

## Du monosaccharide au polysaccharide

De nombreuses plantes utilisées en médecine pour traiter différentes maladies contiennent des polysaccharides qui ont une activité biologique spécifique. Par exemple les pectines sont extraites de certaines algues, des pépins ou de la pulpe de fruits. En dehors de leur propriété gélifiante bien connue de l'industrie agroalimentaire, les pectines peuvent être utilisées dans le domaine pharmaceutique en raison de leurs effets thérapeutiques en cas de diabète et de maladies cardiovasculaires ou en chirurgie dentaire pour leur propriété d'adhésif.

Les pectines sont des biopolymères de structure chimique très complexe constitués d'unités acide galacturonique, rhamnose, arabinose et galactose. Il peut également exister de nombreuses ramifications sur ces différentes unités. La connaissance de la structure fine (type d'unités, mode d'enchaînements, etc...) de ces molécules est essentielle puisqu'elle gouverne leur activité biologique. Pour atteindre la structure fine de ces polysaccharides, les pectines peuvent être dégradées par un procédé enzymatique. Dans certains cas, on ne dispose pas d'enzymes susceptibles d'effectuer cette dégradation. Il est alors nécessaire de reconstituer ces structures en utilisant la chimie de synthèse des saccharides.

Ce problème aborde différents aspects de la chimie des monosaccharides et polysaccharides.

*N.B.*

*Les différentes parties de ce problème sont totalement indépendantes, ainsi que de nombreuses questions dans chacune d'entre elles.*

*Il est important de bien lire l'énoncé et chaque question avant d'y apporter une réponse. Toute réponse doit être correctement rédigée et argumentée en utilisant un vocabulaire adapté. Il est conseillé de bien reporter le numéro de chaque question.*

### Données :

Numéros atomiques : Z(H) = 1 ; Z(C) = 6 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8 ; Z(I) = 53

	H <sub>2</sub> O(l)	Ph-CH <sub>3</sub> (l)	Et-O-Et(l)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (l)
Densité	1,000	0,865	0,708	1,325

(Et : éthyle, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; Ph : phényle, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Température de changement d'état sous 1 bar :

	1,1-diéthoxyéthane
Température de fusion / °C	-100
Température d'ébullition / °C	102

Constantes d'acidité de couples acido-basiques en solution aqueuse à 298 K :

Couple acide/base	acide gluconique/ion gluconate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
pK <sub>A</sub>	3,3	10,2

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'argent(I) à 298 K : pK<sub>s</sub> (Ag(OH)) = 7,6

Potentiel standard d'oxydoréduction par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 298 K :

Couple	O <sub>2</sub> (g)/H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> (g)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup> /Ag(s)	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
E° / V	1,23	0	1,17	0,54	0,80	0,09

On posera :  $\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$ , à 298 K.

Table de déplacements chimiques de divers protons en spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H :

Protons CH <sub>3</sub>	δ	Protons CH <sub>2</sub>	δ	Protons CH	δ
<b>Liés à un C type AX<sub>3</sub></b>		<b>Liés à un C type AX<sub>3</sub></b>		<b>Liés à un C type AX<sub>3</sub></b>	
H <sub>3</sub> C-C	0,9	H <sub>2</sub> C-C	1,3	HC-C	1,5
H <sub>3</sub> C-C-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	1,2	H <sub>2</sub> C-C-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	1,3	HC-C-OH (ou OR)	1,6-2,0
H <sub>3</sub> C-C-Ar	1,3	H <sub>2</sub> C-C-Ar	1,6	HC-C-Cl	1,6
H <sub>3</sub> C-C-OH (ou OR)	1,1-1,3	H <sub>2</sub> C-C-OH (ou OR)	1,8		
<b>En α d'une insaturation</b>	<b>δ</b>	<b>En α d'une insaturation</b>	<b>δ</b>	<b>En α d'une insaturation</b>	<b>δ</b>
H <sub>3</sub> C-C=C	1,6	H <sub>2</sub> C-C=C	2,1-	HC-C=C	2,5
H <sub>3</sub> C-CO-OR	2,0	H <sub>2</sub> C-C≡C	2,3	HC-C≡N	2,7
H <sub>3</sub> C-CO-OH	2,1	H <sub>2</sub> C-CO-OR	2,6	HC-CO-OH	2,6
H <sub>3</sub> C-CO-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,0-2,1	H <sub>2</sub> C-CO-OH	2,2	HC-CO-R	2,5-2,7
H <sub>3</sub> C-C=C-C=O	2,0	H <sub>2</sub> C-CO-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,4	HC-Ar	3,0
H <sub>3</sub> C-CO-R	2,1-2,2	H <sub>2</sub> C-C=C-C=O	2,2	HC-CO-Ar	3,3
H <sub>3</sub> C-Ar	2,3-2,4	H <sub>2</sub> C-CO-R	2,4		
H <sub>3</sub> C-CO-Ar	2,6	H <sub>2</sub> C-Ar	2,4		
		H <sub>2</sub> C-CO-Ar	2,7		
			2,9		
<b>Lié à un hétéroatome</b>	<b>δ</b>	<b>Lié à un hétéroatome</b>	<b>δ</b>	<b>Lié à un hétéroatome</b>	<b>δ</b>
H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,1-2,3	H <sub>2</sub> C-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,5	HC-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,9
H <sub>3</sub> C-NH-COR	2,8-2,9	H <sub>2</sub> C-NH-COR	3,3	HC-NH-COR	3,8-4,1
H <sub>3</sub> C-OR	3,3	H <sub>2</sub> C-OR	3,4	HC-OR	3,7
H <sub>3</sub> C-OH	3,4	H <sub>2</sub> C-OH	3,6	HC-OH	3,9
H <sub>3</sub> C-OCOR	3,7	H <sub>2</sub> C-OCOR	4,2	HC-OCOR	4,8-5,1
H <sub>3</sub> C-OAr	3,8	H <sub>2</sub> C-OAr	4,0	HC-OAr	4,0
H <sub>3</sub> C-NO <sub>2</sub>	4,3	H <sub>2</sub> C-NO <sub>2</sub>	4,4	HC-NO <sub>2</sub>	4,5-4,7
<b>Protons liés à un C insaturé</b>	<b>δ</b>	<b>Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.</b>			
-C≡CH	1,8-3,1	<b>OH</b>		<b>NH</b>	
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5		Amine aliphatique (RNH <sub>2</sub> , RNH-) : 0,6-5,0	
ArH	6,5-8,2 (benzène : 7,27)	Phénol (Ar-OH) : 4,5-7,1		Amine aromatique (ArNH <sub>2</sub> , ArNH-) : 2,9-4,7	
RCH=O	9,5-10,0	Amide (-CO-NH <sub>2</sub> , -CO-NH-) : 6,0-8,5			
ArCH=O	9,7-10,5	Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			

## Première partie. Etude du L-rhamnose

Le rhamnose entre dans la composition de certaines crèmes anti-rides pour lutter contre le vieillissement de la peau. Le L-rhamnose est la forme naturelle de ce monosaccharide. La forme ouverte du L-rhamnose est représentée Figure 1.

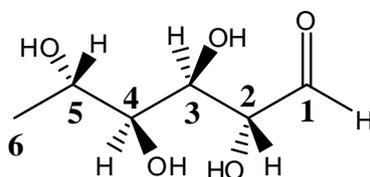


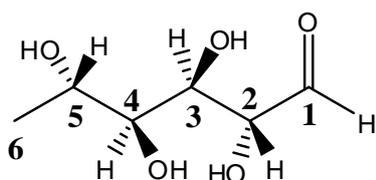
Figure 1. Formule de la forme ouverte du L-rhamnose

1. Donner le nom en nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) de la molécule de L-rhamnose, sans tenir compte des descripteurs stéréochimiques.

1. Le nom en nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) de la molécule de L-rhamnose est 2,3,4,5-tétrahydroxyhexanal.

2. Identifier les atomes de carbone asymétriques. Préciser combien de stéréoisomères de configuration possède cette molécule. Déterminer le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétriques ; expliciter succinctement la démarche retenue.

2. Les 4 atomes de carbone asymétrique sont les atomes n°2 à 5. Cette molécule possède  $2^4 = 16$  stéréoisomères de configuration.



Pour déterminer le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétrique, on utilise les règles de Cahn, Ingold, Prelog pour classer les substituants a,b,c,d, de chaque atome de carbone asymétrique par ordre de priorité décroissante :

Règle 1 : La priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique (ou leur nombre de masse en cas d'isotopes) diminue.

Règle 2 : Si les atomes à comparer de rang 1 sont identiques, on classe par ordre de priorité les atomes de rang 2. Plus généralement, si l'indétermination n'est pas levée au rang p, on examine les atomes au rang p+1.

Règle 3 : Pour les atomes doublement liés, on considère qu'on double les partenaires de la liaison. Pour la triple liaison, on les triple.

Lorsque les substituants sont classés conformément aux règles de Cahn, Ingold et Prelog ( $a > b > c > d$ ),  $d$  étant l'atome ou le groupe d'atomes de plus faible priorité, l'observateur regarde la molécule dans l'axe  $C^*-d$  (avec  $d$  placé en arrière de  $C^*$ ). Si la séquence  $a, b, c$  correspond au sens des aiguilles d'une montre, le descripteur stéréochimique est dit R. Dans le cas contraire, le descripteur stéréochimique est dit S.

Pour  $C^2$  :  $-OH > -CHO > -C^3 > H$  descripteur stéréochimique : R

Pour  $C^3$  :  $-OH > -C^2 > -C^4 > H$  descripteur stéréochimique : R

Pour  $C^4$  :  $-OH > -C^3 > -C^5 > H$  descripteur stéréochimique : S

Pour  $C^5$  :  $-OH > -C^4 > -CH_3 > H$  descripteur stéréochimique : S

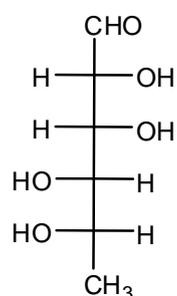
*Dans le cas des composés d'intérêt biologique, tels les sucres et les acides aminés, une représentation particulière a été introduite par Emil Fischer. Une projection de Fischer est un mode standardisé de représentation d'atomes de carbone tétraédriques et de leurs substituants, en deux dimensions. Selon cette méthode, la molécule est construite en forme de croix, avec le carbone central situé au point d'intersection. Par un trait plein vertical, on représente la chaîne carbonée la plus longue, qui se trouve dans le plan ou vers l'arrière du plan. On place en haut le carbone de plus petit indice (le cas échéant le plus oxydé). Par des traits plein horizontaux sont représentés les liaisons dirigées vers l'avant du plan. Une rotation de  $180^\circ$  dans le plan ne change pas la représentation de la molécule.*

*Les lettres D ou L sont attribuées à tous les sucres dont le groupe OH situé sur l'avant-dernier atome de carbone se trouve respectivement à droite ou à gauche.*

*Document 1. Conventions adoptées pour la représentation de Fischer*

**3.** A l'aide du document 1, représenter la molécule de L-rhamnose en projection de Fischer.

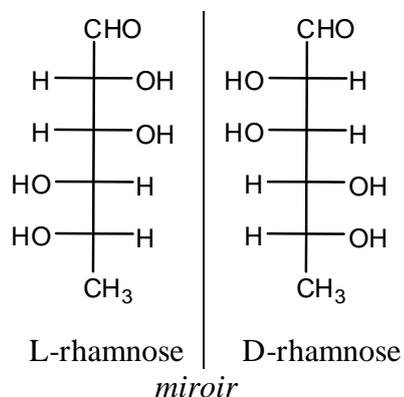
3. La lettre L signifie que le OH porté par le carbone n° 5 est à gauche sur la représentation de Fischer. Dans cette représentation, les atomes de carbone asymétrique conservent les descripteurs stéréochimiques déterminés à la question 2. La représentation de la molécule de L-rhamnose en projection de Fischer est la suivante :



L-rhamnose

4. Représenter le D-rhamnose en projection de Fischer. Indiquer le nom de la relation de stéréoisomérisie existant entre le D-rhamnose et le L-rhamnose.

4.



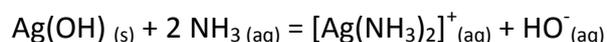
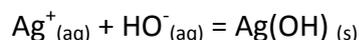
Le D-rhamnose et le L-rhamnose sont des énantiomères.

Pour caractériser la fonction aldéhyde du L-rhamnose, il est possible de le faire réagir avec le réactif de Tollens.

*Préparation du réactif de Tollens : Introduire dans un tube à essai 1 mL d'une solution aqueuse à 10 % de nitrate d'argent, ajouter 1 mL d'une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité. Additionner goutte à goutte, en agitant, une solution aqueuse d'ammoniac (6 mol.L<sup>-1</sup>) jusqu'à dissolution du précipité.*

5. Dans le protocole de préparation du réactif de Tollens, il se forme un précipité qui se redissout lorsque de l'ammoniac est ajouté à la solution aqueuse de nitrate d'argent. Donner la formule de ce précipité. Écrire l'équation de la réaction de précipitation. Proposer une interprétation à la redissolution de ce précipité.

5. Lors de l'ajout de la soude à la solution de nitrate d'argent, il y a précipitation de Ag(OH) qui est redissous lors de l'ajout d'ammoniac selon les équations de réaction :



Remarque : Dans la littérature, la formule donnée du précipité est Ag(OH)<sub>(s)</sub> ou Ag<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> sans réelle justification.

La figure 2 présente la simulation de l'ajout d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration molaire égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ; il se forme progressivement deux complexes : [Ag(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> et [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

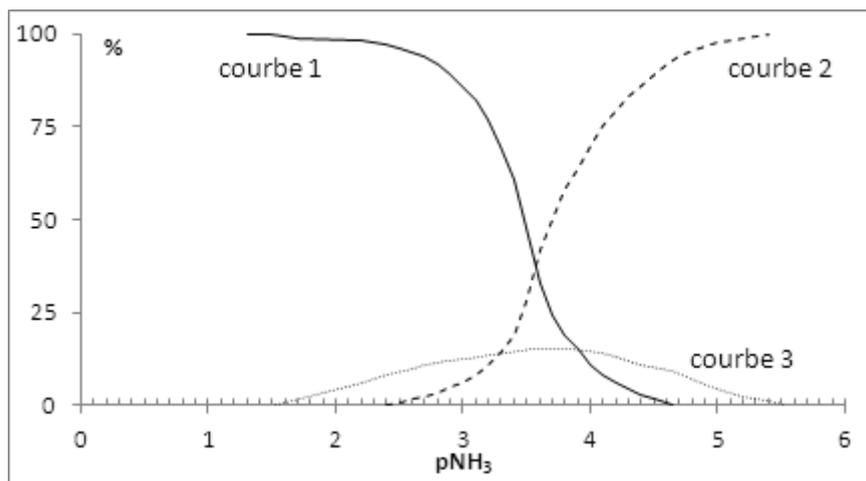
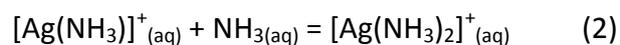


Figure 2. Diagramme de distribution obtenu par simulation de l'ajout d'une solution aqueuse d'ammoniac à une solution aqueuse de nitrate d'argent (où  $pNH_3 = -\log [NH_3]$ )

6. Écrire les équations ajustées de la formation successive de ces complexes. Identifier les trois courbes.

6. Les équations ajustées de la formation successive des deux complexes sont :



Lorsque  $pNH_3 = -\log [NH_3]$  est grand, la concentration  $[NH_3]$  est faible et les réactions de complexation ne sont pas favorables. L'espèce majoritaire est  $Ag^+$  donc la courbe 2 correspond à la distribution de  $Ag^+$ .

Lorsque  $pNH_3$  décroît,  $[NH_3]$  augmente, ce qui favorise la formation des deux complexes. Les courbes 3 et 1 correspondent respectivement à  $[Ag(NH_3)]^+$  et  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .

7. Déterminer les valeurs des constantes de formation successives, puis globales, de ces complexes.

7. Pour la réaction (1), la constante de formation du complexe 1 à l'équilibre correspond à la relation :  $K_{f1} = \frac{[[Ag(NH_3)]^+]/C^0}{([Ag^+]/C^0) \cdot ([NH_3]/C^0)}$  avec  $C^0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Lorsque les courbes 2 et 3 se coupent :  $[Ag^+] = [[Ag(NH_3)]^+]$  et  $\log K_{f1} = -\log [NH_3] = pNH_3$ . Ce qui donne  $\log K_{f1} = 3,3$  d'où  $K_{f1} = 2,0 \cdot 10^3$ .

Pour la réaction (2), à l'équilibre :  $K_{f2} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+] C^0}{[[Ag(NH_3)]^+] \cdot [NH_3]}$

L'intersection des courbes 1 et 3 correspond à  $[[Ag(NH_3)]^+] = [[Ag(NH_3)_2]^+]$  et  $\log K_{f2} = -\log [NH_3] = pNH_3$ . Ce qui conduit à  $\log K_{f2} = 3,9$  d'où  $K_{f2} = 7,9 \cdot 10^3$ .

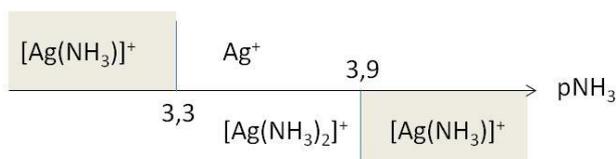
La constante globale  $\beta_1 = K_{f1} = 2,0 \cdot 10^3$  et  $\beta_2 = K_{f1} \cdot K_{f2} = 1,6 \cdot 10^7 = 10^{7,2}$

8. Tracer les diagrammes de prédominance qualitatifs pour chaque couple mis en jeu en fonction de  $pNH_3$ . Montrer qu'un des deux complexes n'est pas stable.

8. Pour tracer le diagramme de prédominance qualitatif :

Si  $pNH_3 \gg \log K_{f1}$  alors  $[Ag^+] \gg [[Ag(NH_3)]^+]$  (domaine de  $Ag^+$ )

Si  $pNH_3 \ll \log K_{f1}$  alors  $[Ag^+] \ll [[Ag(NH_3)]^+]$  (domaine de  $[Ag(NH_3)]^+$ )



Ce diagramme montre que l'ion ammineargent (I) présente deux domaines de prédominance disjoints, ce qui signifie que cet ion est à la fois donneur et accepteur de ligands  $NH_3$ . L'ion ammineargent (I) n'est pas stable. Il se dismute en ions argent (I) et diammineargent (I).

9. Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces présentes en solution à l'équilibre dans un litre de solution contenant initialement 0,1 mol d'ammoniac et 0,1 mol de nitrate d'argent.

9. Le tableau d'avancement des espèces est :

	$Ag^+_{(aq)}$	$NH_{3(aq)}$	$[Ag(NH_3)]^+$	$[Ag(NH_3)_2]^+$
E.I.	0,1	0,1		
Après 1 <sup>ère</sup> R.P.	$0,1 - x_1$	$0,1 - x_1$	$x_1$	
Après 2 <sup>ème</sup> R.P.	$0,1 - x_1$	$0,1 - x_1 - x_2$	$x_1 - x_2$	$x_2$

Hypothèse : A l'équilibre  $x_1 + x_2 = 0,1$  et  $[NH_3] = \varepsilon$

$$K_{f1} = \frac{(x_1 - x_2) C^0}{(0,1 - x_1) \varepsilon} \quad \text{et} \quad K_{f2} = \frac{(x_2) C^0}{(x_1 - x_2) \varepsilon}$$

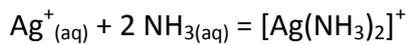
D'où  $x_1 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $x_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[Ag^+] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1} \quad [[Ag(NH_3)_2]^+] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1} \quad [[Ag(NH_3)]^+] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

Et d'après  $K_{f1}$   $[NH_3] = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  donc  $pNH_3 = 3,6$  ce qui correspond à la partie de diagramme où  $[Ag^+] \text{ et } [[Ag(NH_3)_2]^+] > [[Ag(NH_3)]^+]$

10. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces présentes en solution à l'équilibre en ne tenant compte que du seul équilibre conduisant au complexe stable.

10. Dans le cas où un seul complexe est formé, l'équation ajustée de la réaction est :



	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+ 2 $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	= $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
E.I.	0,1	0,1	
A l'équilibre	0,05	$\varepsilon$	0,05

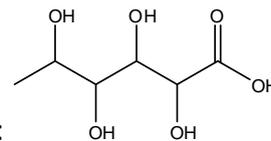
$$\text{Et } \beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / C^0}{([\text{Ag}^+] / C^0) \cdot ([\text{NH}_3]^2 / C^{0^2})}$$

$$\text{D'où } \beta = 10^{7,2} = \frac{0,05}{0,05 \varepsilon^2} \quad [\text{NH}_3] = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le L-rhamnose réagit avec le réactif de Tollens selon le protocole suivant :

*Introduire une pointe de spatule de L-rhamnose dans un tube à essai contenant 2 mL de réactif de Tollens. Agiter puis laisser reposer dans un bain-marie maintenu à 40 °C.*

11. Donner la formule topologique de l'acide rhamnosique.



11. La formule topologique de l'acide rhamnosique est :

La figure 3 correspond au diagramme potentiel-pH du glucose tracé pour une concentration molaire maximale égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations sur la frontière. On considérera que le diagramme potentiel-pH du rhamnose et celui du glucose sont comparables.

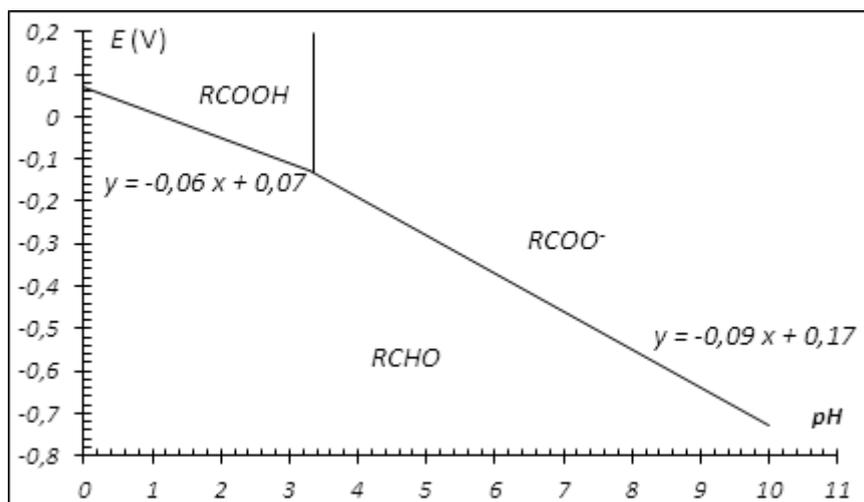
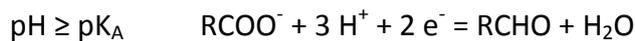
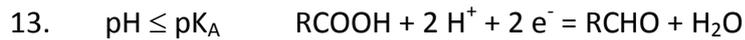


Figure 3. Diagramme potentiel-pH simplifié du glucose (noté RCHO).

12. Préciser la forme majoritaire de l'acide rhamnosique à  $pH = 10$ .

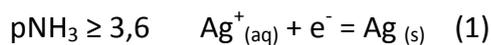
12. A pH 10, la fonction acide carboxylique de l'acide rhamnosique est sous la forme d'ion carboxylate, l'ion rhamnosate ( $pK_A = 3,3$  lu sur figure 3).

13. Écrire l'équation de la demi-réaction redox associée au couple faisant intervenir le rhamnose selon le domaine de pH considéré.



14. Donner la relation entre le potentiel redox du couple  $Ag^+/Ag$  et la concentration molaire en ammoniac. Tracer le diagramme du potentiel apparent du couple  $Ag(I)/Ag$  en fonction de  $pNH_3$ .

14. Il y a deux équations de réaction :



$$E_1 = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log \frac{[Ag^+]}{C^0}$$



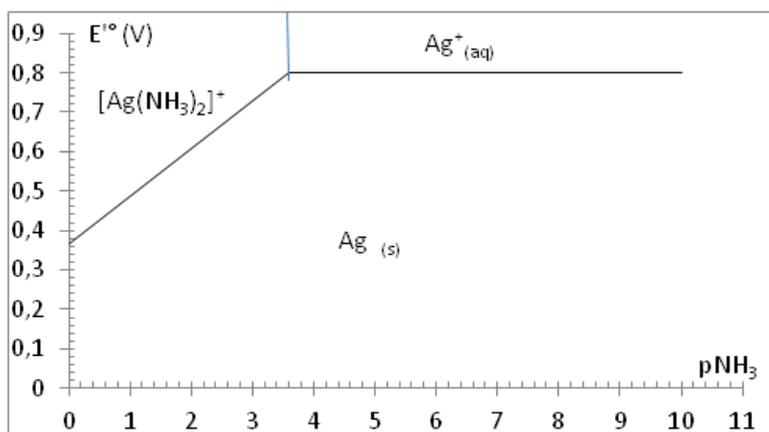
$$E_2 = E^0_{[Ag(NH_3)_2]^+/Ag} + 0,06 \log \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]/C^0}{([NH_3]^2/C^0)^2}$$

$$E_2 = E^0_{[Ag(NH_3)_2]^+/Ag} - 0,12 \log [NH_3] + 0,06 \log [[Ag(NH_3)_2]^+]$$

d'où  $E^0_2 = E^0_{[Ag(NH_3)_2]^+/Ag} + 0,12 pNH_3$

A  $pNH_3 = 3,6$        $E_1 = E_2$       et       $[[Ag(NH_3)_2]^+] = [Ag^+]$

d'où  $E^0_{[Ag(NH_3)_2]^+/Ag} = 0,37 V$

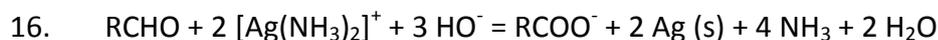


15. Si l'ammoniac est ajouté en excès, indiquer quelle en est la conséquence sur le caractère oxydant de l'ion diammineargent (I).

15. Quand  $[\text{NH}_3]$  augmente, le pH de la solution augmente, et le pouvoir oxydant de l'ion diammineargent (I) diminue.

(Le pouvoir oxydant de l'ion diammineargent (I) diminue plus vite (pente 0.12) que n'augmente le pouvoir réducteur de l'aldéhyde. Il faut réaliser le test de Tollens en milieu basique le plus faible, ce qui correspond à la limite de redissolution du précipité.)

16. Écrire l'équation de la réaction se produisant entre le rhamnose (noté RCHO) et l'ion diammineargent (I).

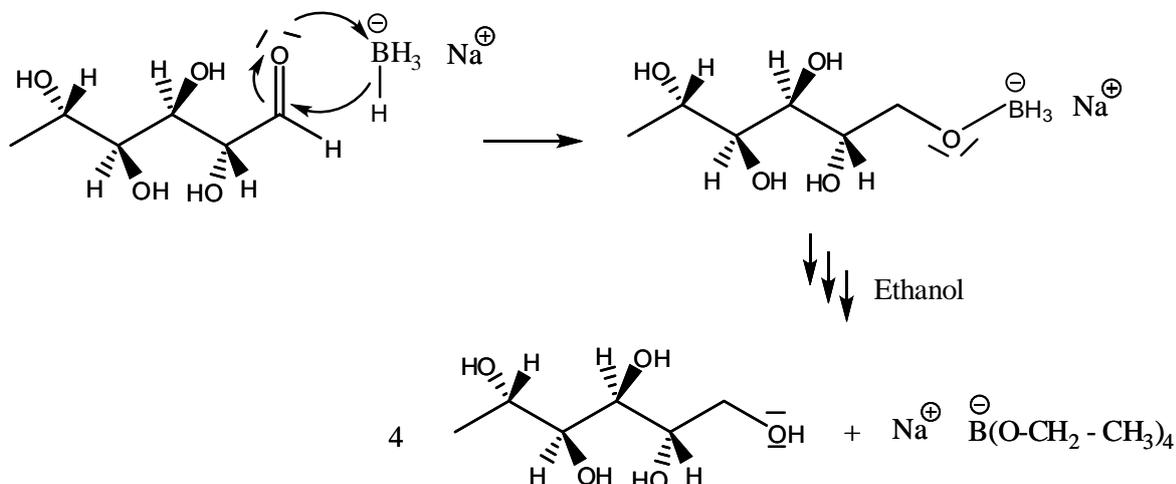


17. Argumenter à propos de la conservation du réactif de Tollens sur une longue période.

17. Le réactif de Tollens doit être fraîchement préparé avant chaque test. Lors d'un stockage prolongé du réactif, il risque de se former du nitrure d'argent ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) qui est un composé explosif.

18. Il est possible de réduire la fonction aldéhyde du L-rhamnose en la faisant réagir avec du tétrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans l'éthanol. Donner le mécanisme de cette réaction en précisant la formule du produit obtenu.

18. Le mécanisme de la réaction du L-rhamnose avec le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) :



En réalité, le L-rhamnose existe principalement sous deux formes cycliques  $\alpha$ -L-rhamnopyranose et  $\beta$ -L-rhamnopyranose représentées Figure 4 selon la représentation de Haworth.



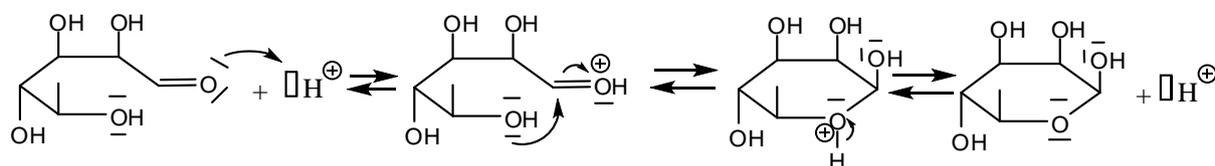
Figure 4. Formule des formes cycliques du L-rhamnose

19. Identifier les différents groupes caractéristiques présents sur l'une ou l'autre de ces formes cycliques. Préciser la nature de la transformation chimique permettant de passer de la forme ouverte à la forme cyclique du L-rhamnose.

19. Les groupes caractéristiques présents sur le rhamnopyranose sont les groupes alcool et hémiacétal. Le passage de la forme ouverte à la forme cyclique du L-rhamnose se fait par une réaction d'hémiacétalisation intramoléculaire.

20. Expliquer à l'aide d'un mécanisme réactionnel comment ces deux composés sont obtenus en solution aqueuse acide à partir de la forme ouverte du L-rhamnose.

20. Le mécanisme de la réaction d'hémiacétalisation intramoléculaire est le suivant :



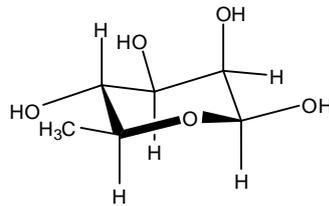
L'attaque du doublet non liant de l'atome d'oxygène peut se faire des deux côtés de la fonction C=O qui est plane. Ce qui aboutit aux deux formes cycliques.

21. Indiquer la relation stéréochimique qui lie ces deux formes cycliques. Argumenter sur la prévision de la température de fusion de ces deux composés.

21. La forme  $\alpha$ -L-rhamnopyranose possède un carbone anomérique de configuration R et le  $\beta$ -L-rhamnopyranose un carbone anomérique de configuration S. Les deux formes sont des diastéréoisomères qui auront des températures de fusion différentes.

22. Représenter le  $\beta$ -L-rhamnopyranose dans sa conformation la plus stable, en faisant figurer tous ses substituants.

22. La conformation la plus stable du  $\beta$ -L-rhamnopyranose est la forme chaise où un maximum de substituants est en position équatoriale :

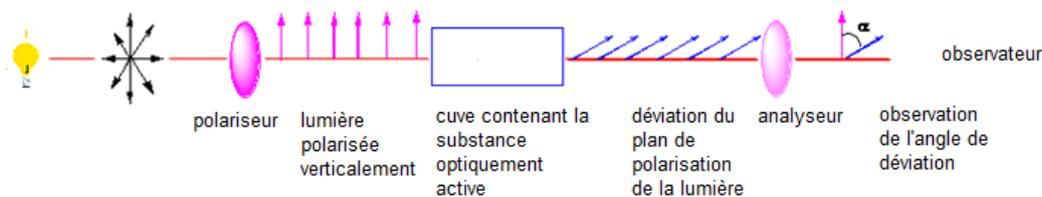


Le pouvoir rotatoire spécifique du  $\alpha$ -L-rhamnopyranose est égal à  $+7,5 \text{ } ^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

23. Donner la définition du pouvoir rotatoire, préciser comment celui-ci est mesuré (on pourra s'aider d'un schéma de principe).

23. Le pouvoir rotatoire  $\alpha$  est l'angle de déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement (après être passé à travers une substance optiquement active) par rapport à un observateur situé en face du faisceau incident. Il s'exprime en  $^\circ$ .

La mesure de  $\alpha$  est faite à l'aide du polarimètre de Laurent :



24. Connaissant le pouvoir rotatoire spécifique du  $\alpha$ -L-rhamnopyranose, préciser si l'on peut prévoir celui de  $\beta$ -L-rhamnopyranose.

24. Comme le  $\alpha$ -L-rhamnopyranose et le  $\beta$ -L-rhamnopyranose sont des diastéréoisomères, il n'est pas possible de prévoir le pouvoir rotatoire spécifique du  $\beta$ -L-rhamnopyranose.

## Seconde partie. Quelques techniques de dosage du glucose

Il existe différentes méthodes de dosage des monosaccharides. Dans cette partie, on se propose d'examiner deux techniques différentes pour doser le glucose : un dosage par iodométrie et un dosage par spectrophotométrie.

La structure du glucose est représentée Figure 5.



Figure 5. Formule des formes cycliques du glucose

## A. Dosage du glucose par iodométrie

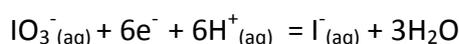
Le diiode est assez soluble dans certains solvants organiques mais il est peu soluble dans l'eau. On peut augmenter sa solubilité dans l'eau en ajoutant des ions iodure, avec lesquels le diiode forme un complexe chargé,  $I_3^-$ .

25. Tracer le diagramme potentiel pH de l'iode en se limitant aux espèces  $I^-$ ,  $I_3^-$  et  $IO_3^-$ ; expliciter la démarche suivie. On prendra, par convention aux frontières, la concentration molaire de chaque espèce égale à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

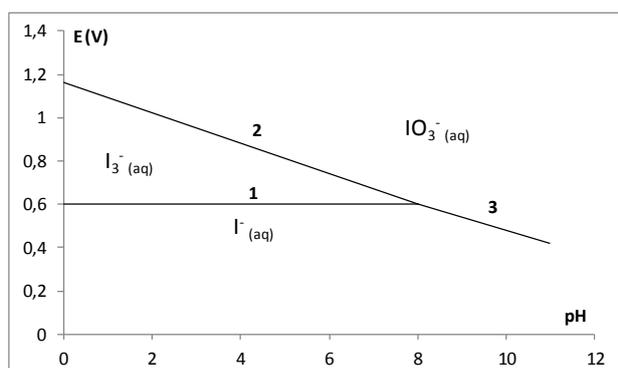
25.

Couples Demi-équation électronique	Relation de Nernst	Equation à la frontière
$I_3^- / I^-$ $I_3^-_{(aq)} + 2e^- = 3I^-_{(aq)}$	$E_1 = 0,54 + 0,030 \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$	$E_1 = 0,54 + 0,060 \log \frac{1}{C_f^2} = 0,60 \text{ V}$
$IO_3^- / I_3^-$ $3IO_3^-_{(aq)} + 16e^- + 18H^+_{(aq)} = I_3^-_{(aq)} + 9H_2O$	$E_2 = 1,17 + \frac{0,060}{16} \log \frac{[IO_3^-]^3 [H^+]^{18}}{[I_3^-]}$	$E_2 = 1,17 + \frac{0,060}{16} \log C_f^2 [H^+]^{18}$ $= 1,16 - 0,07 \text{ pH}$

Les deux courbes se coupent pour  $\text{pH}=8,3$ . A partir de ce  $\text{pH}$ , les ions triiodure se dismutent en ions iodure et iodate. Recherchons l'équation de la droite frontière associée au couple redox  $IO_3^- / I^-$  :



$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,060}{6} \log \frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]} = E_3^\circ - 0,060 \text{ pH} \quad \text{et à } \text{pH}=8,3 ; E_3 = 0,60 \text{ V d'où } E_3^\circ = 1,08 \text{ V}$$

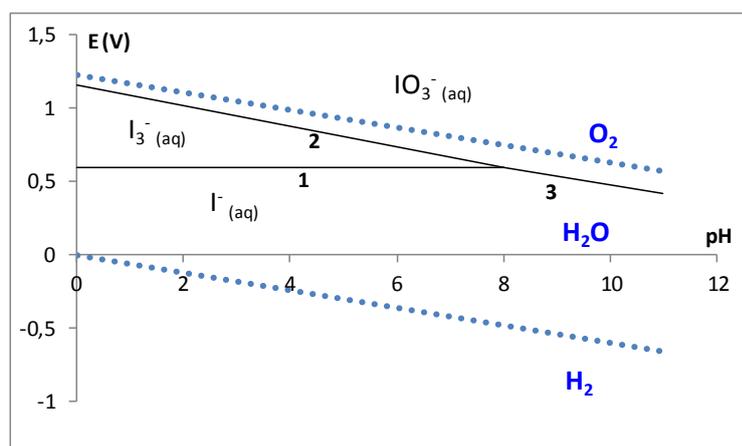


26. Discuter de la stabilité des diverses espèces de l'iode dans l'eau.

26. Il suffit pour cela de superposer à ce diagramme celui des couples de l'eau.

$O_2/H_2O$  :  $E_4 = 1,23 - 0,06pH$

$H_2O/H_2$  :  $E_5 = -0,06pH$



Toutes les espèces de l'iode ont une zone commune de prédominance avec l'eau, elles sont donc thermodynamiquement stables dans l'eau.

27. Donner la configuration électronique de l'atome d'iode en précisant les règles utilisées. À partir de la configuration électronique, justifier la place de cet élément dans le tableau périodique.

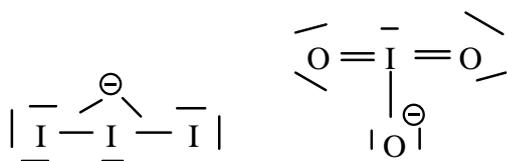
27. Le numéro atomique de l'iode est  $Z=53$ . Sa configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

Les règles utilisées sont : règle de Klechkowski, principe d'exclusion de Pauli.

L'iode appartient à la cinquième ligne, 17<sup>ème</sup> colonne (colonne des halogènes).

28. Proposer une représentation de Lewis et une géométrie pour les ions  $I_3^-$  et  $IO_3^-$ .

28. Les formules de Lewis de l'ion triiodure et de l'ion iodate sont :



D'après le modèle VSEPR de Gillespie, l'ion  $I_3^-$  est du type  $AX_2E_3$  et a une structure linéaire.

L'ion  $\text{IO}_3^-$  est du type  $\text{AX}_3\text{E}_1$  et a une structure pyramidale à base triangulaire.

*Le dosage du glucose par iodométrie en solution aqueuse est décrit dans le protocole suivant (Auerbach et al. Angewandte Chemie 1923, 36, 602) :*

- *Solution  $S_1$  : la solution  $S_1$  est une solution aqueuse de diiode de concentration  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  dans de l'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .*
- *Préparation de la solution  $S_2$  : dans une fiole jaugée de 500 mL, peser précisément une masse de glucose ( $MM = 180,16 \text{ g.mol}^{-1}$ ) de l'ordre de 0,5 g. Dissoudre dans de l'eau distillée et compléter au trait de jauge.*
- *Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 20 mL de la solution  $S_1$ , puis 20 mL d'une solution tampon  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (équimolaire,  $c_{\text{tot}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). À l'aide d'une pipette jaugée, ajouter 25 mL de  $S_2$  dans cet erlenmeyer. Agiter la solution pendant 15 min à  $70^\circ\text{C}$ . Pendant ce temps, titrer 20 mL de solution  $S_1$  par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration  $c_{\text{th}} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (résultat :  $V_{\text{éq1}} = 7,90 \text{ mL}$ ). Refroidir l'erlenmeyer dans un mélange eau-glace et ajouter une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à  $\text{pH} = 1$  ; la couleur du diiode réapparaît. Titrer le diiode dans la solution par la solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration  $c_{\text{th}}$  (résultat :  $V_{\text{éq2}} = 5,15 \text{ mL}$ ).*

**29.** *Donner la définition d'une solution tampon acido-basique. Proposer un mode opératoire pour préparer la solution tampon décrite dans le protocole.*

29. Définition solution tampon : solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution.

Préparation de la solution tampon  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :

Mélange équimolaire de ces deux espèces,

ou

Ajout d'une base forte à l'ion hydrogénocarbonate ou d'un acide fort à l'ion carbonate de manière à se trouver dans la zone  $\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}2}$ ...

**30.** *En une page maximum, interpréter le protocole de titrage en utilisant les données utiles et en faisant apparaître tous les calculs et équations de réaction nécessaires. Le choix de la verrerie utilisée sera également justifié.*

30. Interprétation du protocole de titrage :

- |   |
|---|
| ▪ <i>Solution <math>S_1</math> : La solution <math>S_1</math> est une solution aqueuse de diiode de concentration <math>0,02 \text{ mol.L}^{-1}</math> dans de l'iodure de potassium à <math>0,1 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</i> |
|---|

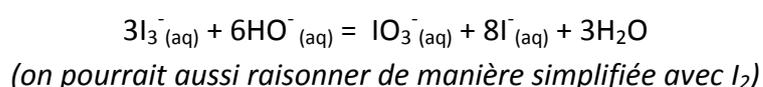
Espèce présente en solution : l'ion triiodure.

- Préparation de la solution  $S_2$  : Dans une fiole jaugée de 500 mL, peser précisément une masse de glucose ( $MM=180,16 \text{ g.mol}^{-1}$ ) de l'ordre de 0,5 g. Dissoudre dans de l'eau distillée et compléter au trait de jauge.

$n(\text{glucose}) = 2,8 \cdot 10^{-3}$  mole environ. L'objectif de ce dosage est justement de connaître avec précision la quantité de glucose présent dans les 500 mL d'eau. Il est donc nécessaire d'avoir une solution préparée avec des instruments de verrerie précis : fiole jaugée, balance.

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 20 mL de la solution  $S_1$ , puis 20 mL d'une solution tampon  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (équimolaire  $c_{\text{tot}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ )

La solution tampon fixe le pH à 10,2 (milieu basique). A ce pH, le diiode (ou les ions triiodure) introduit se dismute en ions iodate et iodure.



$$\frac{n(\text{I}_3^-)_{\text{introduit}}}{3} = n(\text{IO}_3^-)_{\text{formé}}$$

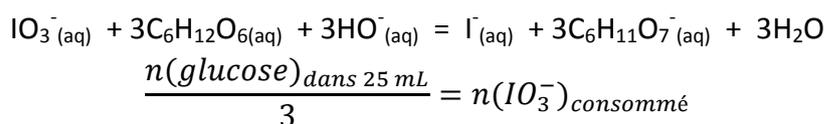
Il n'est pas nécessaire de prélever les 20 mL de solution tampon avec du matériel de précision ; une éprouvette graduée convient.

Par contre nous avons besoin de connaître avec précision la quantité de diiode introduit d'où l'utilisation d'une pipette jaugée pour le prélèvement.

A l'aide d'une pipette jaugée, ajouter 25 mL de  $S_2$  dans ce premier erlenmeyer.

On a besoin de prélever un volume précis (espèce à doser), d'où la pipette jaugée.

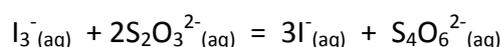
Réaction entre les ions iodate et le glucose en milieu basique :



Agiter la solution pendant 15 minutes à 70°C. Pendant ce temps, titrer 20 mL la solution  $S_1$  par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (résultat  $V_{\text{éq1}} = 7,90 \text{ mL}$ ).

Il s'agit de déterminer avec précision la concentration molaire de la solution  $S_1$  afin de ne pas fausser le dosage du glucose qui fait intervenir la quantité initiale de diiode présent.

Equation du dosage de contrôle de la concentration molaire de la solution  $S_1$  :



A l'équivalence :

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versé}}}{2} = n(\text{I}_3^-)_{\text{présent}}$$

$$\frac{[S_2O_3^{2-}]_{\text{versé}} V_{\text{équivalence}}}{2 V_{\text{échantillon}}} = [I_3^-]_{\text{présent}}$$

$$\frac{0,1 \times 7,9}{2 \times 20} = 1,98 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Refroidir l'erenmeyer dans un mélange eau-glace et ajouter une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à pH = 1, la couleur du diiode réapparaît. Titrer le diiode dans la solution par la solution aqueuse de thiosulfate de sodium de même concentration molaire que précédemment (résultat V<sub>éq2</sub> = 5,15 mL).

L'ajout d'acide conduit à la médiامتutation des ions iodate restant et des ions iodure en ions triiodure :

$$IO_3^- (aq) + 8I^- (aq) + 6H^+ (aq) = 3I_3^- (aq) + 3H_2O$$

$$\frac{n(I_3^-)_{\text{restant}}}{3} = n(IO_3^-)_{\text{restant}}$$

$$\frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}}}{2} = n(I_3^-)_{\text{restant}}$$

$$\frac{[S_2O_3^{2-}]_{\text{versé}} V_{\text{équivalence}}}{2 V_{\text{échantillon}}} = n(I_3^-)_{\text{restant}}$$

$$n(I_3^-)_{\text{restant}} = \frac{0,1 \times 5,15 \times 10^{-3}}{2} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

or

$$n(\text{glucose})_{\text{dans 25 mL}} = 3 n(IO_3^-)_{\text{consommé}}$$

$$n(IO_3^-)_{\text{consommé}} = n(IO_3^-)_{\text{formé}} - n(IO_3^-)_{\text{restant}}$$

$$n(IO_3^-)_{\text{consommé}} = \frac{1}{3} \{ n(I_3^-)_{\text{introduit}} - n(I_3^-)_{\text{restant}} \}$$

$$n(IO_3^-)_{\text{consommé}} = \frac{1}{3} [S_2O_3^{2-}]_{\text{versé}} \left\{ \frac{1}{2} (V_{\text{équivalence}} - V'_{\text{équivalence}}) \right\}$$

d'où

$$n(\text{glucose})_{\text{dans 25 mL}} = [S_2O_3^{2-}]_{\text{versé}} \left\{ \frac{1}{2} (V_{\text{équivalence}} - V'_{\text{équivalence}}) \right\}$$

Application numérique :

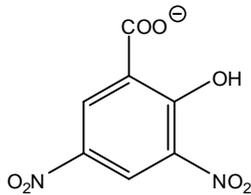
$$n(\text{glucose})_{\text{dans 25 mL}} = 0,1 \times \left\{ \frac{1}{2} \times (7,90 - 5,15) \times 10^{-3} \right\} = 1,38 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

Soit dans les 500 mL une quantité de glucose égale à 2,750x10<sup>-3</sup> mole. Ce qui correspond à une masse de 495 mg.

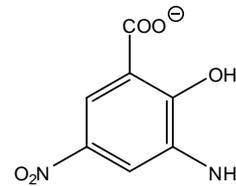
## B. Dosage du glucose par spectrophotométrie

On se propose de réaliser une étude simplifiée du dosage spectrophotométrie du glucose mettant en œuvre l'acide 3,5-dinitrosalicylique (ADNS).

La réaction impliquée dans ce dosage est la réduction en milieu basique de l'acide 3,5-dinitrosalicylique (ADNS), sous sa forme de couleur jaune, par le glucose, en milieu basique. Le composé réduit, l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique, sous sa forme de couleur rouge orangé, absorbe fortement dans le domaine du visible. Les formules de ces formes sont données Figure 6.



ADNS (forme de couleur jaune)



Acide 3-amino-5-nitrosalicylique (forme de couleur rouge orangé)

Figure 6. Formule de l'ADNS et de l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique

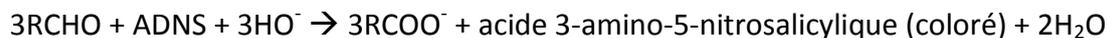
**31.** Indiquer sous quelle forme se retrouve le glucose lors de sa réaction avec l'ADNS.

31. En milieu basique, d'après le diagramme E-pH du glucose, celui-ci est sous la forme :

« RCHO ».

**32.** Compte tenu des informations fournies, rédiger, en une page maximum, les différentes étapes à mettre en œuvre pour réaliser un dosage spectrophotométrique du glucose.

32. Ecrivons la réaction entre le glucose et l'acide 3,5-dinitrosalicylique :



On prépare une solution mère,  $S_{\text{ADNS}}$ , de concentration molaire connue en ADNS.

On prépare une solution,  $S_{\text{glucose}}$ , de concentration molaire connue en glucose.

Le solvant dans ces deux solutions est l'eau distillée.

L'espèce qui absorbe fortement est l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique.

On prépare une gamme étalon de solutions avec 3 à 5 solutions filles de même volume total et contenant des quantités de matières différentes mais connues en glucose et une même quantité de matière (connue et en excès par rapport à la quantité de glucose des 3 à 5 solutions filles) en ADNS, soit un même volume ajouté dans chacune des solutions filles.

Ici on fait l'hypothèse que l'ADNS n'absorbe pas et qu'il ne perturbera pas la mesure de l'absorbance donc il peut se trouver en excès... (dans la réalité ce n'est pas le cas...) ou on fait un blanc avec la solution aqueuse d'ADNS.

On trace le spectre UV-visible pour l'une des solutions filles de manière à repérer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (ou on repère le maximum d'absorption

pour une solution aqueuse d'acide 3-amino-5-nitrosalicylique pur). Puis on se place à cette longueur d'onde et on mesure l'absorbance pour chacune des solutions filles. On trace la courbe de l'absorbance à cette longueur d'onde en fonction de la concentration molaire en glucose présent dans chacune des solutions filles (attention aux coefficients stœchiométriques. On devrait obtenir une droite (qui ne passe pas forcément par zéro...) qui servira de courbe d'étalonnage.

Pour réaliser le dosage d'une solution de glucose de concentration inconnue, il suffit de réaliser une solution aqueuse de cette solution avec du matériel de précision et de mesurer l'absorbance à la longueur d'onde évoquée précédemment. Grâce à la courbe d'étalonnage on en déduit la quantité de glucose présent dans l'échantillon.

Il faut cependant veiller à ce que la dilution réalisée pour la solution à analyser soit telle que l'absorbance mesurée soit dans l'intervalle des absorbances mesurées avec les solutions filles permettant la réalisation de la courbe d'étalonnage... Sinon il faut faire une nouvelle dilution !

*33. Indiquer si l'on peut utiliser l'une ou l'autre de ces méthodes pour doser le rhamnose.*

33. Dans les deux types de dosages étudiés, le sucre doit posséder un caractère réducteur, c'est bien le cas du rhamnose. Donc celui-ci doit pouvoir être dosé par les méthodes précédemment étudiées.

## **Troisième partie. Etude de polysaccharides : Les pectines**

*Les pectines sont des polysaccharides complexes dont la structure chimique dépend de leur origine. Elles sont constituées de deux fragments principaux :*

- *L'homogalacturonane composé de l'enchaînement  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  d'acides D-galacturonique pouvant être partiellement méthylé.*
- *Le rhamnogalacturonane formé de l'enchaînement  $\alpha(1 \rightarrow 2)$  de L-rhamnopyranose sur lequel des unités D-galactopyranose et D-arabinopyranose peuvent être greffées.*

### **A. Dosage du fragment homogalacturonane**

*La formule du fragment homogalacturonane d'une pectine est donné Figure 7. Ce polysaccharide porte des fonctions acide carboxylique. Son comportement en solution dans l'eau va donc être sensible au pH de celle-ci. Il est important de quantifier la densité de*

charge de ce biopolymère, ce qui permet d'évaluer le nombre de groupes chargés le long de la chaîne macromoléculaire.

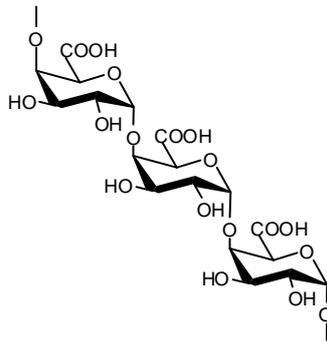


Figure 7. Formule du fragment homogalacturonane d'une pectine

Le dosage étudié s'effectue selon le protocole suivant (Farris et al. *Journal of Chemical Education* 2012, 89, 121-124) :

- L'échantillon de pectine (0,2 g) est mis en solution dans l'eau (199,8 g) à 80 °C et laissé sous agitation pendant 15 min. Puis la solution aqueuse est refroidie à 25 °C. Dans cette solution aqueuse, on ajoute un volume de 15 mL d'acide chlorhydrique (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).
- Le dosage de la solution aqueuse de pectine est réalisé par ajout à l'aide d'une burette automatique d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). Au départ, 0,5 mL sont ajoutés à une vitesse de 0,4 μL.s<sup>-1</sup>. Au voisinage de l'équivalence, 0,1 mL sont ajoutés à la vitesse de 0,15 μL.s<sup>-1</sup>. Au-delà de l'équivalence, 0,5 mL sont ajoutés à une vitesse de 0,4 μL.s<sup>-1</sup>. Après chaque ajout de la solution aqueuse titrante, la conductivité ( $\chi$ ) et le pH de la solution aqueuse sont mesurés simultanément. Les courbes de titrage sont représentées Figure 8.

**34.** Expliquer à quoi sert l'ajout d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse de pectine avant de faire le dosage.

34. Quand on met en solution l'échantillon de pectine, l'eau ayant un pH de 6-7, certaines fonctions acide carboxylique s'ionisent. L'ajout d'acide chlorhydrique à la solution de pectine sert à transformer tous les groupes carboxylate en fonctions -COOH.

**35.** Définir ce qu'est la conductivité d'une solution aqueuse.

35. La conductivité d'une solution aqueuse est due aux électrolytes qu'elle contient. Elle dépend de la nature chimique, la mobilité et la concentration des ions.

La conductivité  $\chi$  (S.m<sup>-1</sup>) d'une solution s'exprime par :

$$\chi = \sum_i c_i z_i \mu_i F$$

Où pour chaque ion  $i$  :  $c_i$  est la concentration molaire (mol.m<sup>-3</sup>),  $z_i$  le nombre de charge et  $\mu_i$  la mobilité (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.V<sup>-1</sup>).  $F$  est la constante de Faraday.

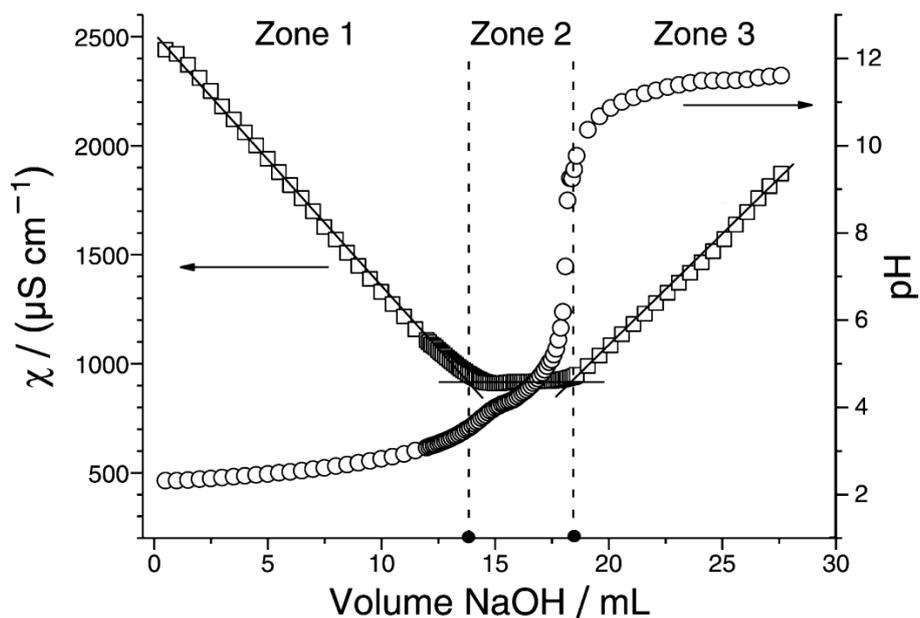


Figure 8. Courbes de titrage de l'homogalacturonane réalisé par pH-métrie (O) et conductimétrie ( $\square$ ). On précise que la zone 2 correspond à  $14,0 \text{ mL} < V_{\text{NaOH}} < 17,9 \text{ mL}$

**36.** Pour la zone 1 Figure 8 : commenter l'allure de la courbe de titrage pH-métrique obtenue ; écrire l'équation de la réaction de titrage mise en jeu et expliquer la diminution observée pour la conductivité.

36. zone 1 Figure 8 : la courbe pH-métrique correspond à la neutralisation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajoutés en excès avant le titrage :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$  . Le pH augmente progressivement quand la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue.

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont progressivement remplacés par les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Or les ions  $\text{Na}^+$  ont une conductivité ionique molaire limite environ 7 fois plus faible que celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la conductivité de la solution diminue.

**37.** Pour la zone 2 Figure 8 : décrire les phénomènes mis en jeu ; donner l'équation de la réaction de titrage.

37. zone 2 : la neutralisation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est finie quand le 1<sup>er</sup> volume équivalent de NaOH est atteint. Ce sont les groupes acide carboxylique qui sont dosés par la soude jusqu'au 2<sup>ème</sup> volume équivalent :  $\text{RCOOH} + \text{HO}^- = \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$  . Il n'y a pas de variation de la conductivité de la solution car les ions en solution  $\text{RCOO}^-$  ont une faible mobilité.

**38.** Pour la zone 3 Figure 8 : expliquer l'allure des courbes pH-métrique et conductimétrique obtenues.

38. zone 3 : cette zone se situe après le 2<sup>ème</sup> volume équivalent, le titrage des fonctions –COOH est terminé. La soude (NaOH) est ajoutée en excès. La valeur du pH est déterminée par la concentration de ces ions HO<sup>-</sup> ajoutés en excès. La solution contient donc, en plus de RCOO<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, les ions HO<sup>-</sup> qui ont une conductivité ionique molaire limite environ 3 à 5 fois plus grande que celle des autres ions, la conductivité de la solution augmente.

**39.** Déterminer la proportion de charge anionique (exprimée en mole par gramme) de cet échantillon de pectine.

39. Déterminer la proportion de charge de l'échantillon revient à déterminer le nombre de moles de fonctions –COOH. D'après le graphe, on relève les valeurs des volumes équivalents  $V_{e1} = 14$  mL et  $V_{e2} = 17,9$  mL, soit  $\Delta V_e = V_{e2} - V_{e1} = 3,9$  mL qui correspond au volume de soude ayant réagi avec les fonctions –COOH. On trouve  $n_{\text{COOH}} = 3,9 \cdot 10^{-4}$  mole pour 0,2 g d'échantillon, soit une densité de charge de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.g<sup>-1</sup>.

**40.** Expliquer pourquoi cet échantillon de pectine est soluble dans l'eau et pourquoi il peut former des gels.

40. Cet échantillon de pectine est soluble dans l'eau car il possède de nombreuses fonctions –OH qui peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau. Ces molécules d'eau peuvent aussi servir de ponts entre les chaînes macromoléculaires pour former un réseau tridimensionnel et par conséquent un gel. Il est également possible que les liaisons hydrogène s'établissent directement entre les –OH des chaînes, ce qui conduit également à la formation d'un gel.

## **B. Synthèse d'un fragment rhamnogalacturonane**

*On se propose de réaliser la synthèse d'un fragment du rhamnogalacturonane à partir du méthoxy  $\alpha$ -L-rhamnopyranose (Nemati et al. Carbohydrate Research 2008, 343, 1730-1742). Cette synthèse est décrite Figures 9 et 10.*

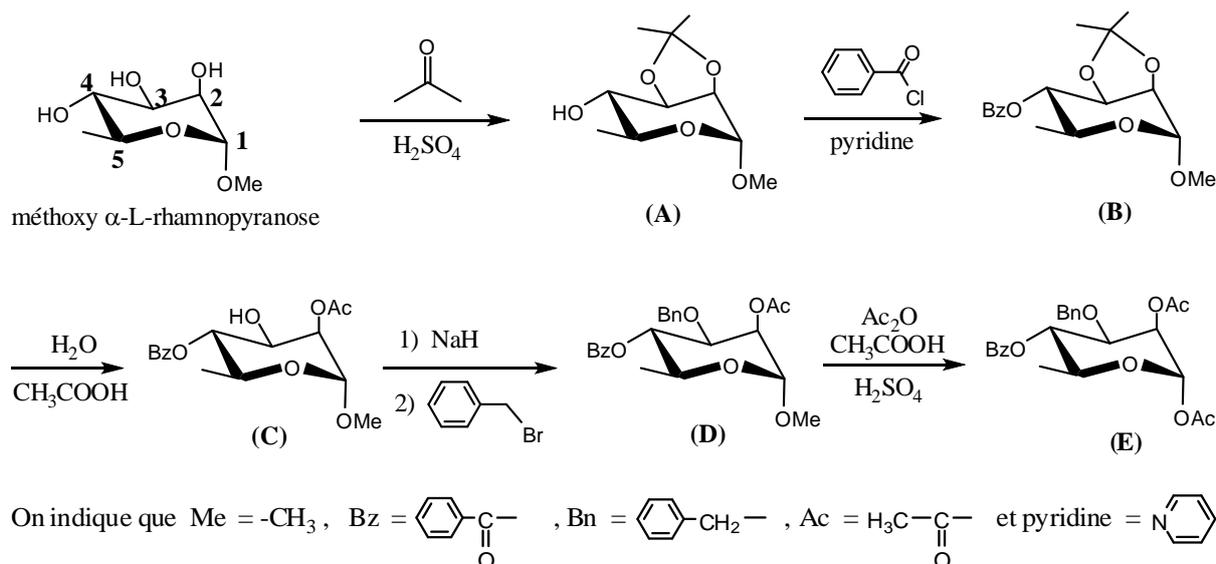
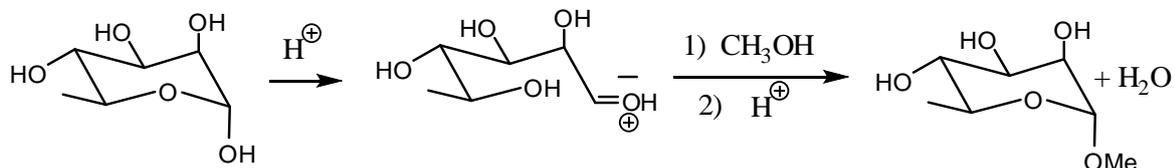


Figure 9. Schéma de synthèse d'un dérivé du méthoxy  $\alpha$ -L-rhamnopyranose.

41. Le méthoxy  $\alpha$ -L-rhamnopyranose est synthétisé à partir du  $\alpha$ -L-rhamnopyranose. Proposer une suite de réactions pour y parvenir. Préciser ce que l'on peut dire de la stéréochimie du produit ainsi obtenu.

41. Ouverture du cycle, hémiacétalisation avec le méthanol et acétalisation avec OH de l'atome de carbone n°5 :



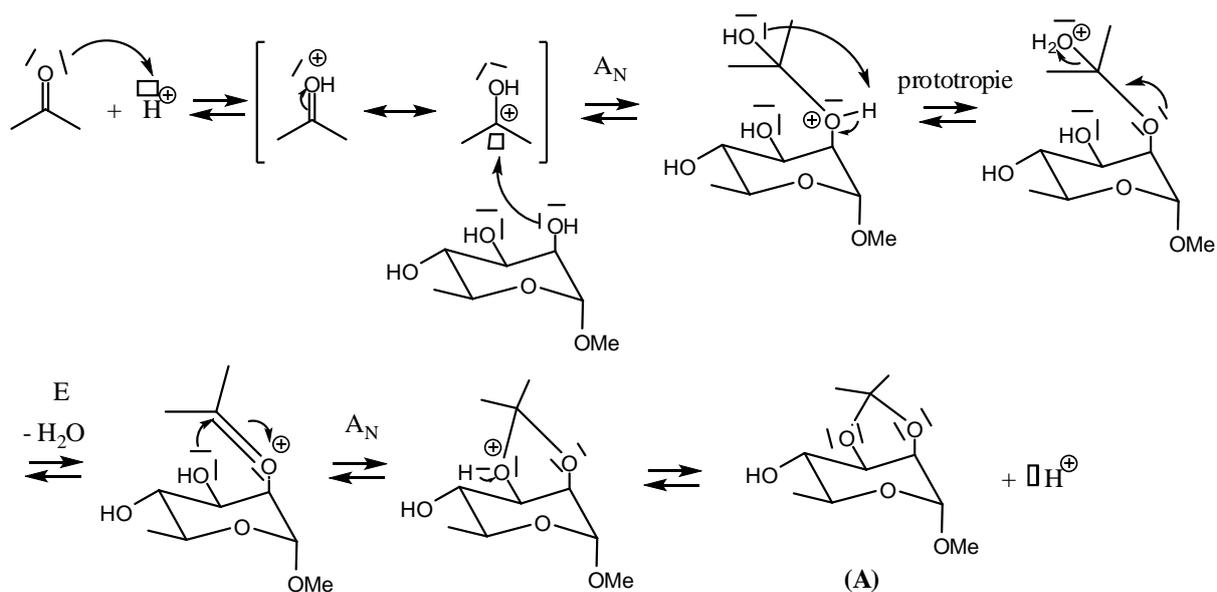
Ces réactions n'étant pas stéréosélectives, un mélange 50/50 des 2 diastéréoisomères  $\alpha$  et  $\beta$  est obtenu.

42. Indiquer le rôle de l'acide sulfurique pour obtenir le composé (A).

42. L'acide sulfurique a un rôle de catalyseur.

43. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation conduisant au composé (A). Expliquer pourquoi la transformation s'effectue sur les groupes hydroxyle portés par les atomes de carbone 2 et 3 plutôt qu'avec ceux portés par les atomes de carbone 3 et 4.

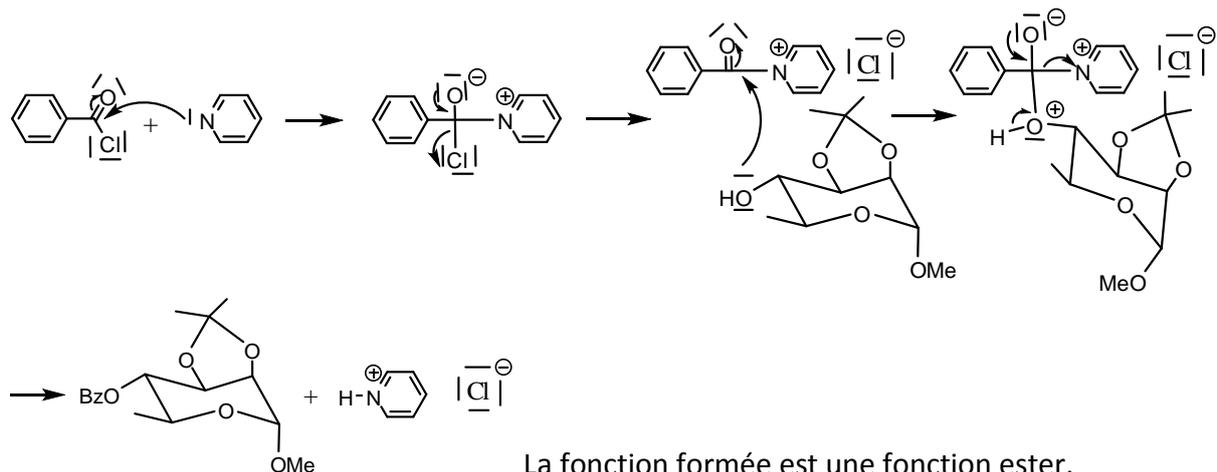
43. Mécanisme de la réaction d'acétalisation :



Ce sont les fonctions alcool portées par les atomes de carbone 2 et 3 qui réagissent car elles sont du même côté du plan moyen du cycle.

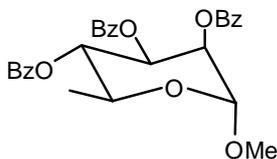
44. Expliquer le rôle de la pyridine lors de la transformation conduisant au composé (B). Donner le mécanisme réactionnel. Indiquer le nom de la fonction formée.

44. La pyridine a un double rôle, elle va capter le proton libéré lors de la réaction et va intervenir comme catalyseur nucléophile.



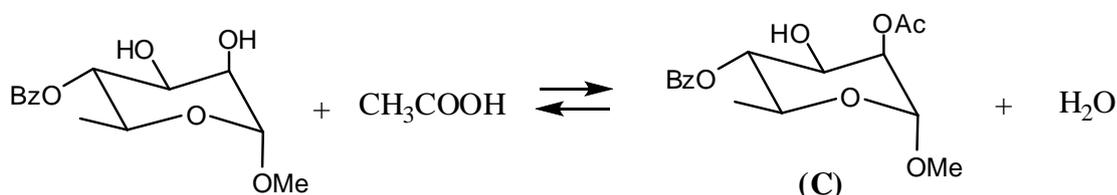
45. Justifier l'intérêt de la réaction conduisant au composé (A). Donner la formule du produit obtenu si on avait fait réagir directement le chlorure de benzoyle, en présence de pyridine, sur le méthoxy  $\alpha$ -L-rhamnopyranose.

45. Lors de la formation du produit (A), les 2 fonctions alcools ont été protégées pour qu'elles ne réagissent pas avec BzCl, sinon il y aurait eu estérification de toutes les fonctions alcool :



46. Lors du passage de (B) à (C), il se produit deux réactions successives. Donner la formule du produit intermédiaire et écrire l'équation ajustée de la seconde réaction. Préciser à quelle condition cette seconde réaction est possible.

46. La première réaction correspond à la réaction d'hydrolyse de l'acétal. Puis la réaction d'estérification se produit :

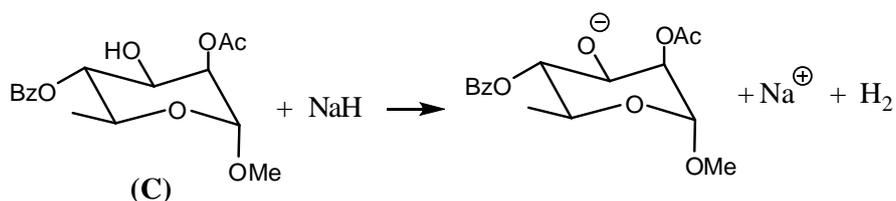


produit intermédiaire

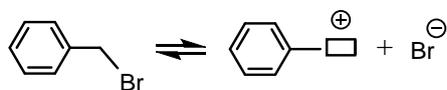
Cette réaction nécessite une catalyse acide qui peut être réalisée ici par l'acide acétique.

47. (D) est préparé en deux étapes à partir de (C). Écrire l'équation ajustée de la première étape. Pour la seconde étape, donner le nom de la réaction qui se produit. Proposer un mécanisme réactionnel et justifier la formation d'un éventuel intermédiaire réactionnel.

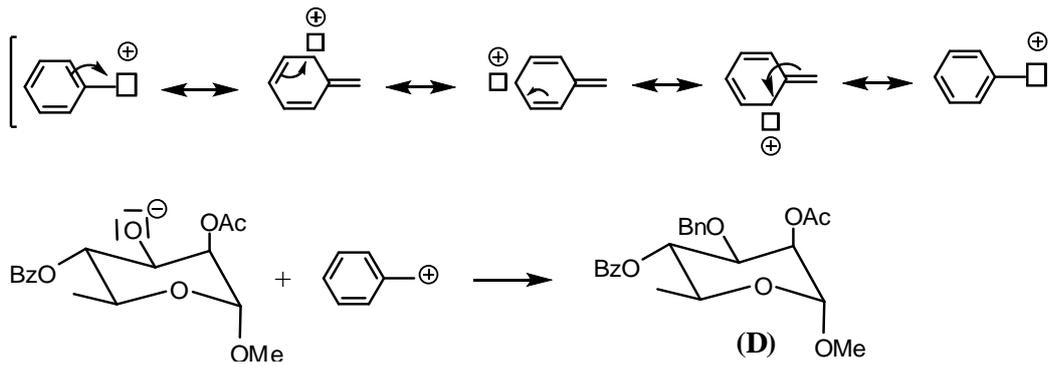
47 La première étape correspond à la formation de l'alcoolate :



La seconde étape correspond à une réaction de substitution nucléophile qui peut être monomoléculaire ou bimoléculaire (il y a sûrement coexistence des deux mécanismes). Dans le cas du mécanisme  $S_N1$  :

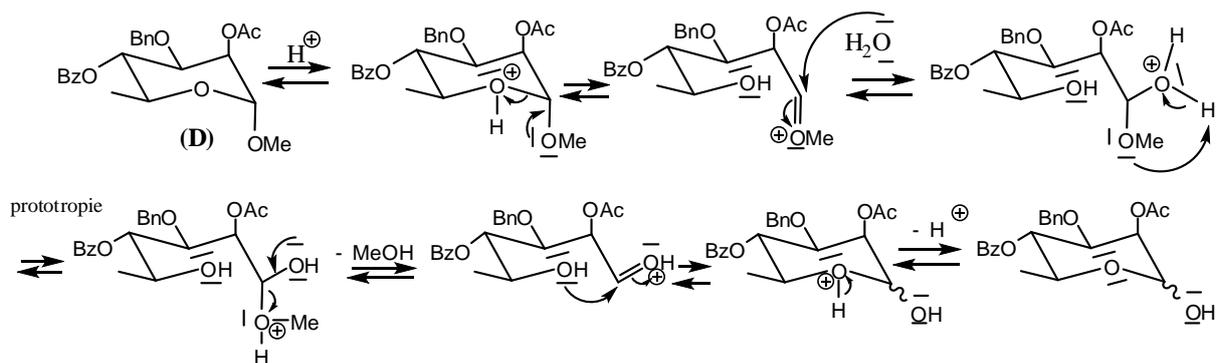


Il y a formation d'un carbocation qui est stabilisé par délocalisation de la charge + sur le cycle aromatique :



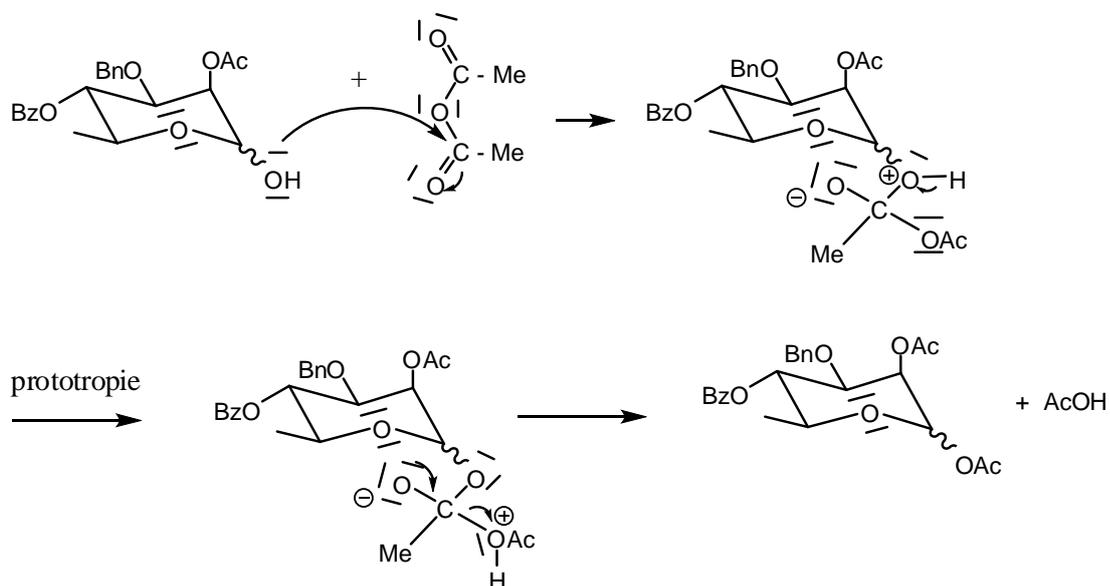
48. Pour expliquer la formation du produit (E) à partir de (D), on suppose que, dans une première étape, (D) réagit avec de l'eau en présence d'une très faible quantité d'acide sulfurique. On ajoute de l'anhydride acétique ( $Ac_2O$ ) dans une seconde étape. Donner les mécanismes réactionnels correspondant à chacune de ces étapes.

48. Première étape :



Le produit est obtenu en mélange 50/50 des formes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Seconde étape :



49. En plus de (E), un composé isomère (E') est obtenu. Proposer une structure pour le composé (E'). Proposer une méthode de purification pour isoler (E).

49. (E') est la forme  $\beta$ . Pour n'obtenir que (E), la forme  $\alpha$ , il est nécessaire de purifier le produit par chromatographie préparative par exemple.

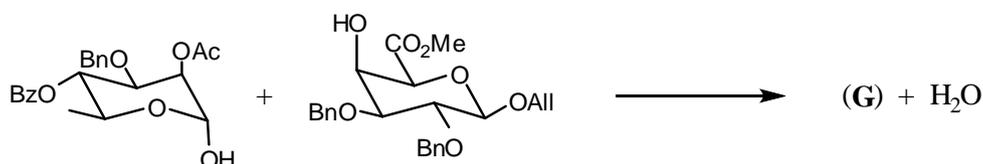
50. Expliquer pourquoi, dans le protocole expérimental, on utilise de l'acide acétique à la place de l'eau.

50. L'eau risquerait de transformer l'anhydride acétique en acide acétique.

Une suite de réactions à partir de (E) permet de former, en utilisant des réactifs très spécifiques, des di, tétra et hexasaccharides (Figure 10). La réaction peut se poursuivre pour former un polysaccharide.

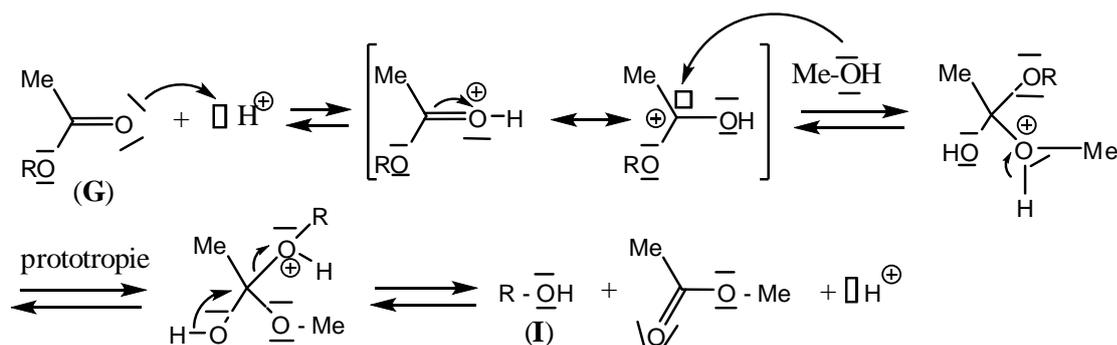
51. Proposer une suite de transformations permettant d'obtenir le disaccharide (G) à partir des composés (E) et (F) (les mécanismes ne sont pas demandés dans cette question).

51. Sur le produit (E), il faut faire l'hydrolyse de la fonction ester (-OAc) dans des conditions douces pour ne pas hydrolyser les autres fonctions esters. Puis on fait la réaction de déshydratation entre les 2 fonctions alcools :



52. Proposer des conditions expérimentales ainsi qu'un mécanisme réactionnel pour obtenir le composé (I).

52. Mécanisme de la réaction de transformation -OAc à -OH pour obtenir le composé (I):



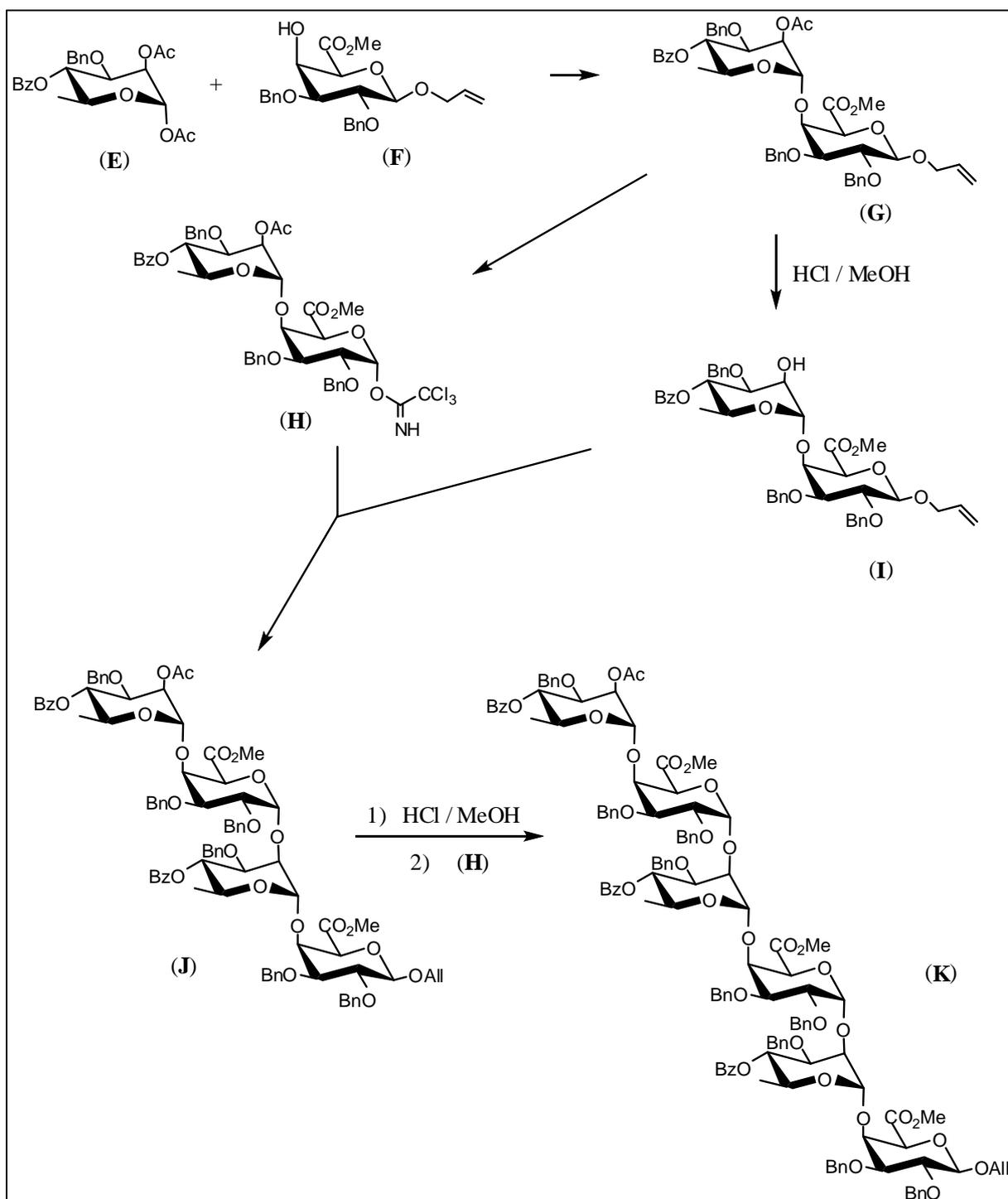


Figure 10. Schéma de synthèse d'un fragment du rhamnogalacturonane (où All = -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)

Afin d'obtenir le fragment de rhamnogalacturonane, il est nécessaire de transformer les groupes -OBz, -OBn, -OAc et -OAll du composé **(K)** en groupe hydroxyle. La transformation du groupe -OAc a déjà été décrite Figure 10.

**53.** Pour transformer le groupe -OBz en groupe hydroxyle, on le fait réagir avec une solution de méthanolate de sodium (NaOCH<sub>3</sub>) dans le méthanol. Donner le nom de cette transformation.

53 Il s'agit d'une réaction de transestérification.

## Quatrième partie. Etude d'un glycopolymère

Un glycopolymère est un polymère synthétique portant des greffons saccharide. Nous allons nous intéresser au monomère 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-6-O-(2-vinyloxyethyl)- $\alpha$ -D-galactopyranose (noté GVE, Figure 11) qui peut être polymérisé selon un mécanisme de polymérisation cationique « vivante » (D'Agosto et al. *Macromolecules* 2002, 35, 7911-7918).

On considèrera que la polymérisation cationique présente de nombreuses similitudes avec la polymérisation anionique.

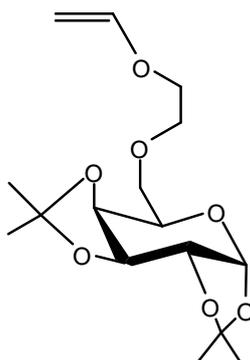


Figure 11. Formule du monomère 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-6-O-(2-vinyloxyethyl)- $\alpha$ -D-galactopyranose (noté GVE)

54. Expliquer pourquoi le monomère GVE peut être polymérisé par voie cationique.

54. Le monomère GVE possède un groupe électrodonneur au voisinage de la double liaison C=C qui va permettre de stabiliser le carbocation formé.

55. Donner la signification du terme polymère « vivant ».

55. Un polymère est dit « vivant » si lorsque tout le monomère a été consommé au cours de la réaction de propagation, l'ajout d'une nouvelle charge de monomère a pour résultat une poursuite de la réaction de propagation.

La polymérisation du monomère GVE s'effectue dans un réacteur fermé selon le protocole donné ci-dessous.

- Préparation des réactifs : le monomère GVE est séché deux fois sur hydrure de calcium ( $\text{CaH}_2$ ). Chaque solvant utilisé est anhydre. Le 1,1-diéthoxyéthane est séché sur  $\text{CaH}_2$  puis distillé sous pression réduite.
- Synthèse du polymère : Chaque réactif est ajouté dans le réacteur fermé maintenu sous diazote sec dans une boîte à gant. Une solution de 1,1-diéthoxyéthane (0,30 mmol) dans le toluène (méthylbenzène) est refroidie à  $-20^\circ\text{C}$ . 1,2 équivalent (0,36 mmol) d'une solution d'iodotriméthylsilane (TMSiI) dans le toluène est ajouté. La solution est agitée pendant 30

min. On ajoute une solution de monomère GVE (3,50 mmol) dans le toluène et 0,2 équivalent (0,06 mmol) de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) (en solution dans un mélange diéthyléther/toluène). Le volume total correspond à 10 mL. Le milieu réactionnel est laissé à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  sous diazote et sous agitation pendant 47 min. A la fin de la réaction de polymérisation, une solution aqueuse de potasse (KOH) est ajoutée. Puis de l'acide acétique est ajouté au milieu réactionnel qui est laissé sous agitation pendant une heure. La phase organique est extraite avec du dichlorométhane, lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium puis avec de l'eau. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre, celle-ci est concentrée et le polymère est séché sous vide jusqu'à obtenir une masse constante. Le rendement de la réaction est de 94 % et la caractérisation du polymère obtenu a permis de mesurer une masse molaire moyenne en nombre de  $3,9 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## A. Analyse des conditions opératoires

56. Pourquoi est-il nécessaire de travailler dans des conditions anhydres lors de la polymérisation par voie cationique ? Si ces conditions n'étaient pas remplies, indiquer quelle en serait la conséquence sur la masse molaire du polymère obtenu. Écrire l'équation de la réaction pouvant se produire entre  $\text{CaH}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

56. Pour obtenir un polymère « vivant » par voie cationique, il faut travailler dans un milieu ne contenant pas de nucléophile afin qu'il ne se produise pas de réaction de terminaison ou transfert.

C'est pourquoi dans le protocole il est nécessaire de sécher le monomère et d'utiliser des solvants anhydres. Sinon la masse molaire du polymère obtenu est plus faible que celle attendue.

La réaction à considérer est :  $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$

57. Préciser l'intérêt d'effectuer la distillation du 1,1-diéthoxyéthane sous pression réduite.

57. On réalise une distillation sous pression réduite car la température d'ébullition du 1,1-diéthoxyéthane est élevée. Sous pression réduite cette température va diminuer et cela évitera de chauffer à une température trop élevée.

58. Expliquer à quoi servent respectivement l'ajout d'acide acétique et l'ajout de thiosulfate de sodium à la fin de la réaction de polymérisation.

58. L'ajout d'acide acétique permet de neutraliser l'excès de potasse. Le  $\text{I}^-$  libéré de  $\text{ZnCl}_2$  peut produire du  $\text{I}_2$  qui est réduit lors de l'ajout du thiosulfate de sodium.

## B. Etude de la réaction de polymérisation

L'amorceur est préparé in situ selon la réaction dont l'équation est donnée Figure 12.

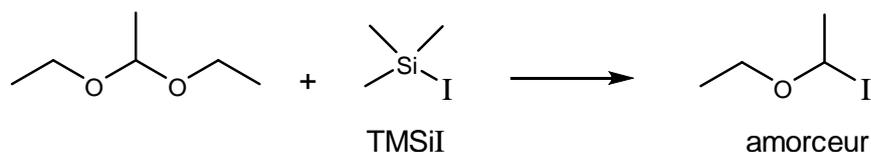


Figure 12. Schéma de synthèse de l'amorceur

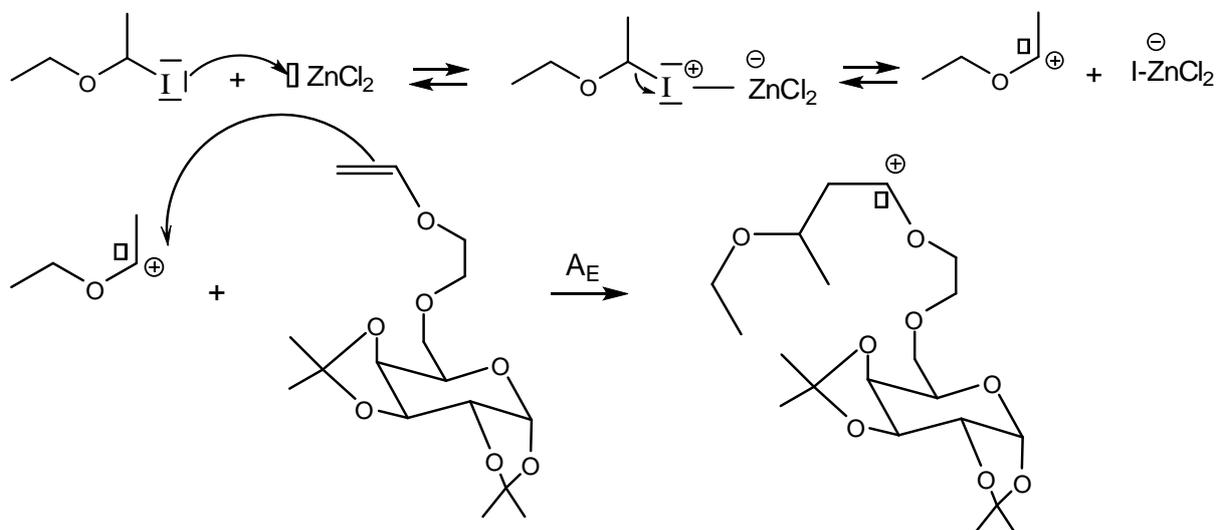
59. Indiquer le type de réaction qui permet de former l'amorceur.

59. Il s'agit aussi d'une réaction de substitution nucléophile.

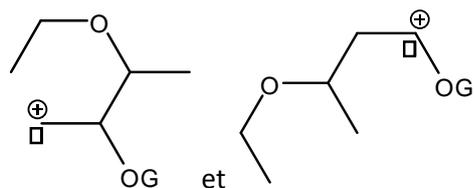
On utilisera la notation  pour le monomère dans la suite de la partie B.

60. Ecrire la réaction d'amorçage en précisant le rôle joué par le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). Proposer une explication sur la régiosélectivité de la réaction.

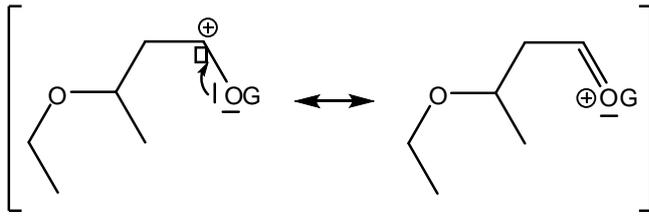
60.  $\text{ZnCl}_2$  est un acide de Lewis qui joue le rôle de catalyseur. La réaction d'amorçage s'écrit :



Il est possible de former deux carbocations (primaire et secondaire) :

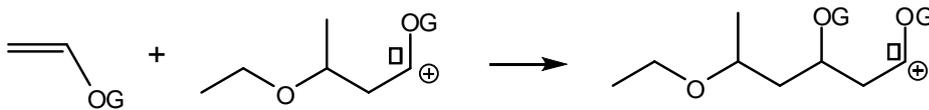


Mais ce sera le carbocation secondaire qui sera formé car il est stabilisé par effet mésomère (+M) :

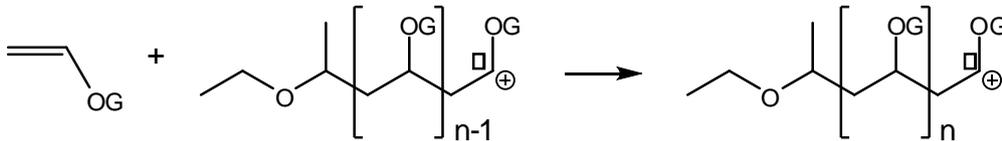


61. Ecrire l'équation de réaction de la première étape de la réaction de propagation ainsi que d'une étape de propagation générale.

61. L'équation de réaction de la première étape de la réaction de propagation s'écrit :



L'équation de réaction d'une étape de propagation générale est :



62. A l'aide des questions précédentes, établir la loi de vitesse de la réaction de polymérisation, sachant que cette vitesse est définie comme étant égale à la vitesse de disparition du monomère. On supposera un amorçage instantané et quantitatif et une réactivité des centres actifs indépendante de la longueur des chaînes macromoléculaires.

62. Par définition, la vitesse de polymérisation est égale à la vitesse de disparition du monomère :  $v = - \frac{d[M]}{dt}$

Comme l'amorçage est instantané, on peut considérer :

- à  $t = 0$  :  $v_a(0) \rightarrow \infty$  et  $v_p(0) = 0$
- pour  $t > 0$  :  $v_a(t > 0) \ll v_p(t > 0)$

La concentration en amorceur  $[A]$  est très faible dès que  $t > 0$ . Il est possible de négliger la vitesse d'amorçage  $v_a(t > 0)$  par rapport à la vitesse de propagation  $v_p(t > 0)$ .

Comme la réactivité des centres actifs est indépendante de la longueur des chaînes macromoléculaires, on considère que toutes les étapes de propagation ont la même constante de vitesse  $k_p$ .

Soit  $[M]$  la concentration en monomère,  $[M_i^+]$  la concentration en centres actifs et  $[A]_0$  la concentration initiale en amorceur, il est possible d'écrire :

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = v_a(t > 0) + \sum_{i=1}^n k_p [M] [M_i^+] \approx k_p [M] \sum_{i=1}^n [M_i^+]$$

L'amorçage étant quantitatif,  $\sum_{i=1}^n [M_i^+] \approx [A]_0$

D'où  $v = k_p [M] [A]_0$

Pour faire le suivi cinétique de la réaction de polymérisation, un mélange identique à l'expérience précédente est préparé et des prélèvements de ce mélange sont effectués régulièrement. L'étude de la cinétique de la réaction de propagation a permis de tracer la courbe donnée Figure 13.

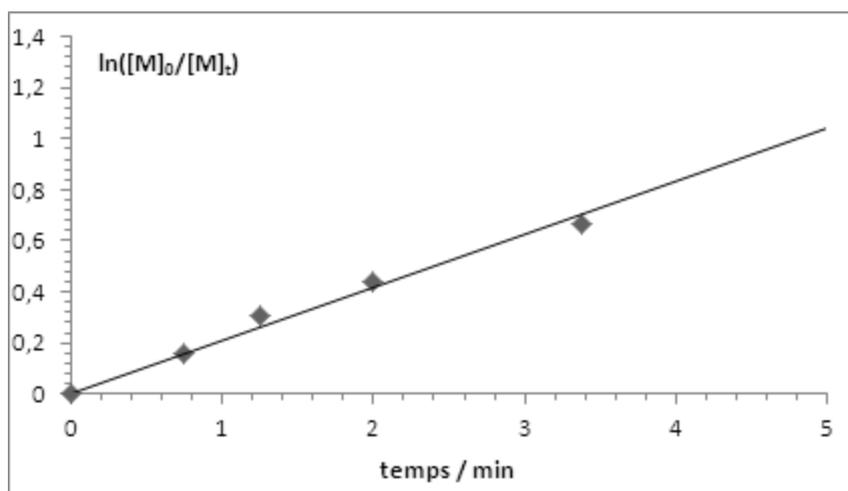


Figure 13. Suivi cinétique de la réaction de polymérisation du monomère GVE

63.  $[M]$  est la concentration en monomère à l'instant  $t$ , et  $[M]_0$  la concentration initiale en monomère. La loi de vitesse proposée à la question 62 est-elle valide expérimentalement ? Donner la valeur de l'ordre partiel par rapport au monomère. Calculer la constante de vitesse de propagation.

63. On peut réécrire la relation précédente  $v = k_p [M] [A]_0 = k [M]$

avec  $k_p [A]_0 = k$  ( $k$  étant la constante de vitesse apparente).

En intégrant l'équation différentielle  $-\frac{d[M]}{dt} = k [M]$ , on trouve :  $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k t$

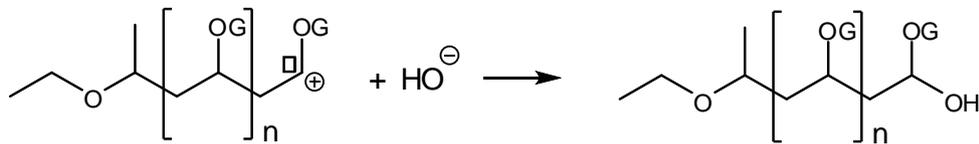
Comme la courbe représentée sur la figure 13 est bien une droite, on en déduit que la cinétique est d'ordre 1 par rapport au monomère.

La pente de la courbe de la figure 13 permet de calculer  $k = 0,19 \text{ min}^{-1}$  ou  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

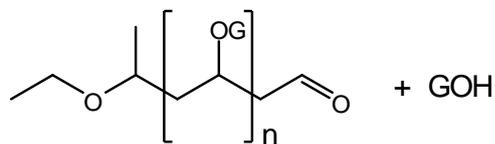
D'après le protocole, on a ajouté 0,30 mmol de 1,1-diéthoxyéthane (qui permet de former l'amorceur) et le volume total est de 10 mL, la concentration initiale en amorceur est donc de  $[A]_0 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  donc  $k_p = 0,11 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

64. La solution aqueuse de potasse est utilisée comme agent de terminaison. On constate, lorsqu'on analyse le polymère obtenu, qu'il porte une fonction aldéhyde à son extrémité. Proposer une explication.

64. Lors de l'ajout de la solution aqueuse de potasse, il se produit la réaction de terminaison :



Il y a donc une fonction hémiacétal en bout de chaîne qui peut être hydrolysée pour donner la fonction aldéhyde terminale :



65. Calculer la quantité de polymère obtenu en fin de réaction.

65. La formule brute du monomère est  $C_{16}H_{26}O_7$  qui correspond à une masse molaire de  $330 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le rendement  $\rho$  est calculé selon la relation :

$$\rho = \frac{m_{\text{polymère obtenu}}}{m_{\text{polymère attendu}}} = \frac{m_{\text{polymère obtenu}}}{m_{\text{monomère introduit}}} = 0,94 \quad \text{d'où} \quad m_{\text{polymère obtenu}} = 1,09 \text{ g}$$

### C. Analyse du polymère obtenu

66. On donne, Figure 14, le spectre RMN  $^1H$  du polymère. Attribuer les différents signaux du motif de répétition. Expliquer comment on pourrait calculer la masse molaire moyenne en nombre du polymère à partir de ce spectre RMN.

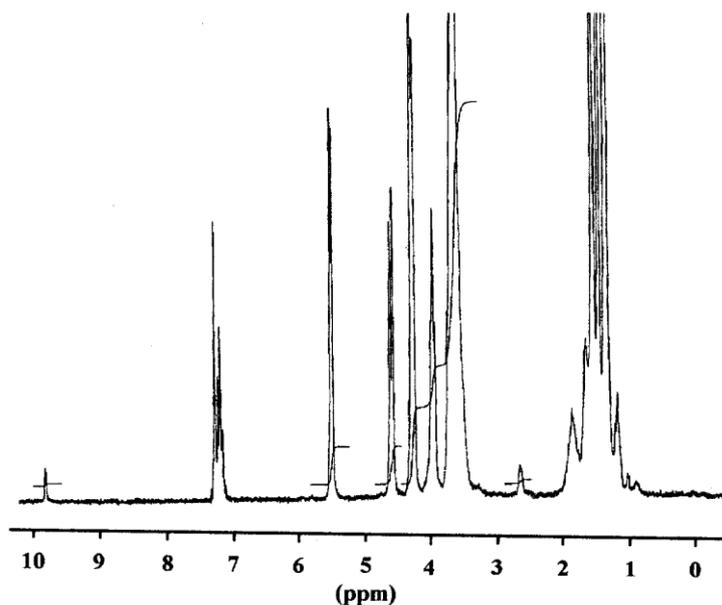


Figure 14. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère dissous dans  $\text{CDCl}_3$  (pic à 7,2 ppm :  $\text{CDCl}_3$  et toluène), enregistré sur un spectromètre Bruker AC 200 à 200 MHz.

66. Le motif de répétition du polymère avec la numérotation des protons et l'attribution des différents signaux sont donnés ci-dessous :

	ppm	Type de protons
	1 à 2	$-\text{CH}_3$ (n°10) et $-\text{CH}_2-$ (n°9)
	3,6	$-\text{CH}_2-$ (n°6 et 7) et $-\text{CH}-$ (n°8)
	4	$\text{H}^5$
	4,3	$\text{H}^3$ et $\text{H}^4$
	4,7	$\text{H}^2$
	5,6	$\text{H}^1$ (proton anomérique)
	9,8	Extrémité $-\text{CHO}$
	2,6	$-\text{CH}_2-\text{CHO}$

On pourrait calculer le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère à partir des hauteurs d'intégration des pics :  $\overline{DP}_n = \frac{I_{\text{anomère}}}{I_{\text{CHO}}}$  ou  $\frac{3 I_{\text{anomère}}}{I_{\text{CHO}} + I_{\text{CH}_2\text{CHO}}}$

Puis la masse molaire moyenne en nombre est égale à  $\overline{M}_n = \overline{DP}_n \times M_0$  avec  $M_0$  la masse molaire du motif de répétition.

67. D'après les données du protocole, calculer le  $\overline{DP}_{n\text{attendu}}$  et le  $\overline{DP}_{n\text{obtenu}}$ . Conclure.

67. On établit la relation :  $\overline{DP}_{n\text{attendu}} = \frac{[M]_0}{[A]_0} \times \rho$

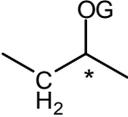
Où  $[A]_0$  est la concentration initiale en amorceur,  $[M]_0$  est la concentration initiale en monomère et  $\rho$  le rendement

On trouve  $\overline{DP}_{n_{attendu}} = 11$

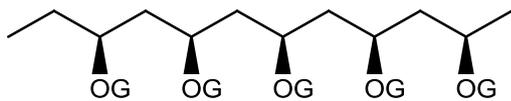
D'après la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  mesurée de  $3,9 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , il est possible de calculer un :  $\overline{DP}_{n_{obtenu}} = 12$ . Il y a un bon accord entre les 2 valeurs de  $\overline{DP}_n$ .

**68.** Définir les termes polymère « isotactique », polymère « syndiotactique » ou polymère « atactique ». Dans la synthèse proposée, indiquer si le polymère obtenu aura une tacticité particulière.

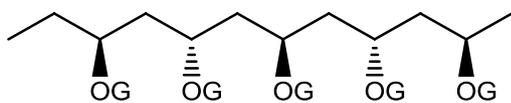
68. Ces termes sont dus à la présence d'un carbone asymétrique dans le motif de

répétition : . Les polymères isotactique et syndiotactique sont stéréoréguliers.

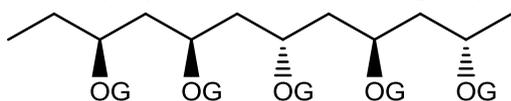
Pour le polymère isotactique, les groupes -OG ont toujours la même position :



Pour le polymère syndiotactique, les groupes -OG ont une position alternée :



Pour le polymère atactique, les groupes -OG ont des positions aléatoires :



Le polymère obtenu ne devrait pas avoir une stéréorégularité particulière. Il sera plutôt atactique.