
- Indiquer le sens de migration des dipeptides

**Réponse :** Mobilité =  $\text{pH} - \text{pHi} / \text{MM}$  ; le signe de la mobilité est le signe du pôle vers lequel le dipeptide migre.

### Solution

His-Lys :  $9.85 - 9.85 / 283 = 0$  ne migre pas

Pro-Arg :  $9.85 - 11.54 / 271 = - 0.006$  migre alors vers le pôle négatif (cathode)

Glu-Glu :  $9.85 - 3.22 / 204 = + 6.63 / 204 = 0.032$  migre alors vers le pôle positif (anode)

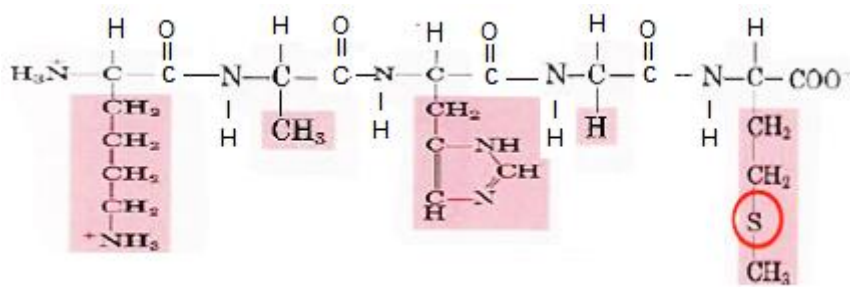
## Exercice 05 (6)

On donne les peptides suivants : Lys-Ala-His-Gly-Met et Trp-Leu-Asp-Cys. Ecrire la formule développée de ces peptides. Etudier la variation de leur charge nette en fonction de pH et déterminer leur pH isoélectrique. On utilisera les valeurs suivantes pour pKa des différentes fonctions ionisables :

$\alpha$ -COOH	$\beta$ ou $\gamma$ -COOH	$\alpha$ -NH <sub>2</sub>	$\epsilon$ -NH <sub>2</sub>	Imidazole	Thiol
3	4,5	8.5	10.5	6.5	10

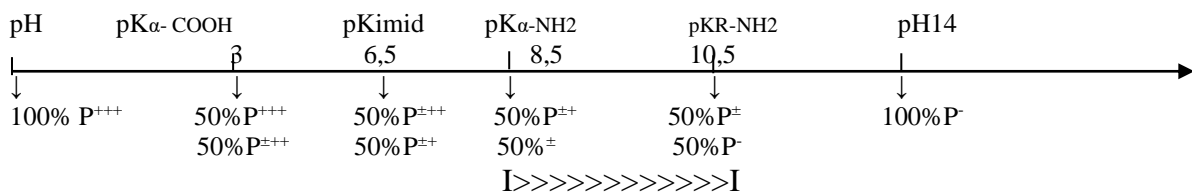
### Solution

Le pentapeptide P1 : **Lys-Ala-His-Gly-Met**



Etude de la variation de charge nette de peptide en fonction de pH et détermination de son pH isoélectrique :

$\alpha \rightarrow \text{NH}_2$ , R1  $\rightarrow \text{NH}_2$ , R3  $\rightarrow \text{NH}_2$ ,  $\alpha \rightarrow \text{COOH}$

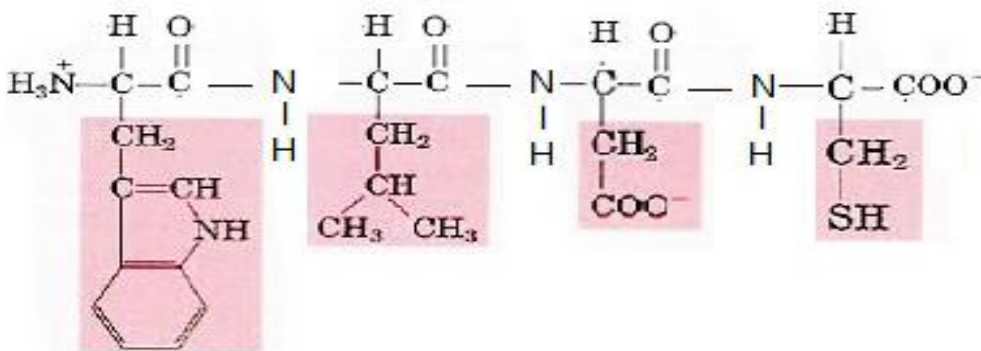


Les différents demi-titrations se font au niveau des différents pK correspondant aux fonctions ionisables des acides aminés dans le peptide étudié.

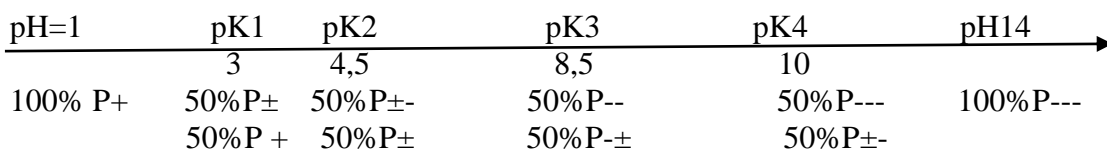
On constate que la somme des charges est nulle entre  $\text{pKa-NH}_2=8.5$  et  $\text{pKR-NH}_2=10.5$

$$\rightarrow \text{pHi} = \frac{8,5 + 10,5}{2} = 9,5$$

P2 : Trp-Leu-Asp-Cys



Nous avons  $\text{pKa-NH}_2$ ,  $\text{pKR-COOH}$ ,  $\text{pKR-SH}$ ,  $\text{pKa-COOH}$  pour les fonctions ionisables mentionnées dans le peptide étudié. Pour connaître l'intervalle de neutralité électrique, on doit suivre l'ionisation de ces fonctions au niveau de leurs pK respectifs de plus bas vers le plus grand.



On constate que la somme des charges nulle se trouve entre  $pK_1$  et  $pK_2$ , alors  $pH_i = \frac{3+4,5}{2} =$

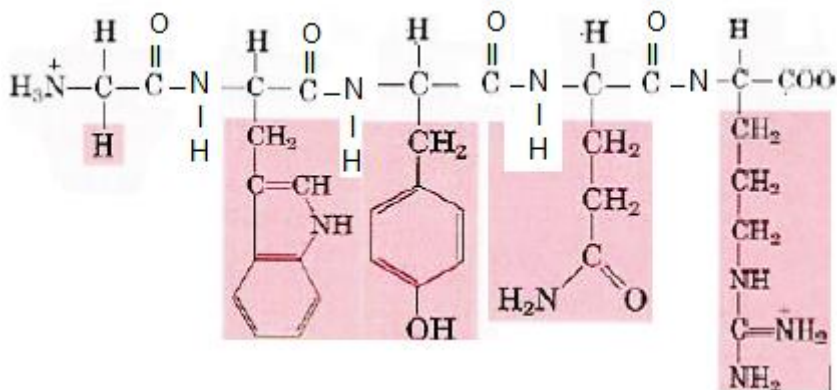
3,75

### Exercice 07

Dessinez la structure du peptide GWYQR. Indiquez la forme ionisée de ce peptide aux pHs suivants: a) pH 2 ; b) pH 7 ; c) pH 10.5

#### Solution

La structure du peptide GWYQR : ici le nom des aa est donné par monolettre (voir le cours)



Les formes ionisées de ce peptide seront développées comme suit selon le pH proposé à l'étude a) pH 2 ; b) pH 7 ; c) pH 10.5

**Au pH=2 :** (les fonctions qui seront protonées sont :  $\alpha-NH_2$  , NH (Arg))

$NH_2 \rightarrow NH_3^+$   
 $NH \rightarrow NH_2^+$

Le peptide est chargé positivement  $P^{++}$ .

**Au pH= 7 :** (les fonctions qui seront protonées sont :  $\alpha-NH_2$  , NH (Arg) et  $\alpha-COOH$  )

$NH_2 \rightarrow NH_3^+$   
 $NH \rightarrow NH_2^+$   
 $COOH \rightarrow COO^-$

Le peptide est chargé positivement  $P^{++}$

**Au pH=10,5 :** (les fonctions qui seront protonées sont :  $\alpha-NH_2$  ,  $\alpha-COOH$  et OH (Tyr) )

$NH_2 \rightarrow NH_3^+$   
 $COOH \rightarrow COO^-$   
 $OH \rightarrow OH^-$

Le peptide est chargé négativement  $P^{\pm-}$

Remarque :

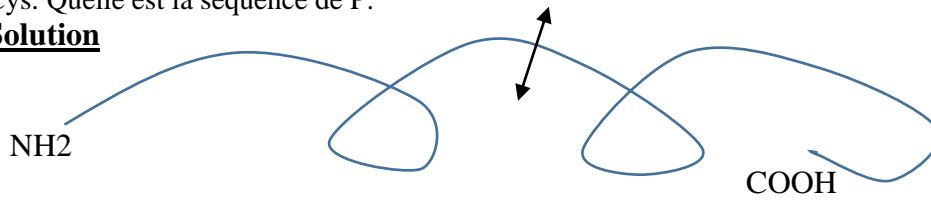
Le principe de variation de charge en fonction de pH est applicable.

### Exercice 08

Après hydrolyse par la chymotrypsine de la protéine « 0.62 » de la laine, on a obtenu un oligopeptide P dont la composition en acides aminés : Thr 1, Ser2, Pro1, Gly1, Val1, Cys1, Phe1, Tyr1, Le réactif d'Edman permet d'obtenir successivement, à partir de P, les PTH de Ser, Ser, The, et Val. La thermolysine, enzyme protéolytique, a notamment permis d'obtenir, à partir de P, un oligopeptide plus

court, P', duquel on détache successivement avec le réactif d'Edman, les PTH de Phe, Pro, Gly et Cys. Quelle est la séquence de P.

**Solution**



La **chymotrypsine** hydrolyse les liaisons peptidiques avant les acides aminés aromatiques (Tyr, Trp, Phe) donc à partir de la composition en aa donnée il y a pour le moment 2 probabilités : Tyr ou Phe, alors on peut représenter notre peptide isolé comme suit :



Edman attaque le N-terminal donc on obtient successivement consécutivement :

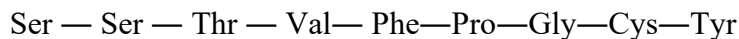


Après l'action de la thermolysine (attaque habituellement avant les acides aminés aliphatiques (Val)), alors qu'ici cette enzyme n'est pas trop spécifique puisque elle a coupé après la Val. on obtient un oligopeptide plus court P' :



Résultats de cette étape :

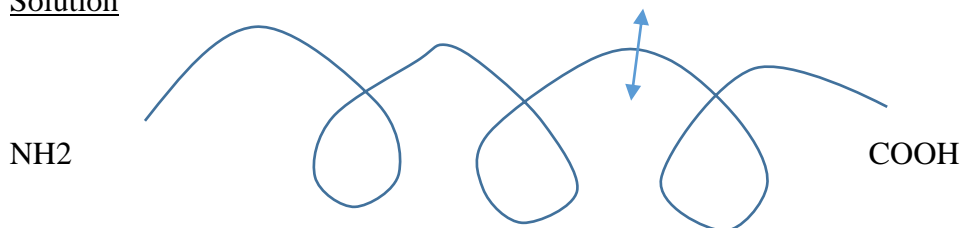
- le C-terminal s'est avéré la Tyr et pas Phe
- La thermolysine a raté sa spécificité et a coupé après la val.
- La séquence obtenu est la suivante



**Exercice 09 :**

Après hydrolyse trypsique de la protéine L7 de la grande sous-unité ribosomale d'E. coli, on a notamment isolé un oligopeptide P, dont la composition en acides aminés est : Lys1, Asx1, Thr1, Glx1, Val1, Leu1, Ile 1, phe1 . La charge nette de P est - à pH6.5. Après action du chlorure de dansyl sur P, puis hydrolyse acide on identifie la dansylthréonine. La carboxypeptidase détache successivement de P : Lys, Leu, Ile, et Val. Quand P est hydrolysé par la chymotrypsine, on obtient notamment un oligopeptide P' dont la composition brute en acides aminés est/ Asx1, Val1, Leu1, Ile1. Quelle est la séquence de P ?

**Solution**



La trypsine est une protéase qui hydrolyse les liaisons peptidiques situées du côté C d'un résidu de lysine ou d'arginine, qui sont des acides aminés basiques. Et comme on voit que dans la composition en aa de ce peptide isolé, il n'y a que la Lys, alors on obtient :



Le chlorure de dansyl réagit avec le groupement amino terminal du peptide, selon les données on obtient Thr comme étant alors N-terminal



la carboxypeptidase attaque du côté C-terminal :

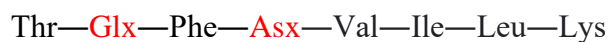


La chymotrypsine hydrolyse les liaisons peptidiques après les acides aminés aromatique (Tyr, Trp, Phe), et selon la composition du peptide en aa, il a Phe comme aromatique. Dans cette réaction, on obtient un oligopeptide P' suivant :



Résultats de cette étape :

- La chymotrypsine a respecté sa spécificité puisque il a coupé après Phe
- Phe se trouve le troisième dans le peptide
- Glx se trouve alors en 2<sup>ème</sup> position dans le peptide
- La séquence P devient alors



Quels sont les types des acides aminés Glx et Asx, sachant que La charge nette de P est négative (-) à pH 6.5:

Asx soit Asp ou Asn

Glx soit Glu ou Gln

\*La 1ere possibilité : Glx → Gln / Asx → Asn

Les fonctions ionisables dans ce cas sont NH<sub>2</sub> terminal, COOH terminal et R-NH<sub>2</sub> de la lysine terminal donc la charge de P est + à pH 6,5

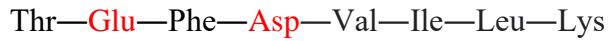
\*La 2eme possibilité : Glx → Gln / Asx → Asp

Les fonctions ionisables sont NH<sub>2</sub> terminal, COOH terminal et R-NH<sub>2</sub> de la lysine et R-COOH de l'Asp. Faisant le compte des charges à pH 6.5 on aura une charge neutre de P<sup>0</sup>.

\*La 3eme possibilité : Glx → Glu / Asx → Asp

Les fonctions ionisables sont NH<sub>2</sub> terminal, COOH terminal, R-NH<sub>2</sub> de la lysine, R-COOH de l'Asp et R-COOH de Glu, faisant le compte des charges on trouve que P est négatif (-)

La séquence finale de peptide P est la suivante :



### Exercice 10

La myoglobine contient 0.335% de Fer ( $M_r = 56 \text{ g / mole}$ ). Calculer son poids moléculaire minimal.

**La donnée 0,33 % de fer signifie : 0,33 g de fer dans 100 g de myoglobine**  
**Par ailleurs : 56 g de fer contient 1 mole de myoglobine**

Appliquons la règle de trois, on obtient :

**1 mole de myoglobine =  $(56 \times 100) / 0,33 = 16969 \text{ g au minimum}$**

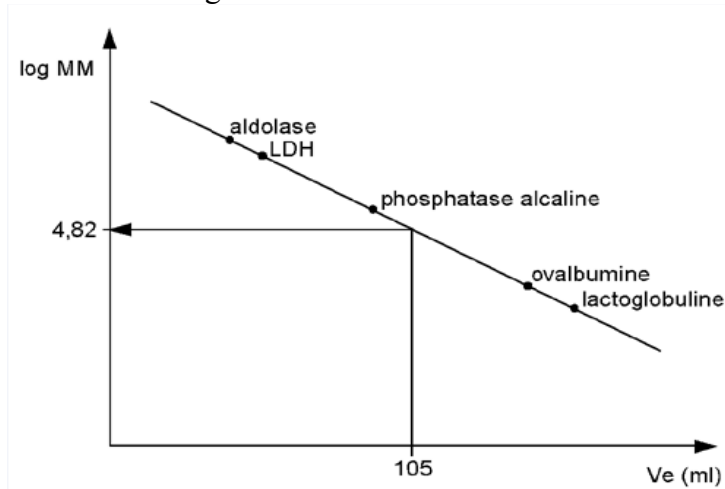
### Exercice 11

On détermine le volume d'éluion,  $V_e$  au cours d'une chromatographie sur séphadex des protéines suivantes dont on connaît le PM

Enzymes	Mr	Log Mr	Volume d'éluion ( $V_e$ )
Aldolase	145000	5.16	52
Lactate déshydrogénase	135000	5.13	57
Phosphatase alcaline	80000	4.9	92
Ovalbumine	45000	4.65	131
Lactoglobuline	37100	4.57	143

- Porter  $V_e$  en fonction de  $\log M_r$ , que remarquez-vous ?

Cet exercice met en jeu la chromatographie d'exclusion (ou le tamisage moléculaire), la représentation graphique du  $\log$  de la masse moléculaire ( $\log MM$ ) en fonction du volume d'éluion nous donne une droite, le fait de visualiser une droite signifie qu'aucune protéine n'est exclue du gel.



Ici, on a tracé le logarithme de la masse moléculaire en fonction du volume d'éluion :



$$\log Mr = f(V_e)$$

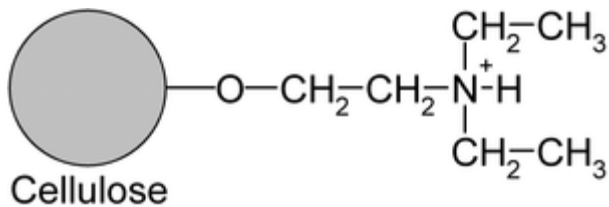
- Pour la glucokinase,  $V_e = 105$  ml. On cherche son PM à l'aide du graphique précédent

Où on peut se reporter faire la projection de ce volume sur le graphique pour en déduire la masse molaire d'abord en logarithme ensuite on la convertissant on l'obtient en Dalton.

La projection nous donne une valeur de  $\log$  de  $MM=4.82$  environ, soit une masse moléculaire de 66070Da (ou 66070 g/mol ou 66.07 kDa), environ.

### Exercice 12

On charge une colonne de DEAE-cellulose à pH 6.5 avec un mélange de protéines: ovalbumine (pHi 4.6), uréase (pHi 5.0), et myoglobine (pHi 7.0). La colonne est éluée avec un tampon de faible force ionique à pH 6.5, puis avec le même tampon contenant des concentrations croissantes de chlorure de sodium. Dans quel ordre les protéines apparaîtront-elles dans l'éluant?



**DEAE-cellulose**

### Solution

1. pH=6.5 avec la présence d'un tampon de faible force ionique :

pHi de myoglobine > pH du milieu donc la myoglobine (avec une charge positive) ne s'attache pas à la résine qui est chargée positivement et sortira en premier.

pHi de l'uréase et l'ovalbumine < pH du milieu, donc ces deux protéines (avec une charge négative) resteront attachées à la colonne.

2. L'ajout des concentrations croissantes de chlorure de sodium :

Quand la concentration de NaCl augmente dans le milieu, la force ionique augmente également, et lorsque le pHi d'une protéine est loin du pH du milieu sa force d'attraction à la résine est élevée et ne peut pas être interrompue sauf avec une force ionique élevée. Donc, si on applique cette condition, la protéine dont le pHi est plus proche au pH du milieu va être détachée plus facilement de la résine sous l'effet de la force ionique (qui augmente avec la concentration du sel). Dans ce cas il s'agit de l'uréase qui va se détacher et sortir en deuxième et ensuite l'ovalbumine (parce que son pHi est le plus loin du pH du milieu).

# **CHAPITRE 2**

## **Les glucides**

## Exercice 1

Soit l' $\alpha$ - D-glucose

a. Quels sont les groupements fonctionnels qui caractérisent un ose simple ?

**Les fonctions carbonyles (aldéhyde et cétone), et les fonctions alcool**

b. Citer un énantiomère, un de ses épimères et un cétose correspondant à ce glucide ?

**Un énantiomère : L-glucose (image de glucose dans le miroir) ; épimère en C2 : Mannose ou épimère en C4 galactose ; isomère de fonction (cétose): Fructose**

c. Quand cet ose est mis en solution dans l'eau, le pouvoir rotatoire qui est au départ de  $112^\circ$  évolue pour atteindre une valeur d'équilibre de  $+52.7^\circ$ , pourquoi

**A cause du phénomène de la mutarotation, Cette variation se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre les différentes formes cycliques obtenues à partir de l'hexose sous forme linéaire. L'équilibre atteint fait apparaître la répartition suivante :**

**$\alpha$  D glucopyranose : 33 %**

**$\beta$  D glucopyranose : 66 %**

**$\alpha$  D glucofuranose : <1%**

**$\beta$ Dglucofuranose : < 1%**

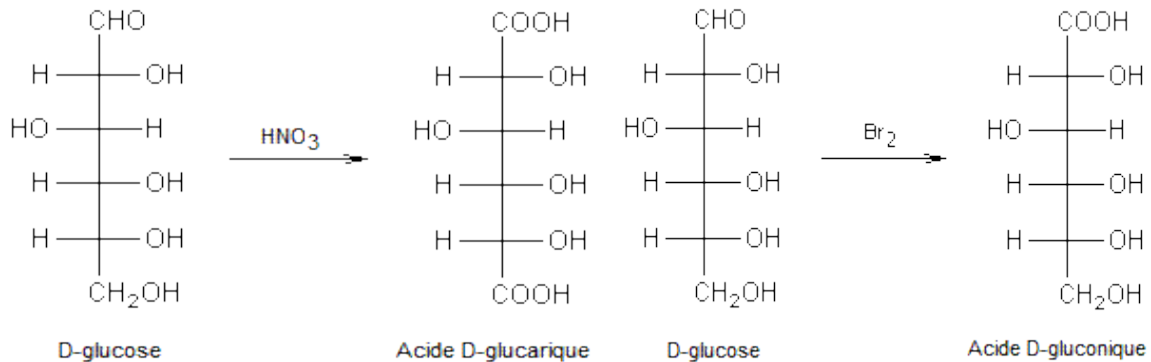
d. Comment peut-on bloquer le phénomène précédemment observé ?

e.

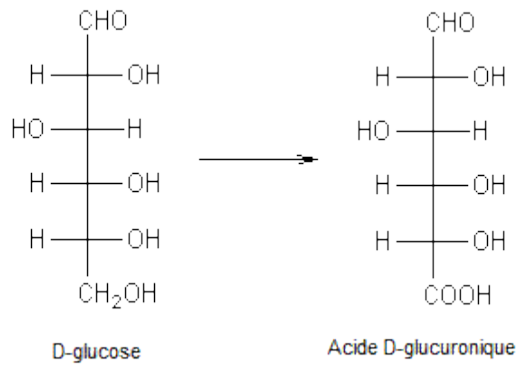
**En engageant la fonction OH anomérique (OH du C anomérique : C1 chez les aldoses et C2 chez les Cétoles) dans une réaction comme la méthylation.**

f. L'oxydation du glucose peut conduire à différents acides, indiquer leurs noms et formules.

**Acide Glucarique (l'oxydant est  $\text{HNO}_3$  fort) Acide D gluconique (oxydant par Br ou  $\text{NH}_3$  faible)**



**Acide glucuronique (oxydation in vivo par une enzyme glucuronidase)**



## Exercice 2

Pourquoi la formule linéaire des oses n'est pas satisfaisante ?

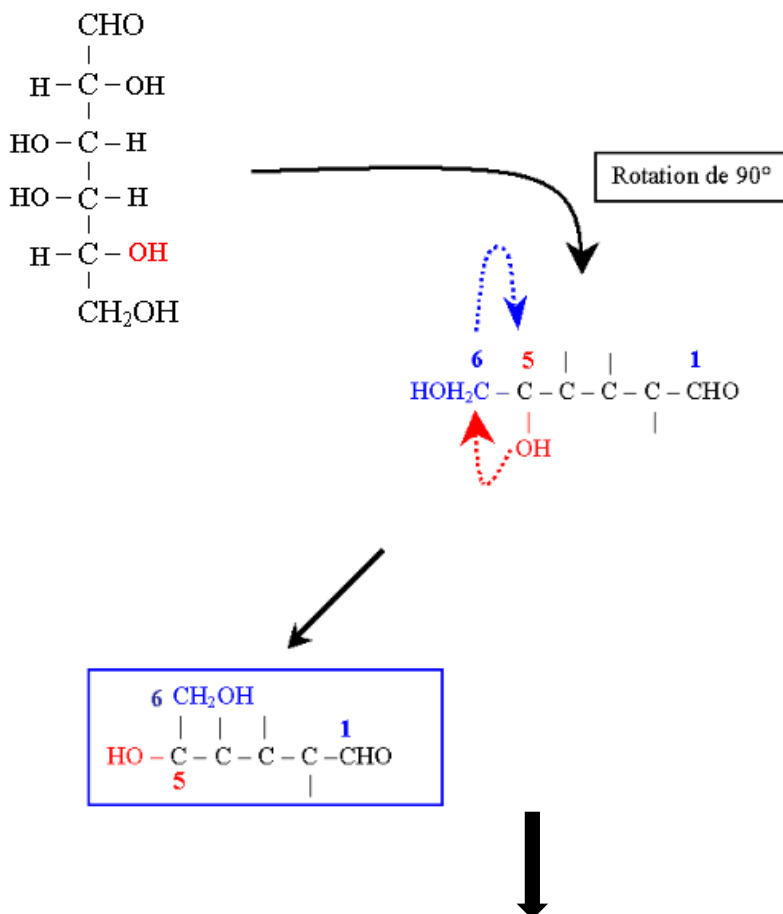
### Solution

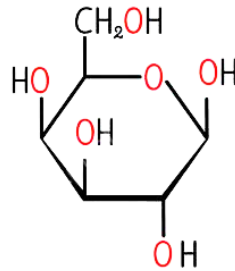
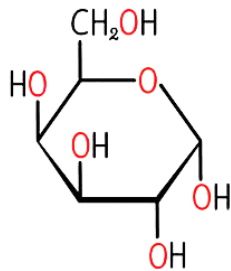
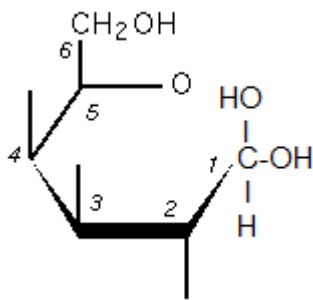
- 1) La structure cyclique étant aldéhyde ou cétone n'a pas donné un acétal comme les autres aldéhydes et cétones mais elle a donné un héli-acétal car la fonction OH ou carbonyle est occupée.
- 2) Une solution de glucose par exemple subit une mutarotation à cause de la présence des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  dans sa structure cyclique qui s'interchangent avec l'ouverture et la fermeture du cycle dans une solution froide, ce qui implique que la structure est plutôt cyclique.

## Exercice 3

Comment peut-on passer de la formule linéaire du D-galactose à la formule cyclique pyranique et de la formule linéaire du D-fructose à la formule cyclique.

### Solution





Alpha-D-galactopyranose Beta-D-galactopyranose

Même chose pour le D-Fructose qui donnera  $\alpha$  et  $\beta$ -D-Fructofurannose

**Exercice 4**

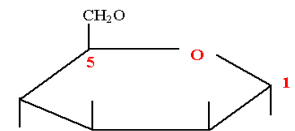
La formule de l' $\alpha$ -D- mannopyranose est: (voir le schéma)

- représenter les formules symétriques de cet ose :

- Par rapport au plan horizontal et perpendiculaire à la feuille : oseA
- par rapport au plan vertical et perpendiculaire à la feuille : oseB

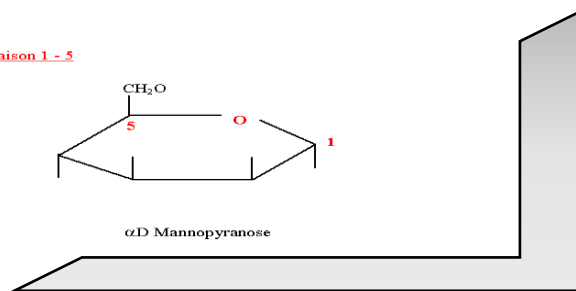
Quel est le nom des oses A et B.

Liaison 1 - 5

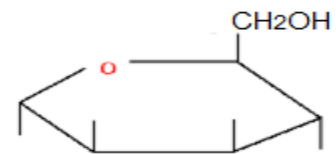


$\alpha$ D Mannopyranose

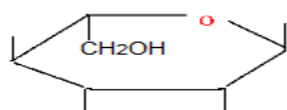
Liaison 1 - 5



$\alpha$ D Mannopyranose



Ose B

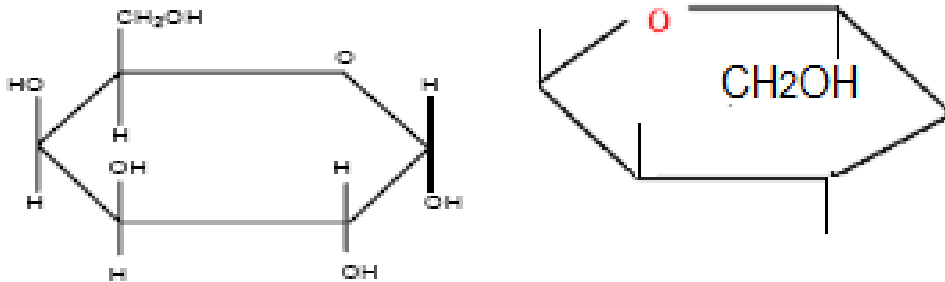


Ose A

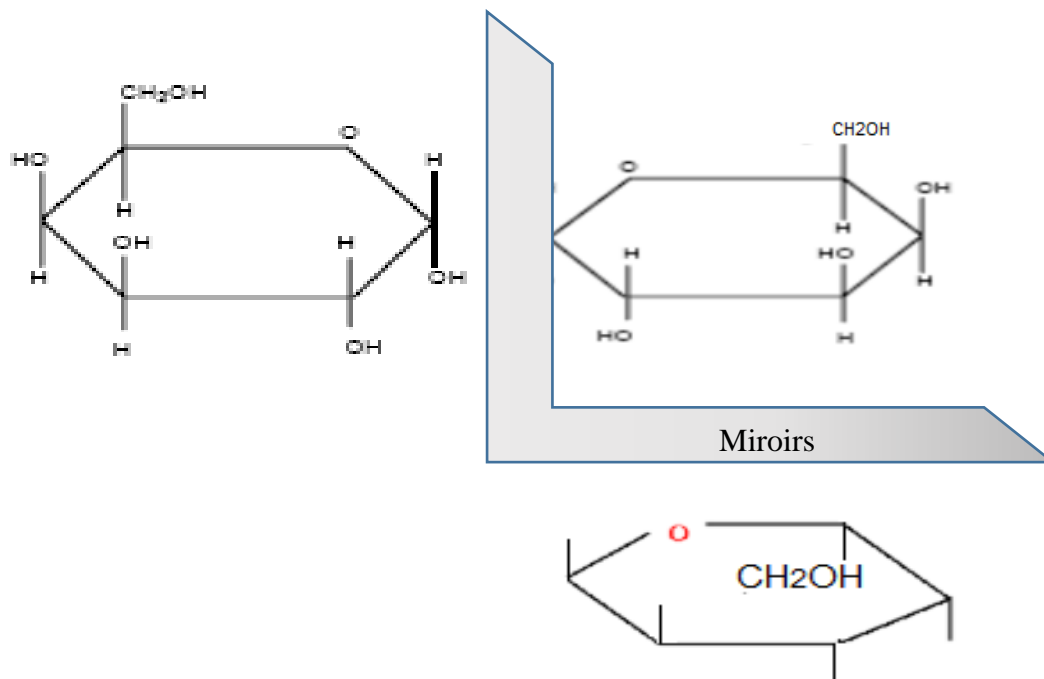
Dans les deux cas il s'agit de :  $\alpha$ -L-mannopyranose.

### Exercice 5

Les formules suivantes représentent t-elles les mêmes oses ?



### Solution



Après avoir fait une double projection, il est conclu enfin que les deux formules représentent le même ose ( $\alpha$ -D-galactopyranose) car on peut passer de l'une à l'autre en effectuant deux symétries par rapport à deux miroirs (deux plans) : perpendiculaires à la feuille, et perpendiculaires entre eux.

### Exercice 6

Calculer l'angle  $[\alpha]$  dont il est dévié le plan de la lumière polarisée par une solution 0.25 M de L-alanine ( $M_r = 89$ ) traversée sur une longueur de 30 cm, à 20°C, sachant que le pouvoir rotatoire spécifique de L-ala est de  $[\alpha]_{D_g}^{20} = +1.8^\circ$

### Solution

$$[\alpha]_{D_g}^{20} = \alpha / CL$$

$$\alpha = [\alpha]_{D_g}^{20} CL$$

$[\alpha]_{D_g}^{20}$ : Pouvoir rotatoire spécifique

$\alpha$  : l'angle de déviation de la lumière polarisée

C : concentration du soluté (ose) : g/ml

L : la longueur parcourue par la lumière dans le tube

$C = \frac{m}{V}$  Molarité =  $89 \times 0.25 \times 10^{-3} = 0.022 \text{ gml}^{-1}$

$L = 30 \text{ cm} = 3 \text{ dm}$

$\alpha = 1.8 \times 0.022 \times 3 = 0.12^\circ$

### Exercice 7

On donne le pouvoir rotatoire spécifiques suivants :

Saccharose :  $[\alpha]_{D_s}^{20} = +66.5^\circ$  ; D-glucose :  $[\alpha]_{D_g}^{20} = +52.7^\circ$  , D-fructose:  $[\alpha]_{D_f}^{20} = -92^\circ$

Calculer l'angle  $[\alpha]$  dont il est dévié le plan de la lumière polarisée, à  $20^\circ\text{C}$  par une solution décimolaire de saccharose (  $M_r = 342$ ) dans un polarimètre de 10 cm de longueur. Idem pour le mélange obtenu après hydrolise avec une invertase.

### Solution

$[\alpha]_{D_s}^{20} = \frac{\alpha}{CL}$ ,  $\alpha = CL \times [\alpha]_{D_s}^{20} = 66.5 \times 0.1 \times 342 \times 10^{-3} \times 1$ ,  $\alpha = 2.27^\circ$

L'invertase hydrolyse le saccharose en glucose + fructose alors :

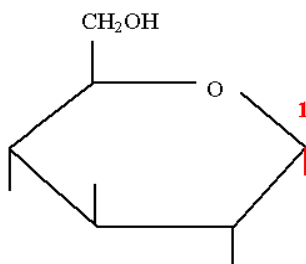
$\alpha_{G+F} = \alpha_g \times CL + \alpha_f \times CL$

$\alpha_{G+F} = 52.7^\circ \times 0.017 \times 1 - 92^\circ \times 0.017 \times 1$

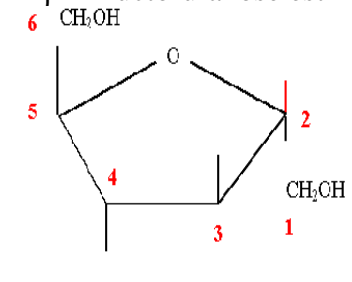
$\alpha_{G+F} = -0.71^\circ$

### Exercice 8

L' $\alpha$ -D-glucopyranose est :

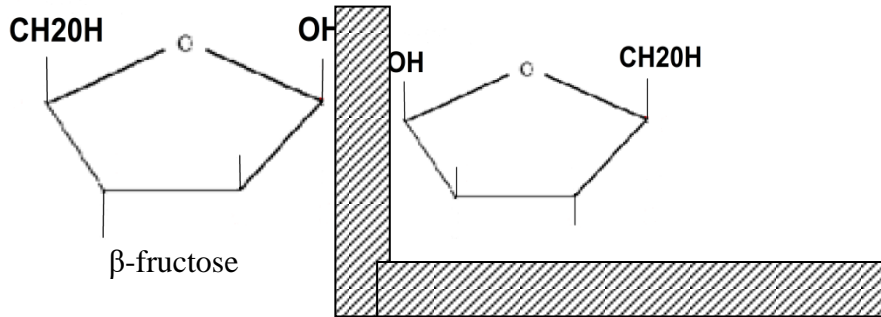


Et la formule du  $\beta$ -Dfructofuranose est

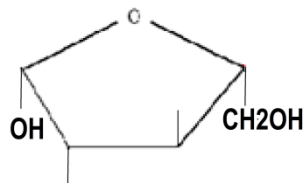


- Ecrire la formule du saccharose, de telle sorte que le cycle de l'un et de l'autre ose soit sur le même plan horizontal et que leurs atomes de carbone anomérique soient adjacents.

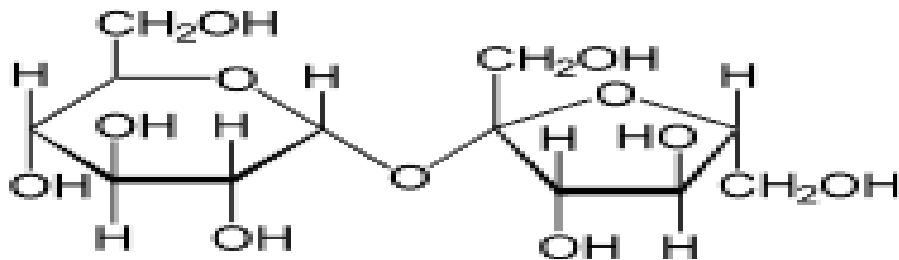
Première symétrie



deuxième symétrie

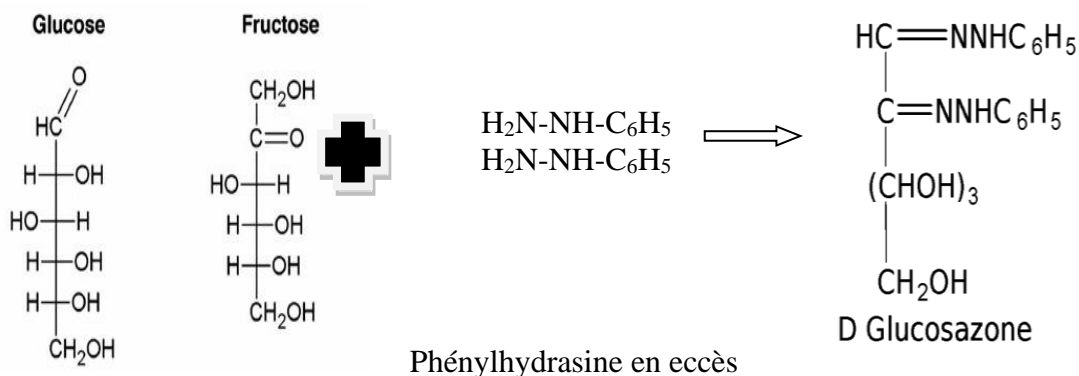


Après cette double projection on a pu obtenir la condition demandée dans l'exercice en obtenant les OH anomériques l'un est juxtaposé de l'autre dans les 2 oses. Par conséquent, voici la structure du saccharose



- Nommer les enzymes qui hydrolysent ce diholoside. Ce composé est-il réducteur  
**Non ce composé n'est pas réducteur car les OH anomériques dans les 2 oses ne sont pas libres, les enzymes qui l'hydrolyse sont :  $\beta$  glucosidase (invertase) attaquant la liaison  $\beta$ , et  $\alpha$  glucosidase attaquant la liaison  $\alpha$ .**

- Après hydrolyse totale combien d'osazones différentes obtient-on par l'action de la phénylhydrazine ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) à chaud. Sachant que les aldoses épimères en C2 et le cétose correspondant donnent le même osazone.





### Exercice 9

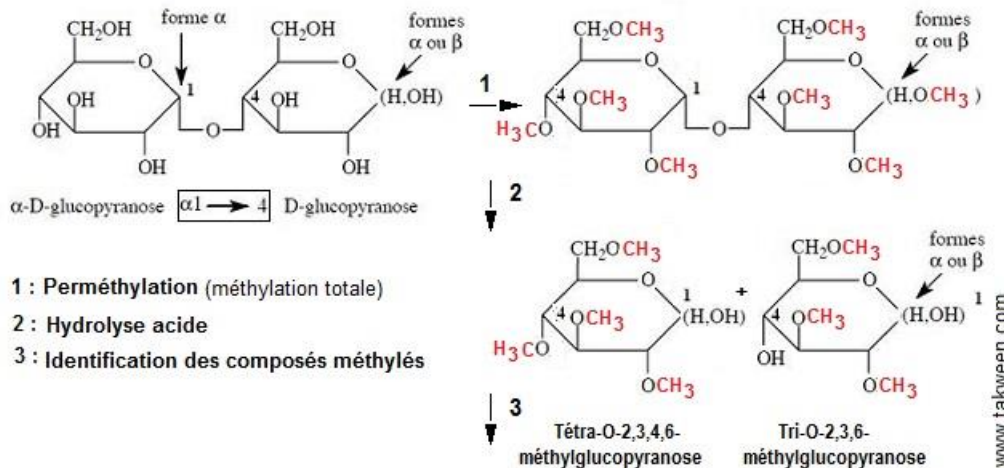
On soumet 1 mmol de maltose à une méthylation exhaustive :

1. Ecrire la formule de l'ose méthylé obtenu.
2. Après hydrolyse acide, quels produits obtient-on et en quelles quantités.

#### Solution

La méthylation exhaustive permet de méthyler toutes les fonctions OH libre du maltose.

Sa formule méthylée (1mmol) :



[ H<sup>+</sup>]

Après hydrolyse acide du maltose méthylé : 2,3,4,6 Tétra-o-méthyl  $\alpha$ -D-glucopyranosyl (1-4) 1,2,3,6 tétra-o-méthyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside. (oside signifie non réducteur)

on obtient :  $\rightarrow$  1mmol de 2,3,4,6 Tétra-o-méthyl  $\alpha$ -D-glucopyranose  
+ 1mmol de ,2,3,6 tri-o-méthyl  $\alpha$ -D-glucopyranose

#### Remarque

**Le maltose méthylé perd son pouvoir réducteur car la fonction OH anomérique libre a été bloqué par le méthyle. Or, après hydrolyse acide les OH anomériques dans les oses obtenus sont libres donc chacun est réducteur.**

### Exercice 10

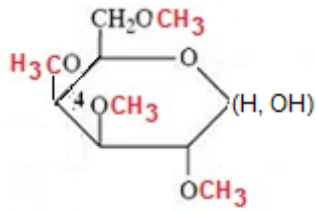
Le raffinose un trisaccharide présent à l'état libre dans de nombreux végétaux. Après méthylation exhaustive et hydrolyse acide d'une mmol de raffinose, on obtient :

- 1 mmol de 2,3,4,6-O-méthyl galactose.
- 1 mmol de 2,3,4- tri-O-méthylglucose
- 1 mmol de 1,3,4,6-tétra-O-méthylfructose.

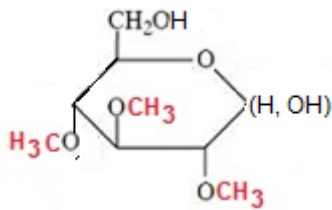
L'invertase de levure qui catalyse l'hydrolyse de saccharose catalyse l'hydrolyse du raffinose en melibiose(  $\alpha$ -D- galactopyranosyl(1  $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -D-glucopyranose) et  $\beta$ -D-fructofuranose. Ecrire la formule du raffinose.

#### Solution

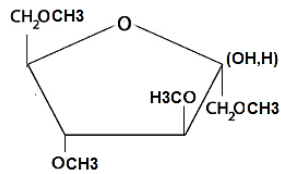
Les formules des trois oses méthylés :



2,3,4,6-O-méthylgalactose



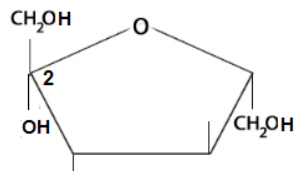
2,3,4- tri-O-méthylglucose



1,3,4,6-tétra-O-méthylfructose

Les oses ne sont pas connus s'ils sont des anomères  $\alpha$  ou  $\beta$  jusqu'à maintenant.

Sachant que le fructose peut se représenter comme suit :



Du moment que l'invertase coupe les liaisons de type  $\beta$ -osidique donc elle va nous isoler le  $\beta$ -D-Fructose et le reste c'est le melibiose, à partir donc de ces données sur l'action de l'invertase et les résultats de l'hydrolyse on peut reconstituer la structure du raffinose

