

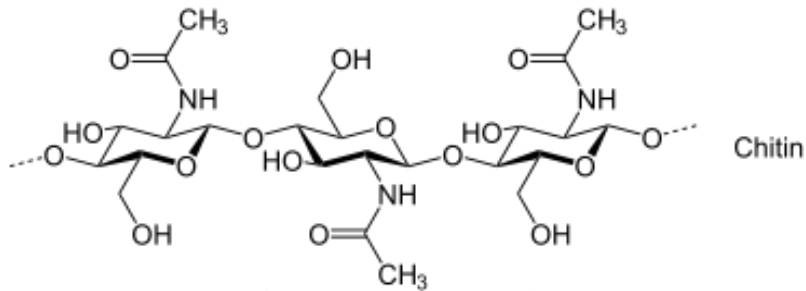


Biochimie structurale

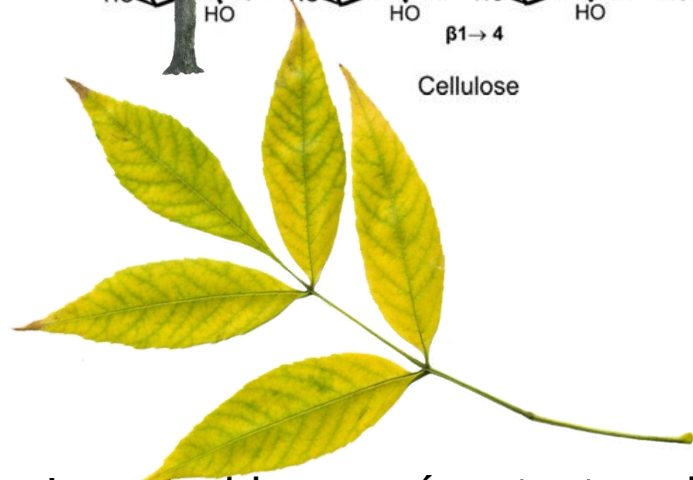
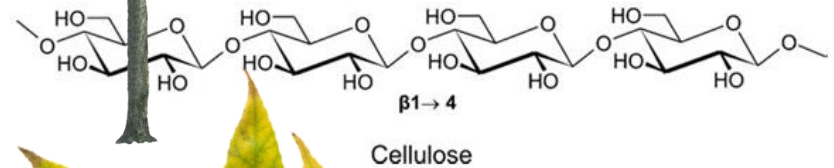
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

2025/2026

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES



Les glucides représentent environ 5% du poids sec des animaux



Les glucides représentent environ 70% du poids sec des végétaux

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

Rôle énergétique

- 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides.
- Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène).

Rôle structural

Les glucides interviennent comme :

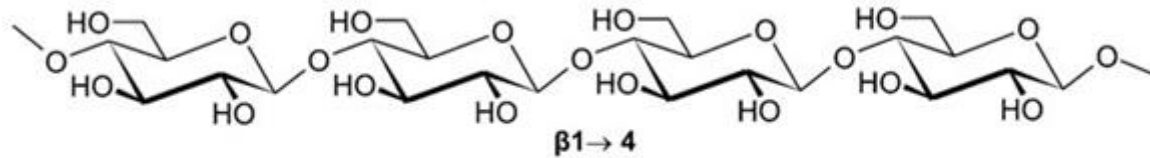
- Éléments de soutien (cellulose des végétaux), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la Terre est glucidique.

Autres rôles

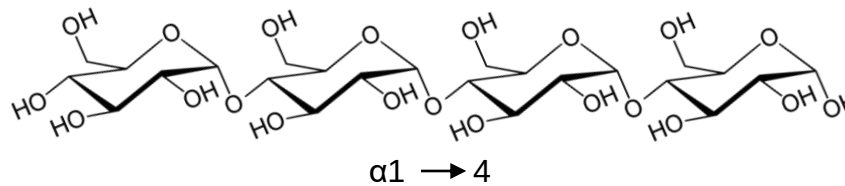
Ils sont considérés maintenant comme des :

- signaux de reconnaissance
- déterminants antigéniques

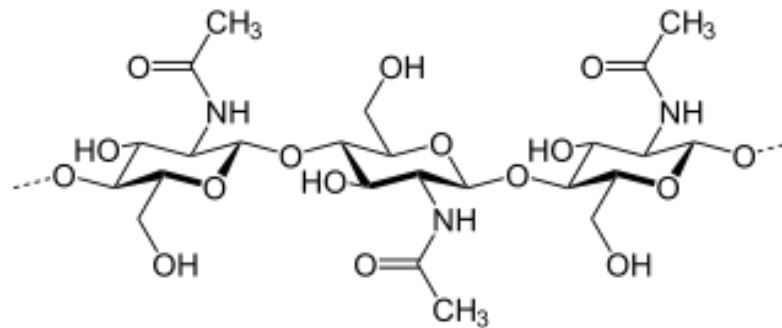
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES



Cellulose



Amidon

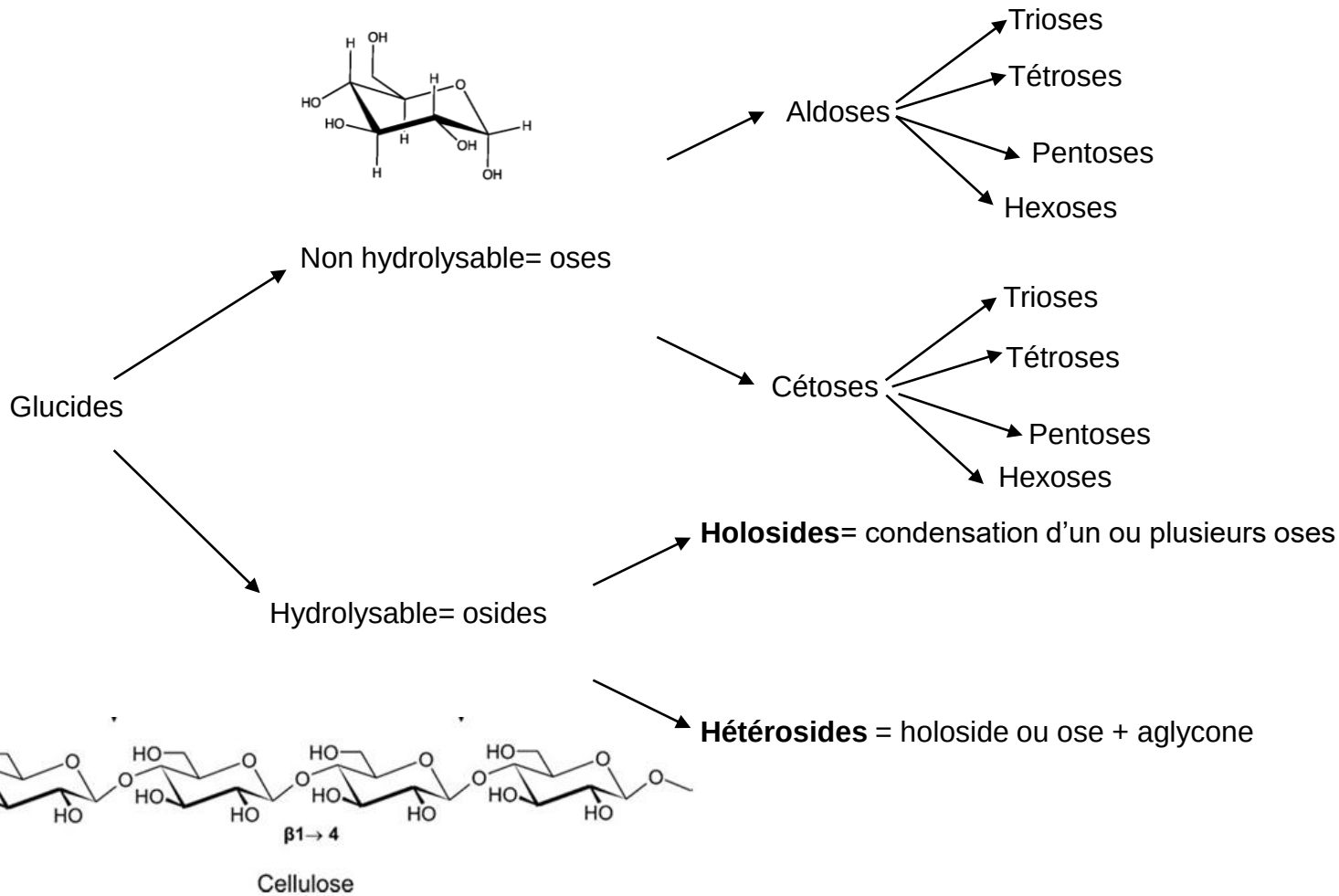


Chitine

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

Généralement les glucides sont nommés les hydrates de carbone. Cette dénomination est due au fait qu'un grand nombre de ses composants répondent à la formule $C_n(H_2O)_n$ avec n compris entre 3 et 6, mais ce nom est abandonné car il existe plusieurs exceptions : le désoxyribose (qu'on trouve dans la molécule d'ADN) a une formule globale $C_5H_{10}O_4$, où l'oxygène et l'hydrogène ne sont pas dans le rapport $H/O=2/1$. En plus on classe actuellement parmi les glucides, des composés qui contiennent des atomes d'azote, soufre...etc.

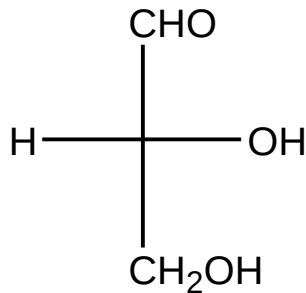
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES



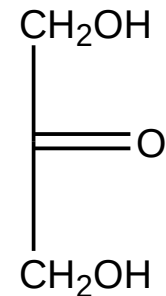
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les oses ou sucres simple ou monosaccharides sont des molécules comportant plusieurs fonctions alcool et une fonction réductrice (aldéhyde, cétone). Les oses les plus simple sont :



Glycéraldéhyde
C'est un aldose



Dihydroxyacétone
C'est un cétose

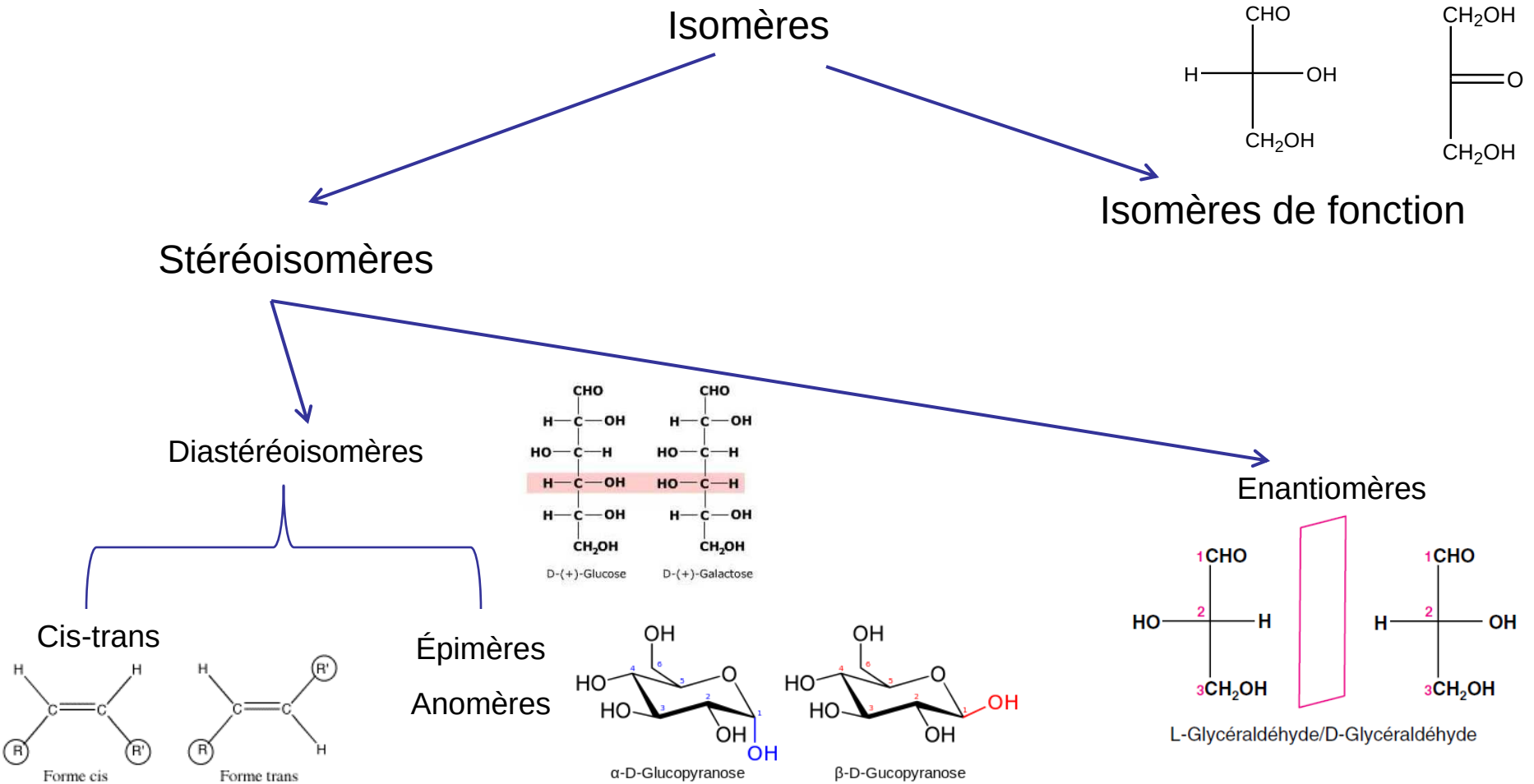
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

On appelle isomères des composés qui ont la même formule brute, mais des formules développées différentes.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Une première différence dans la formule développée des oses porte sur la nature de la fonction réductrice (aldéhyde, cétone). On parle d'**isomérisie de fonction**, ce qui permet de distinguer pour un même nombre de C des aldoses et des cétoles.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

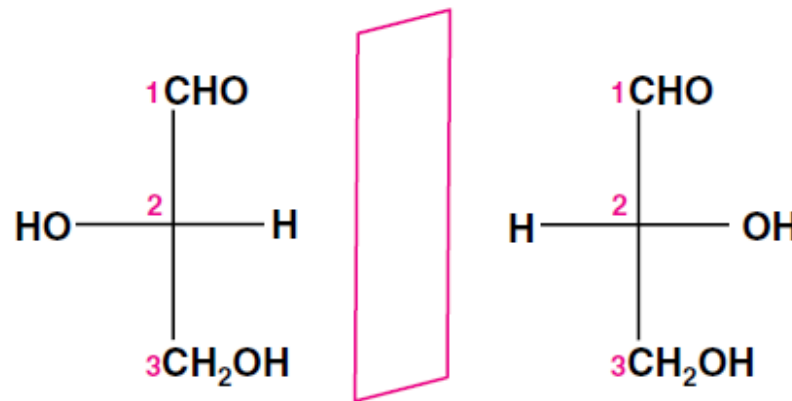
En plus de la longueur de la chaîne carbonée et de la nature de la fonction réductrice, les oses peuvent être différenciés par **la position dans l'espace** des différents groupements hydroxyles qu'ils possèdent. On parle alors de **stéréoisomérie**.

Cette stéréoisomérie est due à la présence de carbone asymétriques au sein des molécules (notés **C***).

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

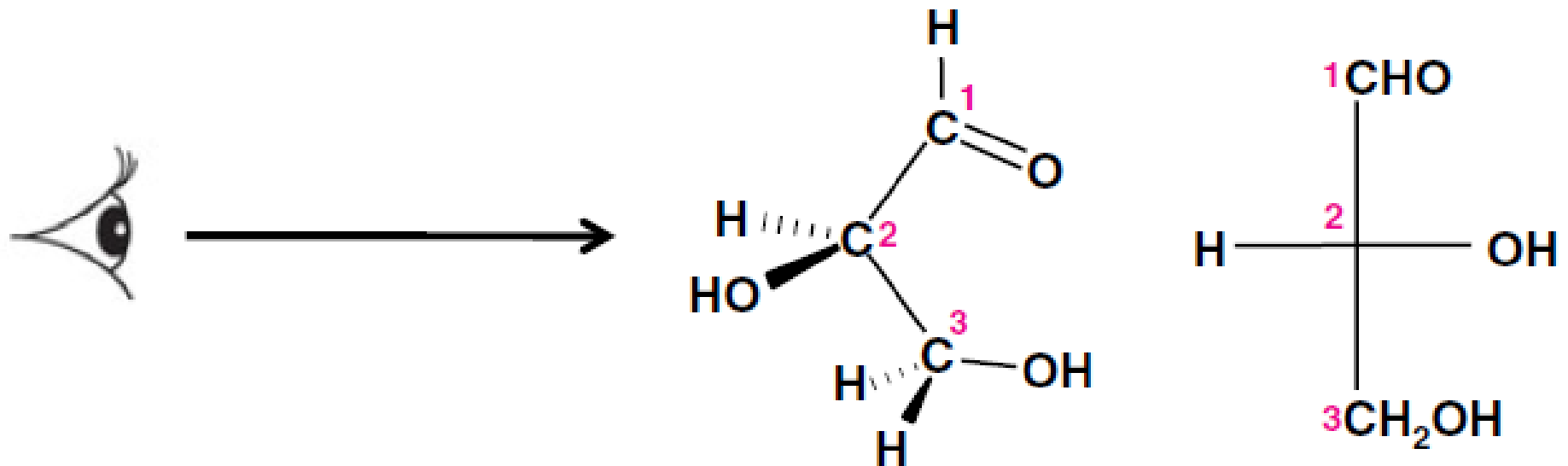
Dans la molécule de glycéraldéhyde, le carbone C2 portant 4 substituants différents est asymétrique. Cela implique deux configurations possibles, non superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir appelées énantiomères dont les propriétés physique et chimique sont identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire, qui sera donc la **seule propriété** qui permettra de les **différencier au laboratoire**.



L-Glycéraldéhyde/D-Glycéraldéhyde

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES



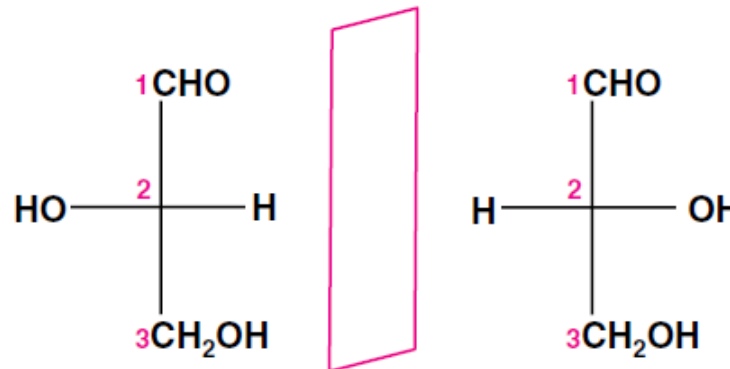
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Si nous considérons la projection de glycéraldéhyde nous constatons qu'il y a **2** possibilités :

-dans le premier cas l'hydroxyle porté par le carbone voisin de la fonction alcool primaire à droite du plan formé par la chaîne carboné, c'est la configuration **D**.

-dans l'autre cas l'hydroxyle est situé à gauche du plan de la chaîne carboné, c'est la configuration **L**.

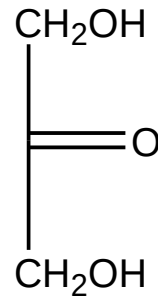


L-Glycéraldéhyde/D-Glycéraldéhyde

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

tous les oses qui présentent un ou plusieurs C* sont des molécules chirales (qui ne peuvent pas être superposées à leur image dans un miroir). Une seule exception : le dihydroxyacétone qui ne possède pas de C*.



Dihydroxyacétone

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

La présence d'un C* permet à la molécule d'acquérir une activité optique, cette dernière se manifeste par la déviation de la **lumière polarisée** par cette molécule, Cette propriété s'appelle le **pouvoir rotatoire**.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

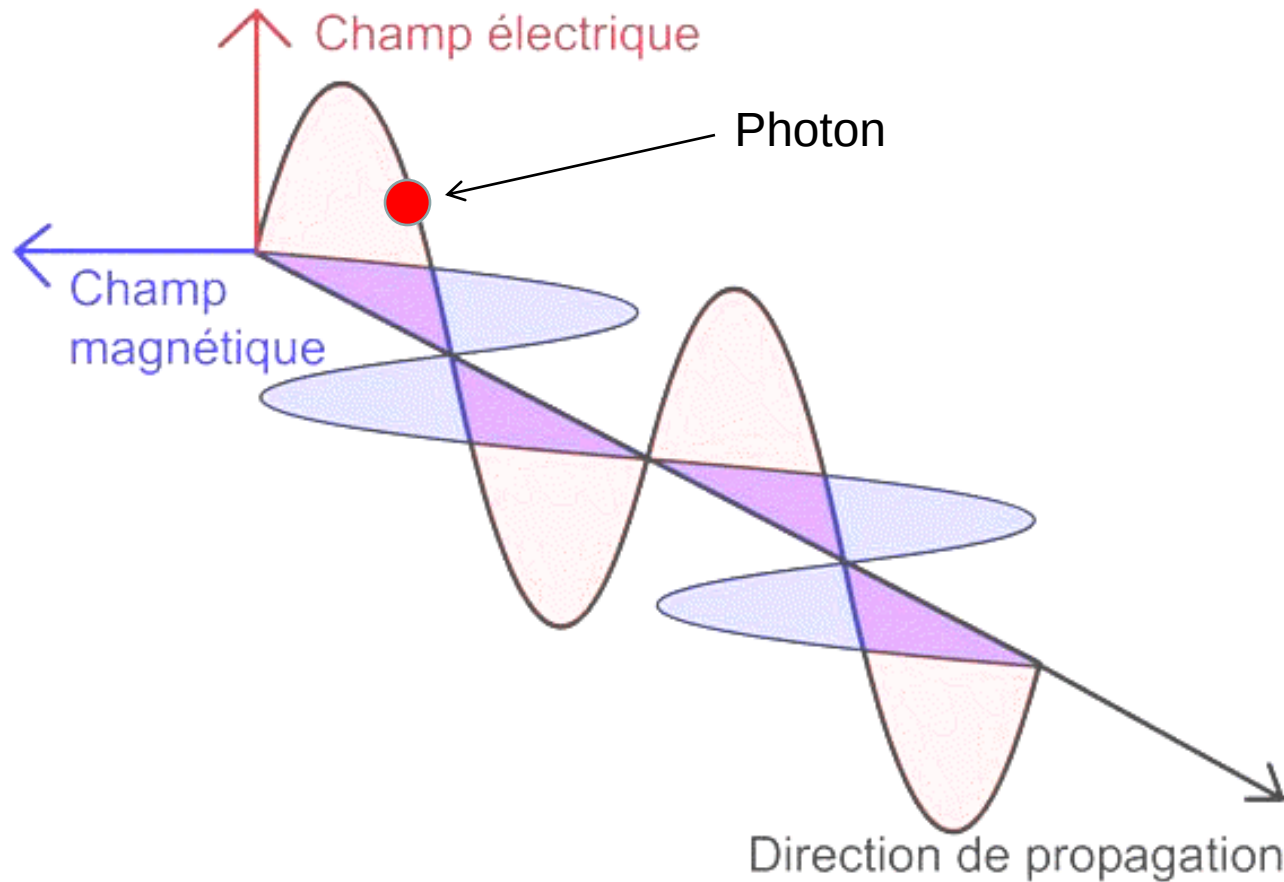


Vidéo lumière polarisé

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Lumière



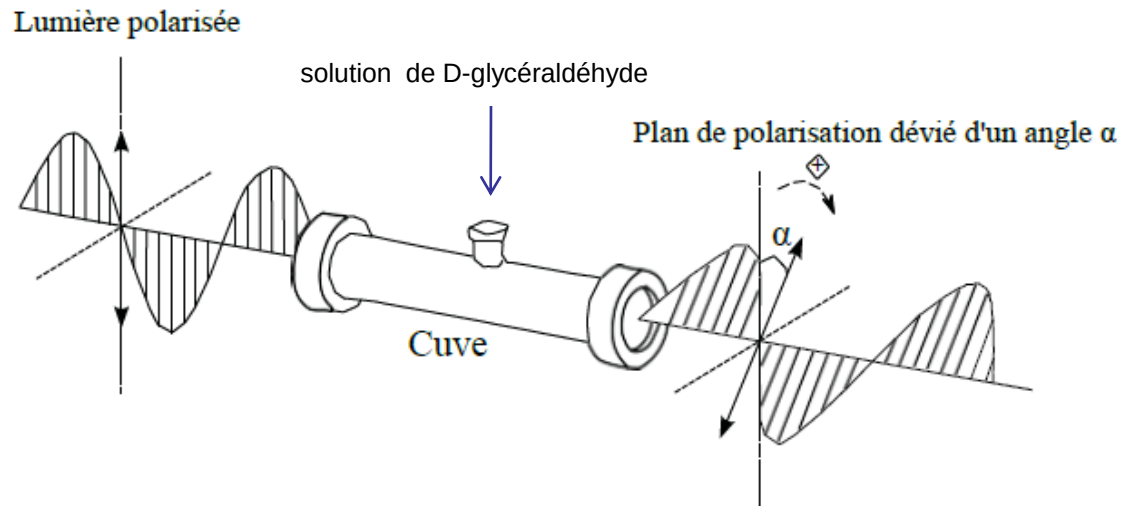
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

On dit de un composé qu'il est **dextrogyre** quand il dévie la lumière polarisée dans le sens des aiguilles de montre noté (+), et il est noté **lévogyre** est signalé (-) si il dévie la lumière dans le sens contraire des aiguilles de montre.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES



On définit le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20} = \alpha / L \cdot C$.

α : rotation observée en degré (pouvoir rotatoire)

L : longueur de la cuve en décimètre.

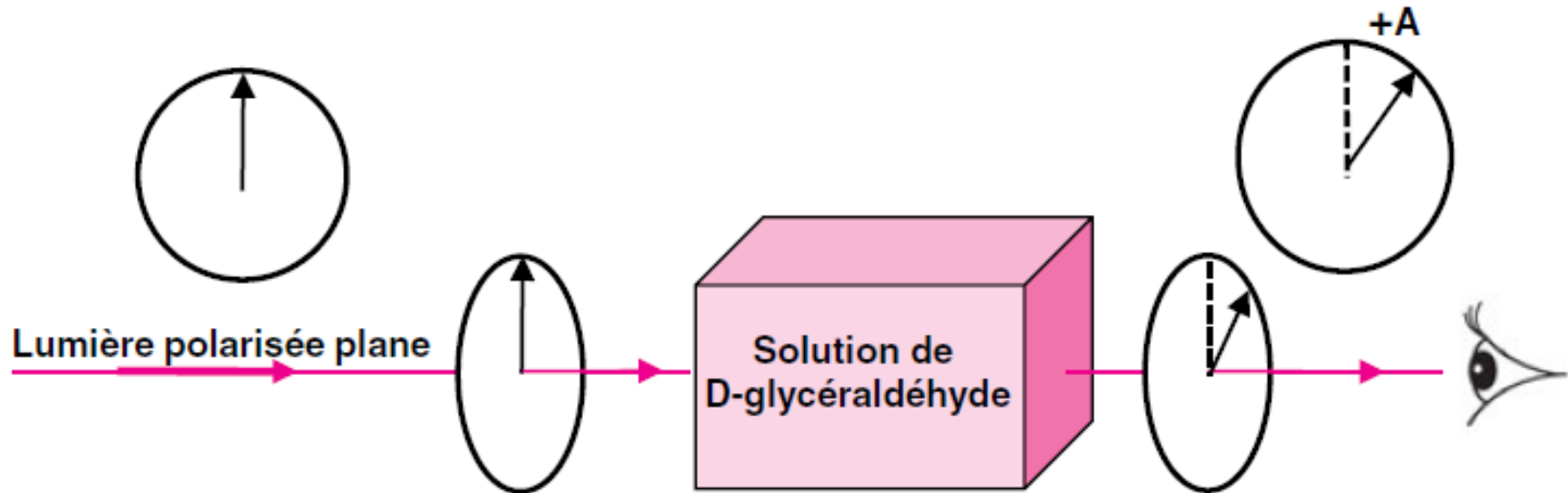
C : la concentration de la solution en gramme par millilitre.

D : raie de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$).

20 : température de la solution du sucre.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

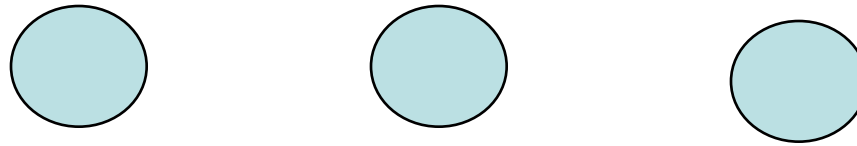


Le **D-glycéraldéhyde** fait tourner le plan de polarisation vers la **droite** de l'observateur qui reçoit la lumière (sens des aiguilles d'une montre) ; on dit pour cette raison que ce composé est **dextrogyre**. Par convention, l'angle de rotation est compté positivement (+A). **D-(+)-glycéraldéhyde**

L-glycéraldéhyde de même concentration fait tourner le plan de polarisation vers la **gauche** (sens inverse des aiguilles d'une montre) ; on dit alors que ce composé est **lévogyre**. L'angle de rotation, de même valeur absolue, est compté négativement (-A). **L-(-)-glycéraldéhyde**

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES



polarimètre

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le mélange équimolaire de 2 composés énantiomères est un mélange racémique.

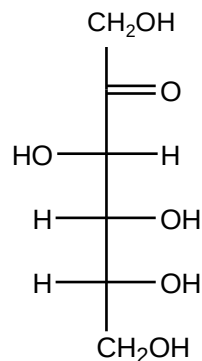
Le nombre de stéréoisomères est donné par la formule 2^n où n est le nombre des C*.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

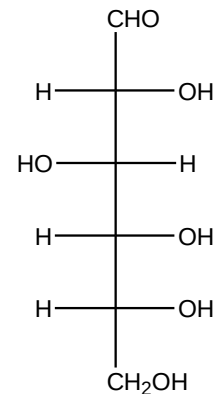
CONFORMATION SPATIALE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le nombre de stéréoisomères est donné par la formule 2^n où n est le nombre des C*.

Les aldohexoses possèdent 16 isomères : 8 dans la série D et 8 dans la série L.
Les cétohexoses possèdent 8 isomères : 4 dans la série D et 4 dans la série L.



D-fructose

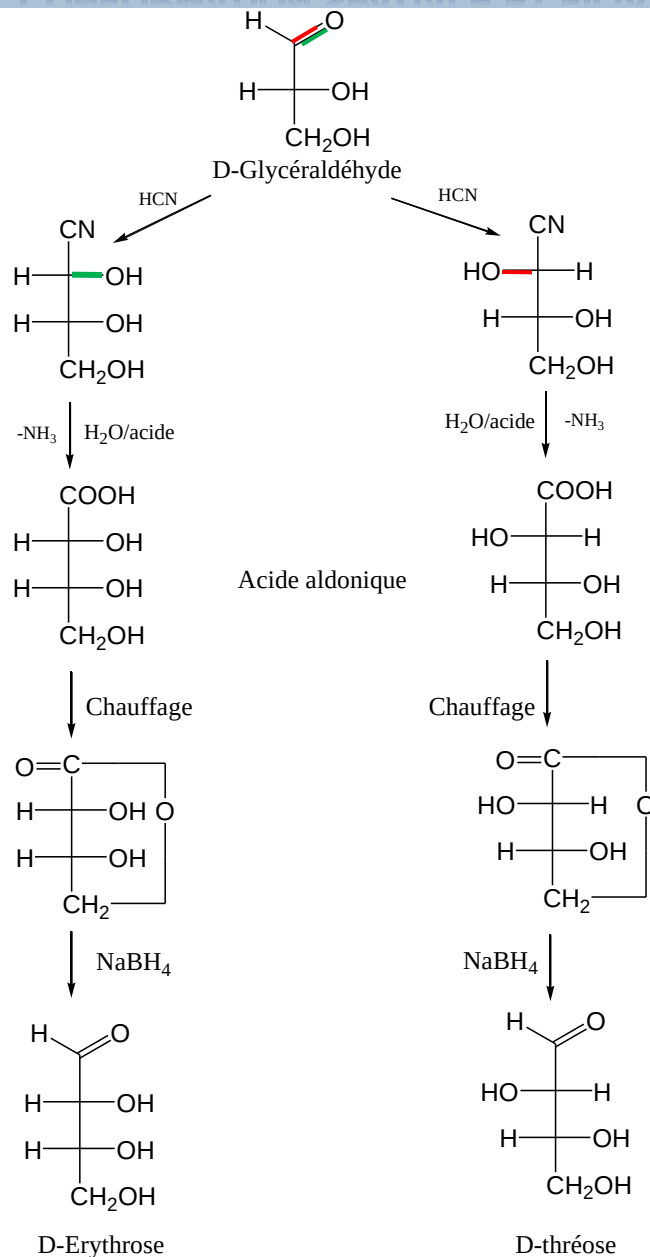


D-(+)-Glucose

La plupart des oses naturels appartiennent à la série D.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET FILIATION DANS LA SÉRIE DES OSES

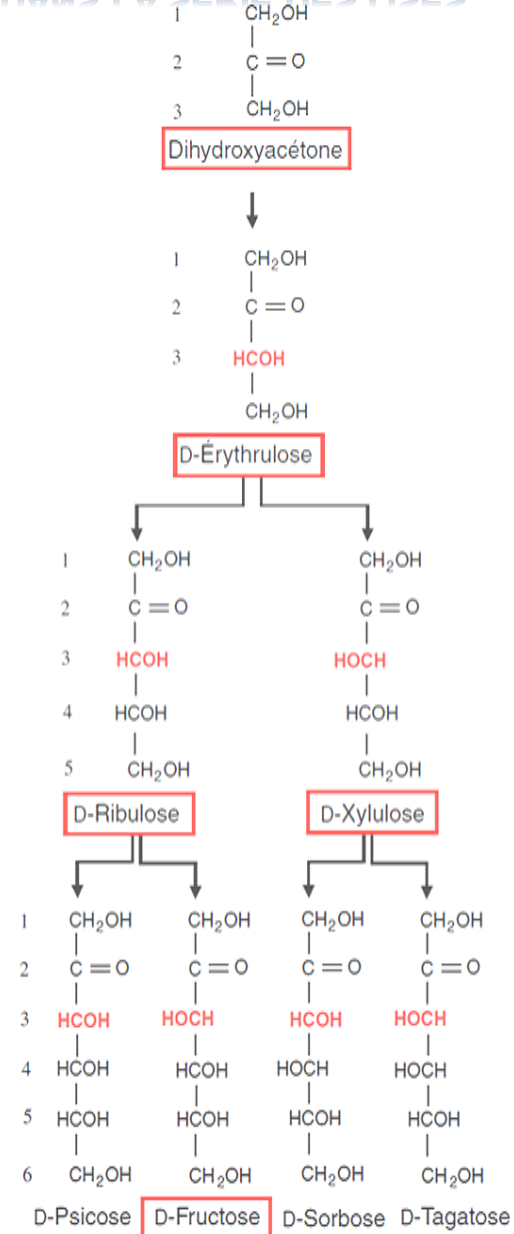
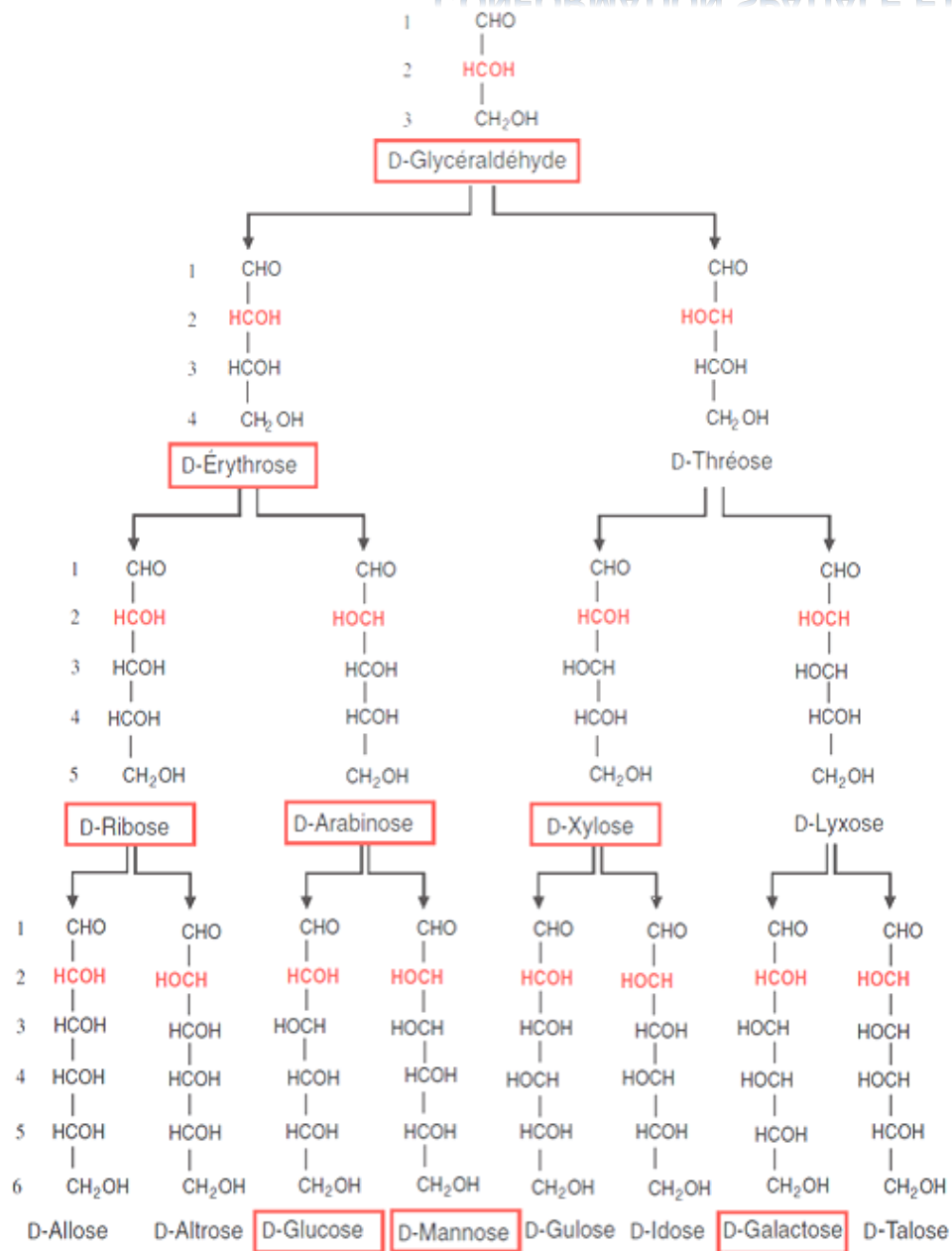


Cette synthèse donnera naissance à un nouveau carbone asymétrique et par conséquent deux isomères (épipère en C2)

synthèse de Kiliani-Fischer²⁵

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

CONFORMATION SPATIALE ET FILIATION DANS LA SÉRIE DES OSES

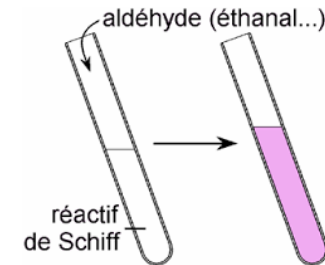


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

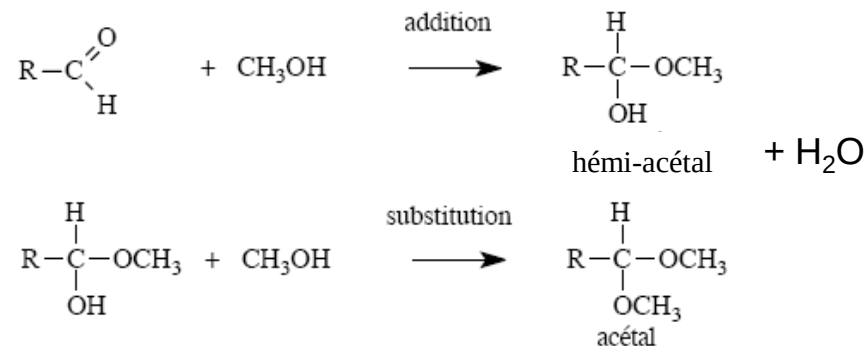
STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

La structure des oses a été décrite sous forme d'une chaîne carbonée linéaire.
Mais cette représentation n'est pas satisfaisante car elle ne permet pas d'expliquer un certain nombre d'observations :

- les aldoses ne réagissent pas avec le réactif de schiff.



- En milieu acide, un aldéhyde peut se condenser avec deux fonctions alcool pour former un acétal selon le mécanisme suivant :



Mais avec le D-glucose par exemple, on constate que l'ose ne peut se combiner qu'à une seule molécule d'alcool

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

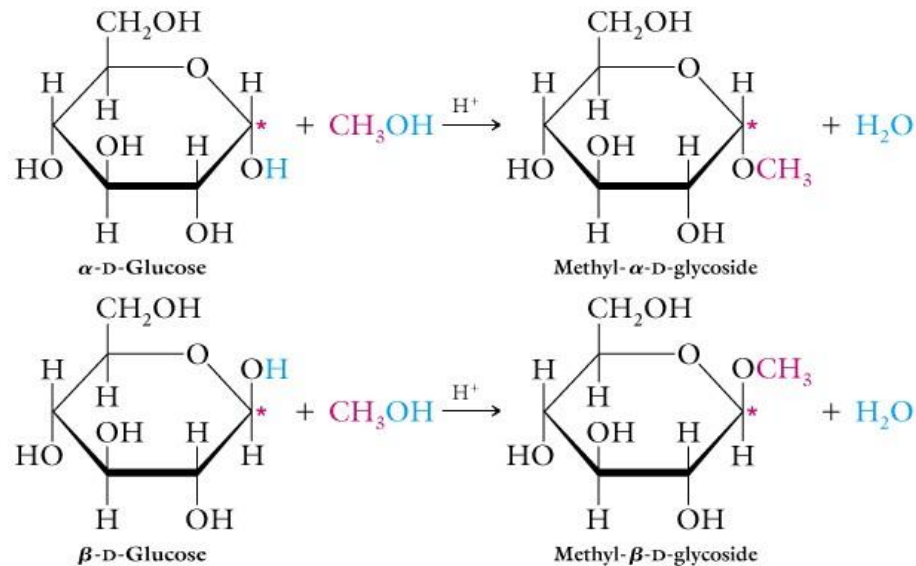
Le produit obtenu peut être séparé en 2 constituants de même structure chimique mais différents par leur pouvoir rotatoire, et appelés :

- α méthyl-glucoside : $[\alpha]_D^{20} = + 159^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$
- β méthyl-glucoside : $[\alpha]_D^{20} = - 34^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

L'explication des différentes observations est une structure cyclique du glucose.



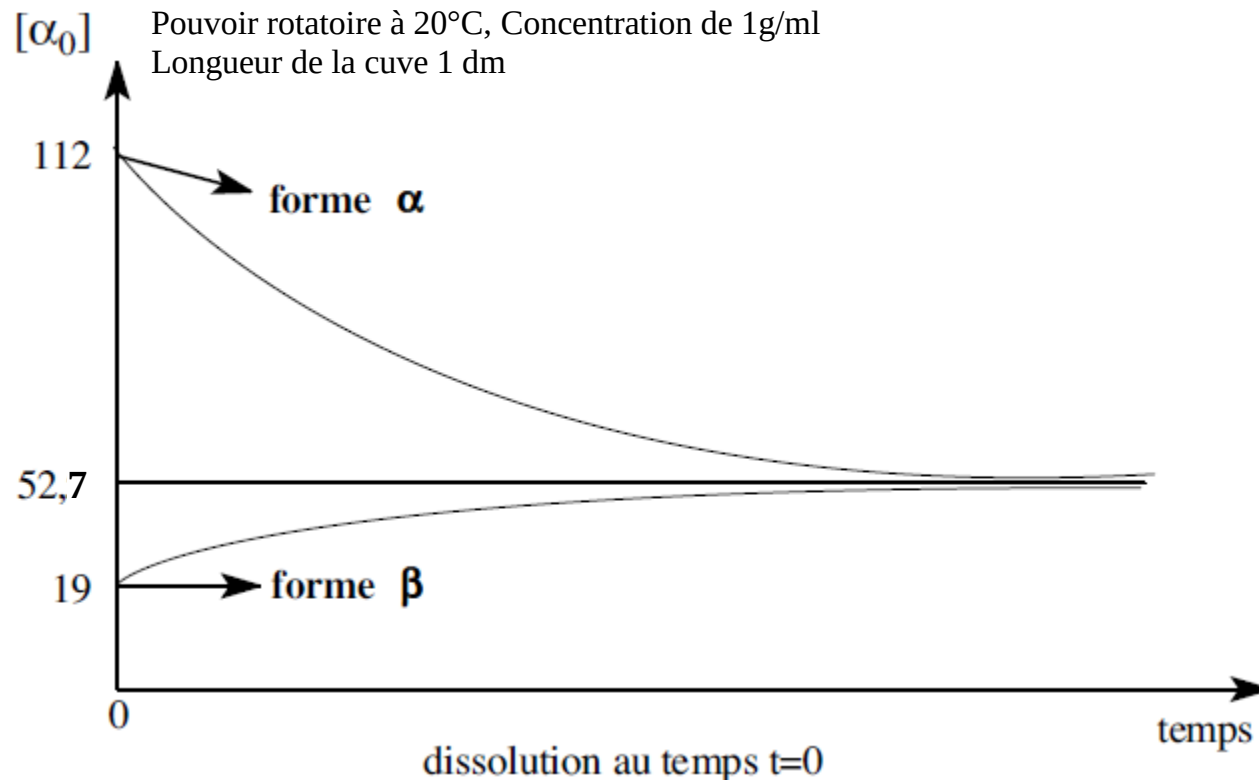
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Dans le cas d'une solution de glucose fraîchement préparé on arrive à isoler à basse température le α -D- glucopyranose avec $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ et le β -D- glucopyranose avec $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$. Mais une fois en solution chaque composé se modifie avec le temps et évolue vers une valeur commune de $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ ce phénomène est appelé **mutarotation**.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES



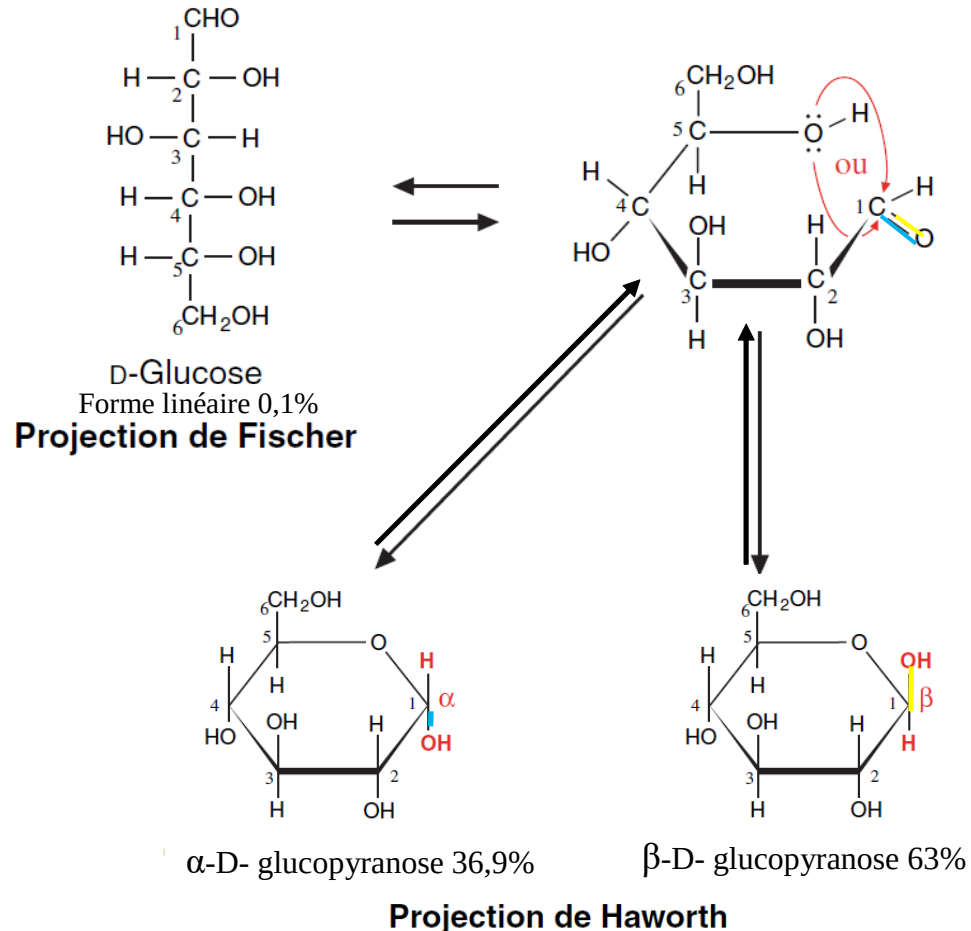
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Le fait que les sucres se cyclisent entraîne la création d'une nouvelle représentation dite représentation de **Haworth**.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Forme linéaire	Forme cyclique
-OH à droite -OH à gauche	-OH en dessous du cycle -OH au dessus du cycle
Fonction réductrice aldéhyde ou cétone	Fonction réductrice hémi-acétalique
C réducteur non asymétrique	C réducteur asymétrique : 2 anomères -OH hémi-acétalique en bas : α -OH hémi-acétalique en haut : β

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Cette cyclisation rend le carbone C1 asymétrique. Les positions relatives dans l'espace des 4 substituants définissent 2 configurations de stéréoisomères, les anomères α et β . Le carbone C1 est désigné sous le nom de carbone anomérique. Remarquons que les formes anomères α et β ne sont pas des énantiomères mais des épimères.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

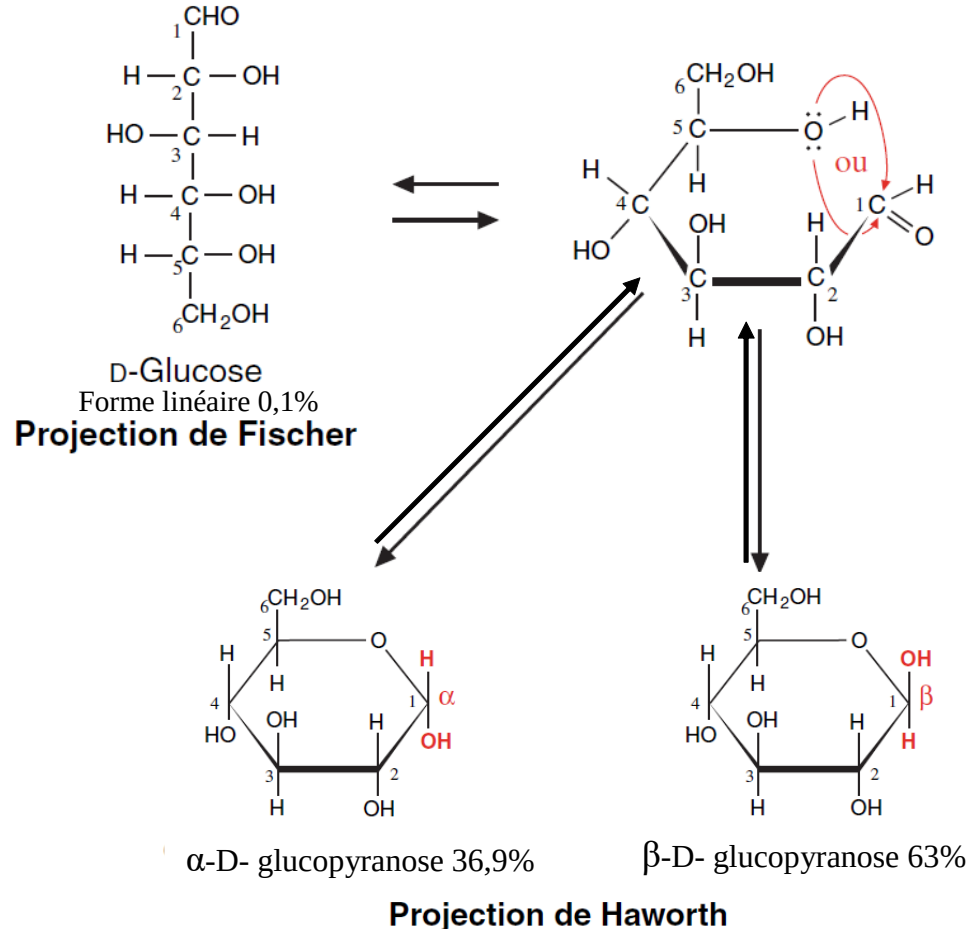
Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ de l' α -D-glucopyranose est $+112,2^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$, celui du β -D-glucopyranose $+18,7^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$. Le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution fraîchement préparée de glucose à 1 g/ml diminue et se stabilise après un certain temps à $+52,7^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$.

- 1- Expliquer ce phénomène.
- 2- Calculer les proportions des deux formes α et β du D-glucose à l'équilibre

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

1. La forme commerciale du glucose solide est la forme α -D-glucopyrannose de pouvoir rotatoire spécifique élevé. Une fois mis en solution, ce glucose va partiellement s'isomériser, via la forme linéaire (ouverture du cycle hémiacétalique et « refermeture », pour donner la configuration opposée autour du carbone anomérique), en forme β de pouvoir rotatoire spécifique plus faible. Le pouvoir rotatoire de la solution diminue donc jusqu'à ce que un équilibre soit atteint, ceci au bout d'un certain temps, C'est le phénomène de la **mutarotation**. Ce phénomène est donc dû à l'interconversion des formes anomériques α et β .

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ de l' α -D-glucopyranose est $+112,2^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$, celui du β -D-glucopyranose $+18,7^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$. Le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution fraîchement préparée de glucose à 1 g/ml diminue et se stabilise après un certain temps à $+52,7^\circ \text{ ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$.

- 1- Expliquer ce phénomène.
- 2- Calculer les proportions des deux formes α et β du D-glucose à l'équilibre

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

2. soit respectivement x et y les concentrations massiques de l' α et β -D-glucopyrannose exprimée en g/ml.

- quand l'équilibre entre les deux formes est atteint, pour une solution de glucose à 1g/ml, on peut écrire : $x+y=1$. (Équation 1)

- le pouvoir rotatoire de cette solution de glucose à l'équilibre est :

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha / C.L$$

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} C.L$$

$$\alpha = 52,7.(x+y).l$$

Or, le pouvoir rotatoire d'une solution renfermant plusieurs substances optiquement actives est égal à la somme algébrique des pouvoirs rotatoires revenant à chaque constituant. Si α_1 est le pouvoir rotatoire attribuable à l' α -D-glucopyrannose et α_2 est le pouvoir rotatoire attribuable à l' β -D-glucopyrannose on a :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad \text{avec} \quad \alpha_1 = 112,2.x.l \quad \text{et} \quad \alpha_2 = 18,7.y.l$$

C'est-à-dire $52,7.(x+y).l = 112,2.x.l + 18,7.y.l$ (équation 2).

En remplaçant dans (2) y par (1), on obtient :

$$52,7 = 112,2.x + 18,7.(1-x) = x(112,2-18,7) + 18,7, \quad x = (52,7-18,7)/(112,2-18,7)$$

d'où $x = 0,364$ g/ml et $y = 0,636$ g/ml, donc la solution contient à l'équilibre 36,4% de la forme α et 63,6% de la forme β .

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

Le pouvoir rotatoire d'un mélange de glucose et de fructose, mesuré dans un tube de 20 cm, est de -10° .

Sachant que la concentration du glucose dans le mélange est de 45g/L, déterminer la concentration du fructose dans mélange.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ Glucose} = +52,7^\circ \text{ mL/g/dm}$$

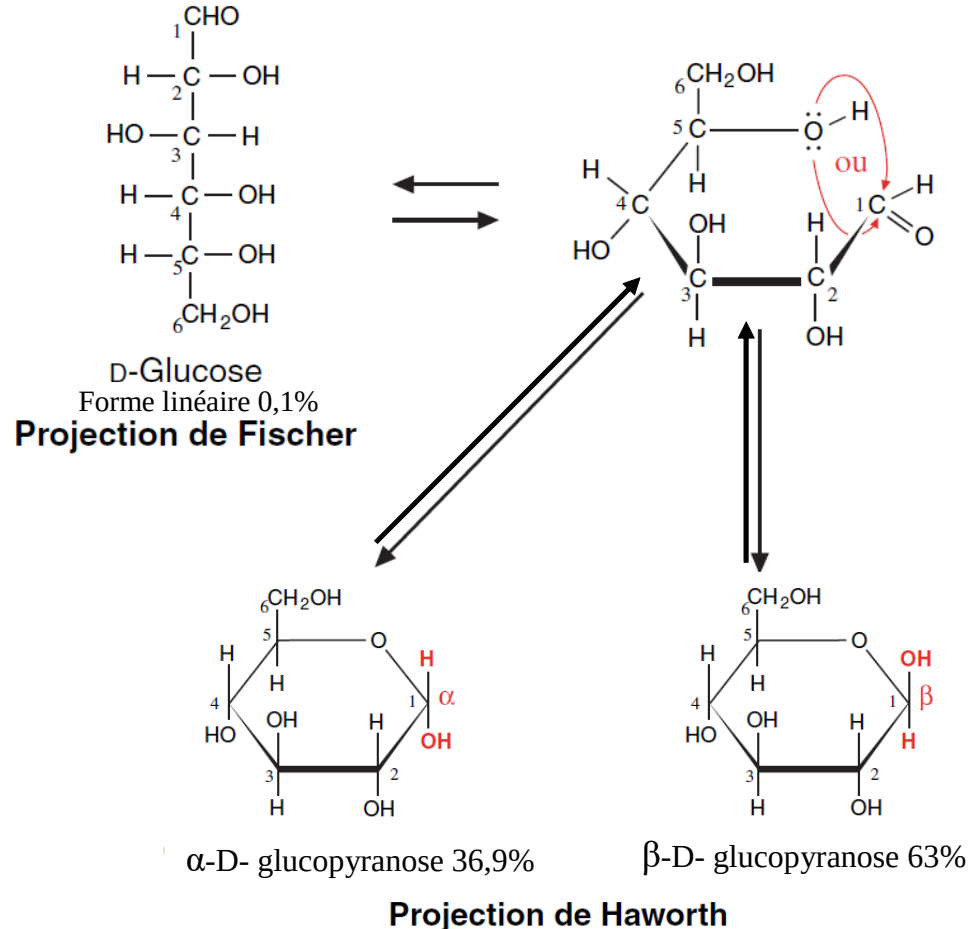
$$[\alpha]_D^{20} \text{ Fructose} = -92,2^\circ \text{ mL/g/dm}$$

$$C_{\text{fructose}} = 0,080 \text{ g/mL}$$

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

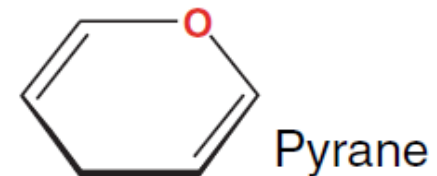
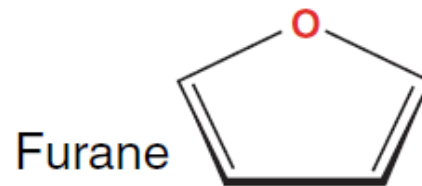
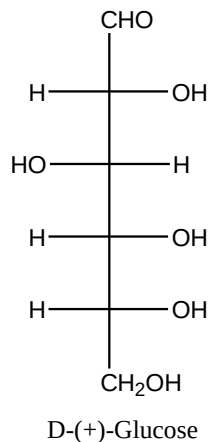


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

La réactivité de la fonction aldéhyde conduit à une hémi-acétalisation intramoléculaire qui peut avoir lieu :

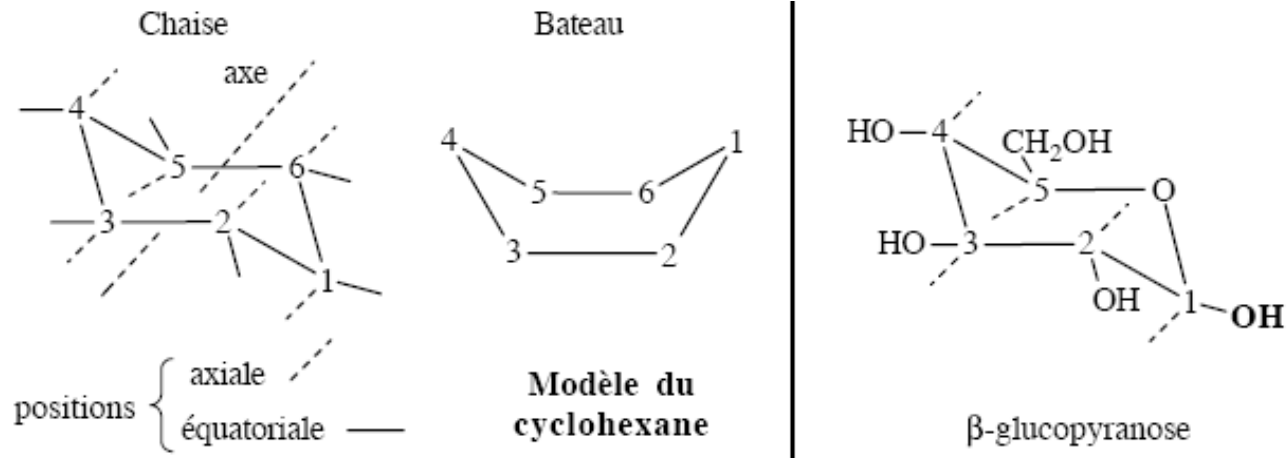
- entre les carbonnes C1-C5, on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets (1O et 5C) appelé forme pyranique (ou pyranose) par analogie avec le noyau pyrane.
- entre les carbonnes C1-C4, on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets (1O et 4C) appelé forme furanique (ou furanose) par analogie avec le noyau furane.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

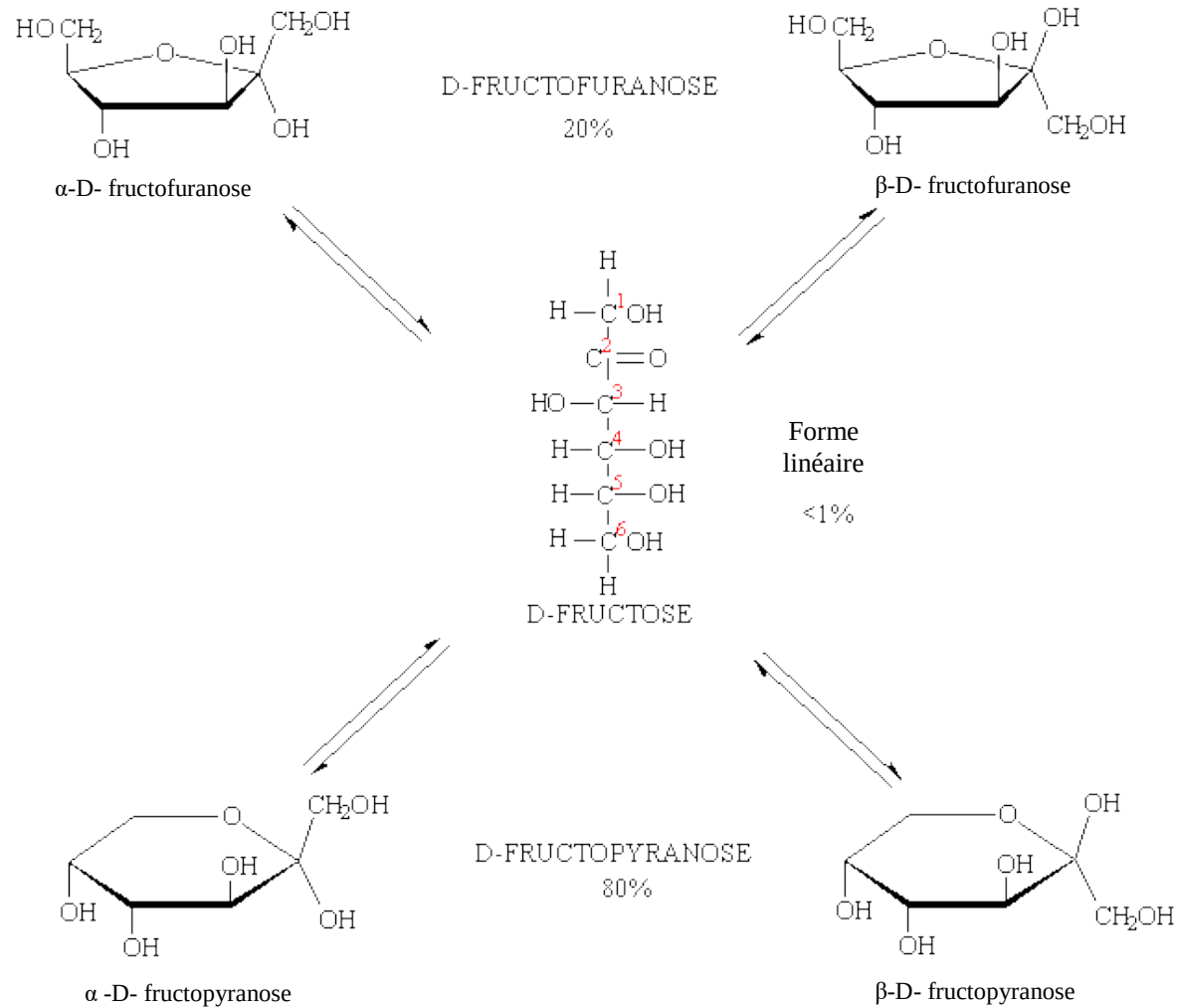
En réalité la conformation du cycle hexagonale n'est pas plane en raison des angles de valences, le cycle en pyrane prend la forme en bateau ou en chaise.



La conformation **la plus stable** est la forme **chaise**, et celle-ci sera d'autant plus stable que les substituants encombrants des carbones asymétriques seront en position **équatoriales**.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

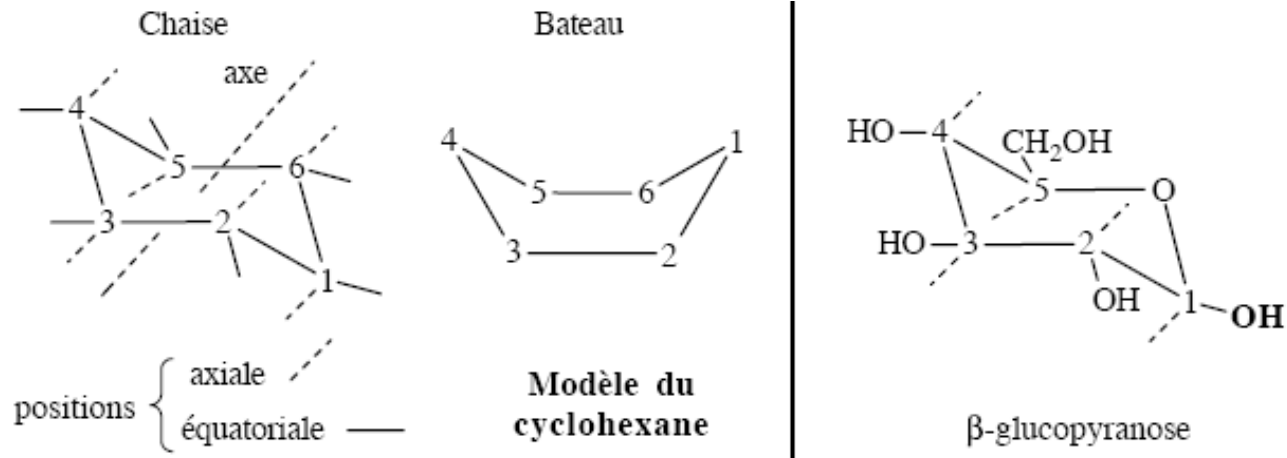
STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

En réalité la conformation du cycle hexagonale n'est pas plane en raison des angles de valences, le cycle en pyrane prend la forme en bateau ou en chaise.



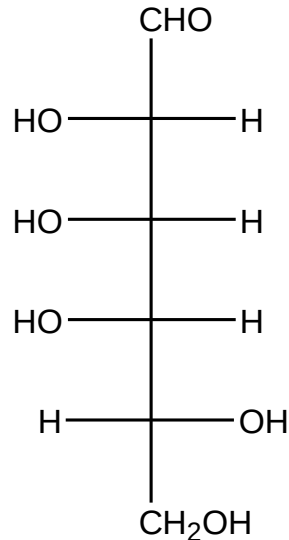
La conformation **la plus stable** est la forme **chaise**, et celle-ci sera d'autant plus stable que les substituants encombrants des carbones asymétriques seront en position **équatoriales**.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

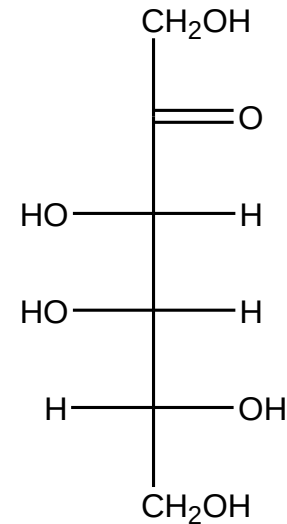
STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

Exercice

A partir des formules linéaires données ci-dessous : D-Talose et D-Tagatose



D-Talose



D-Tagatose

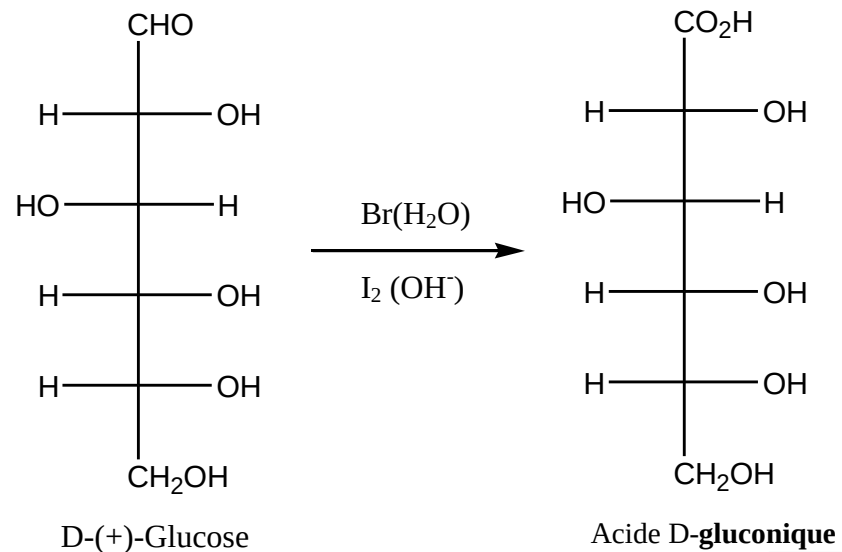
- 1- Ecrire les formules linéaire de L-Talose et L-Tagatose.
- 2- écrire les formules cycliques correspondant aux composés suivants : α -D-Talopyrannose, β -D-Talofurannose, β -D-Tagatopyrannose, α -D-Tagatofurannose.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

l'oxydation douce par l'eau de brome ou l'iode en milieux alcalin d'un aldose sur le C1 conduit à un acide aldonique.



C'est une réaction **spécifique** des **aldoses** (si après oxydation le produit obtenu n'est pas un acide, donc le sucre en question **n'est pas** un **aldose**).

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

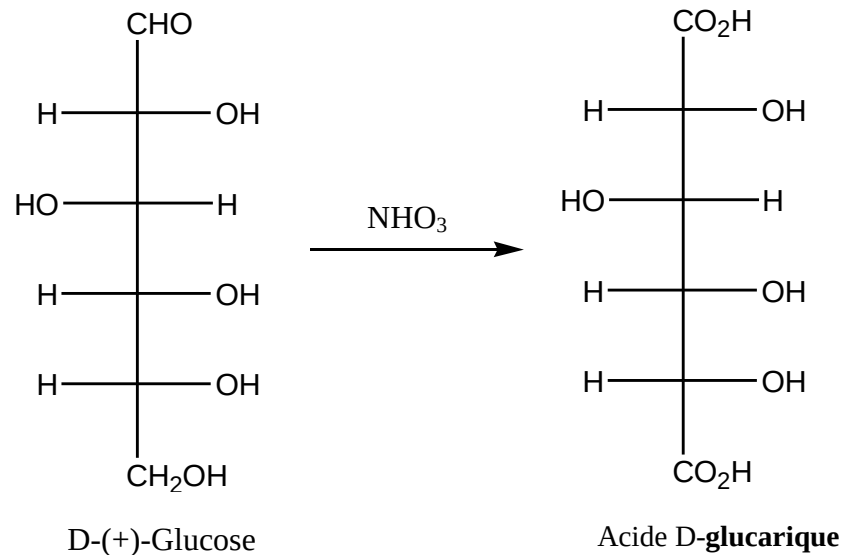
- D-glucose → acide D-gluconique
- D-galactose → acide D-galactonique
- D-talose → acide D-talonique

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

une oxydation plus poussée sur les **C1** et **C6** par un oxydant plus énergétique comme l'acide nitrique HNO_3 conduit à un acide **aldarique** (diacide).



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

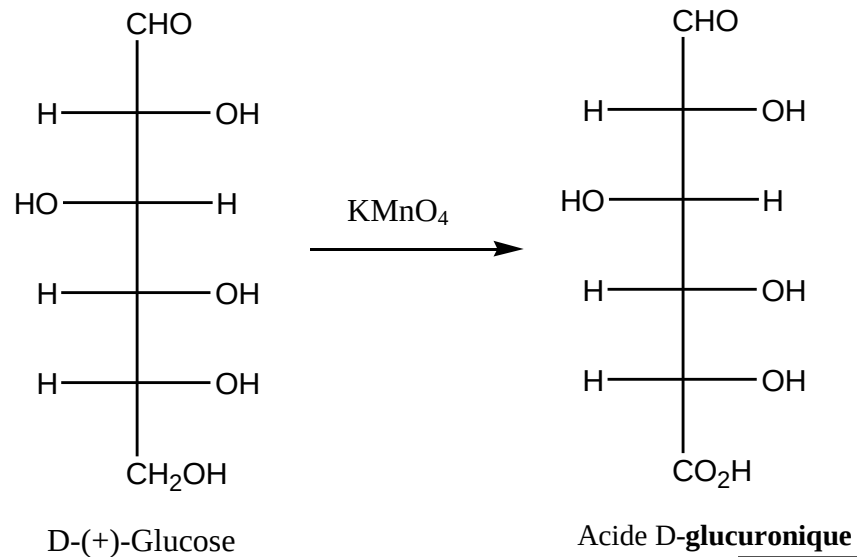
- D-glucose → acide D-glucarique
- D-galactose → acide D-galactarique
- D-talose → acide D-talarique

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

L'oxydation sélective de la fonction **alcool primaire** donne un acide uronique



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

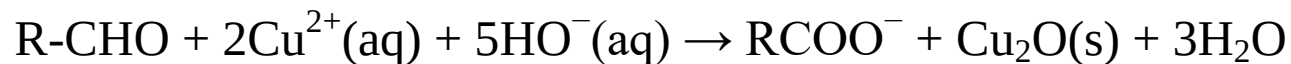
- D-glucose → acide D-glucuronique
- D-galactose → acide D-galacturonique
- D-talose → acide D-taluronique

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

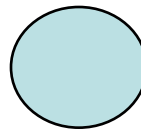
propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

En milieu alcalin les oses réducteurs (**cétose et aldose**) s'oxydent avec réduction des ions cuivrique en cuivreux (**réaction de fehling**).



Bleu

Rouge
brique



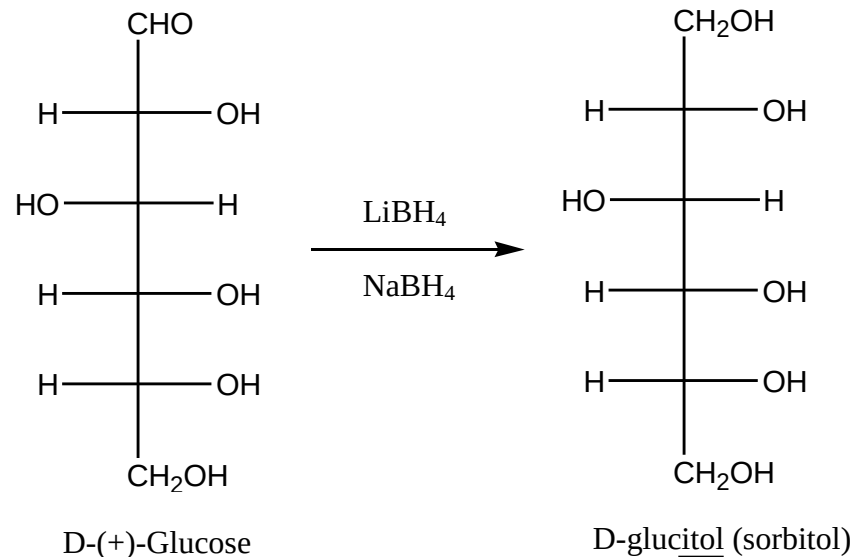
Vidéo réaction de fehling

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

Un polyalcool peut être obtenue après réduction d'un aldose par le borohydrure de sodium (NaBH_4) ou de lithium (LiBH_4).



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

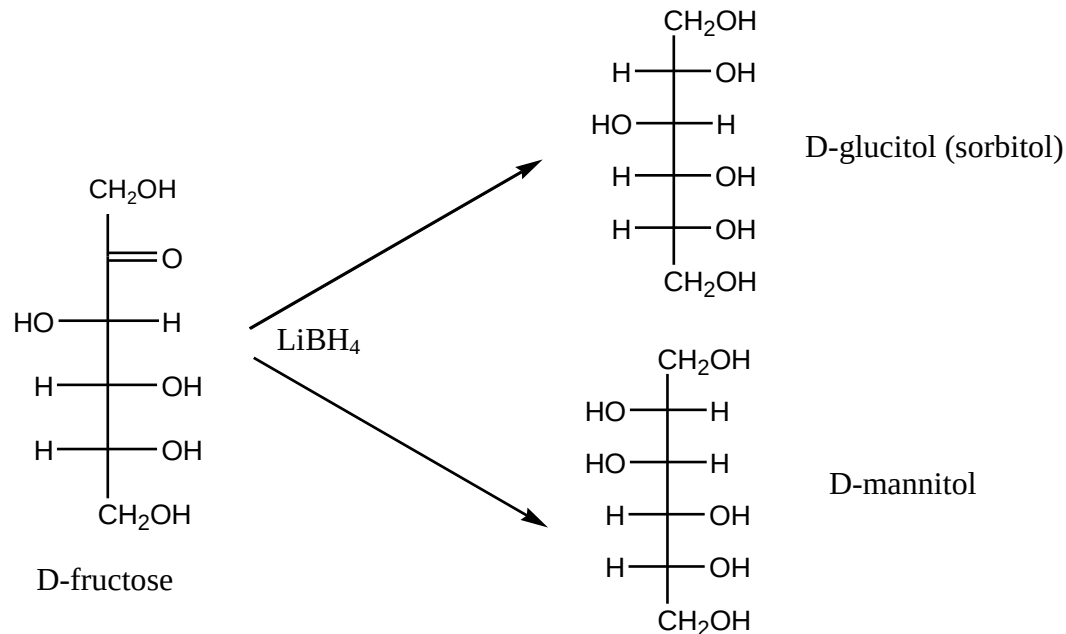
- D-glucose → D-glucitol
- D-galactose → D-galactitol
- D-talose → D-talitol

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

Par contre la réduction des cétoses par le borohydrure de lithium (LiBH_4) nous donne **deux** polyalcools (épimères en C2).



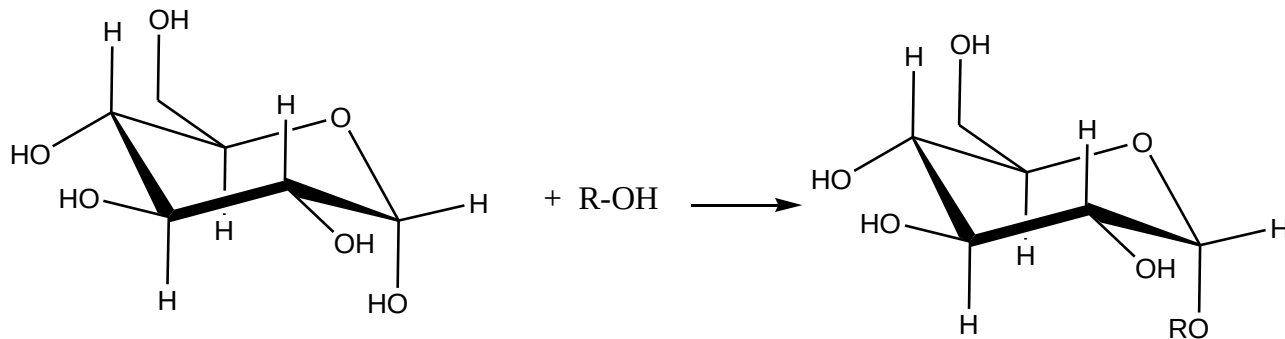
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

L'hydroxyle de la fonction alcool du carbone **anomérique** d'un ose peut réagir avec l'hydroxyle d'un alcool pour former une **liaison osidique**.

Cette liaison peut se faire entre deux oses de la même nature ou entre deux oses différents.



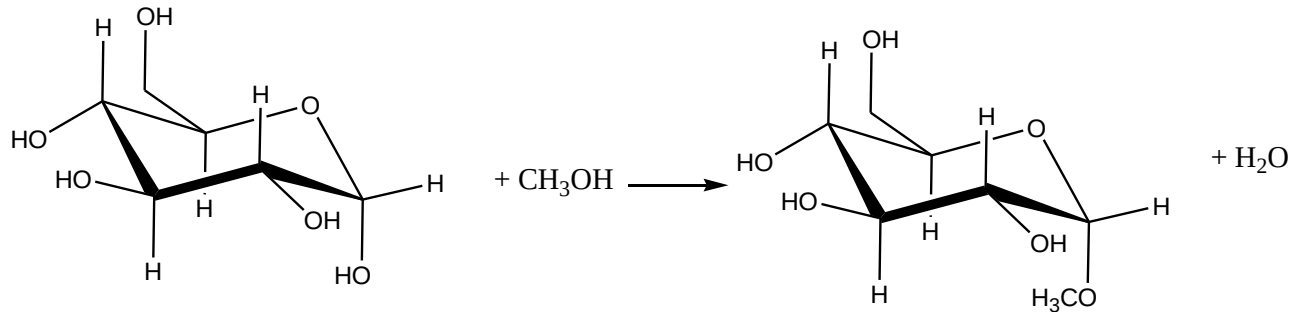
L'hydrolyse de la liaison osidique se fait facilement par un acide dilué.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Les agents de méthylation **doux** substituent l'hydrogène anomérique par un groupement méthyle dans ce cas c'est une liaison osidique qui est formée

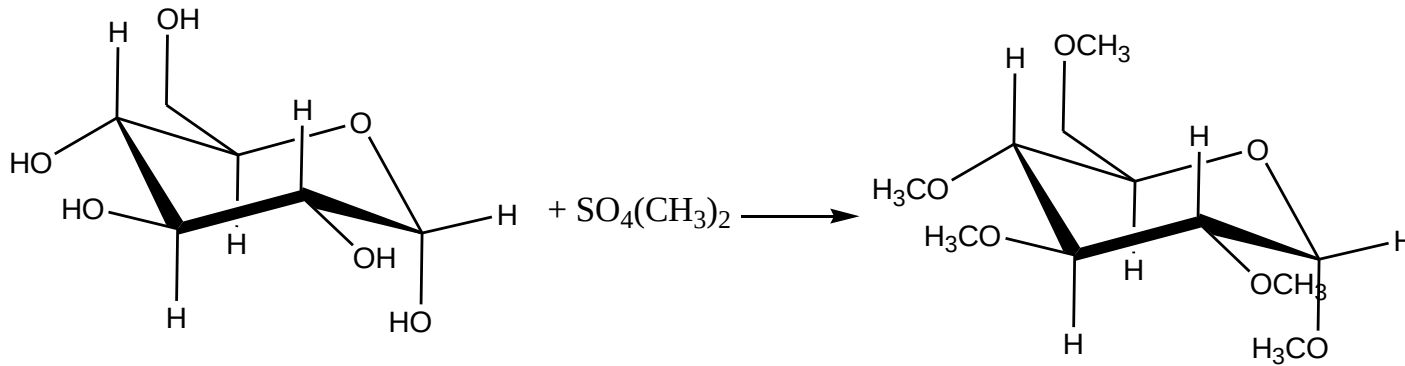


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

En présence d'un **méthylant fort** comme le Sulfate de diméthyle $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ les oses sont transformés à des éthers méthyliques.

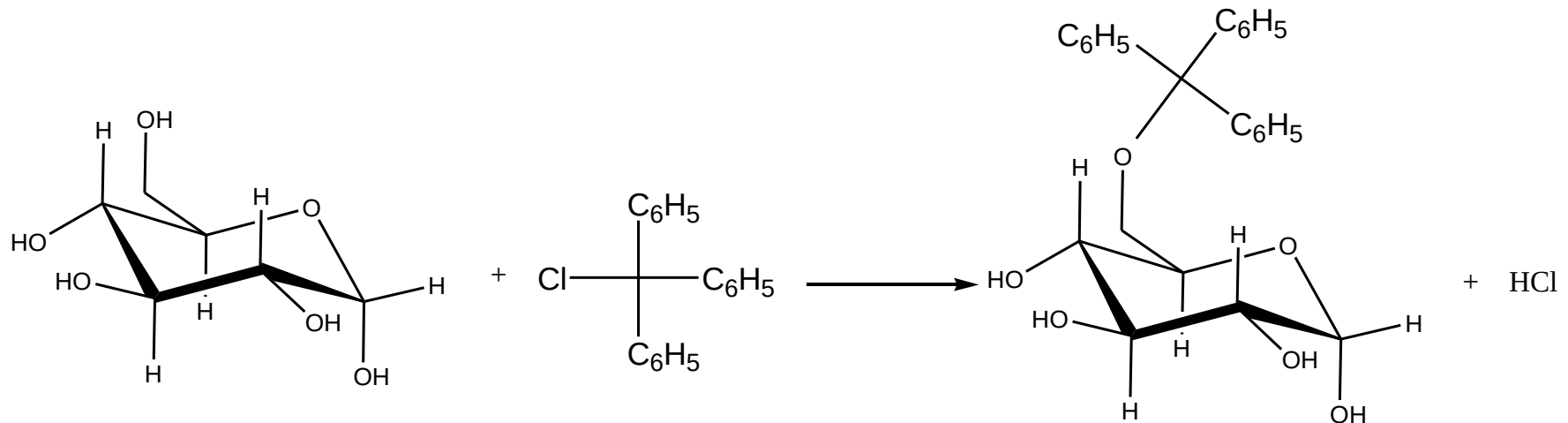


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Le chlorure de triphenylméthyle (**trityle**) réagit rapidement avec les fonctions alcool **primaire**.



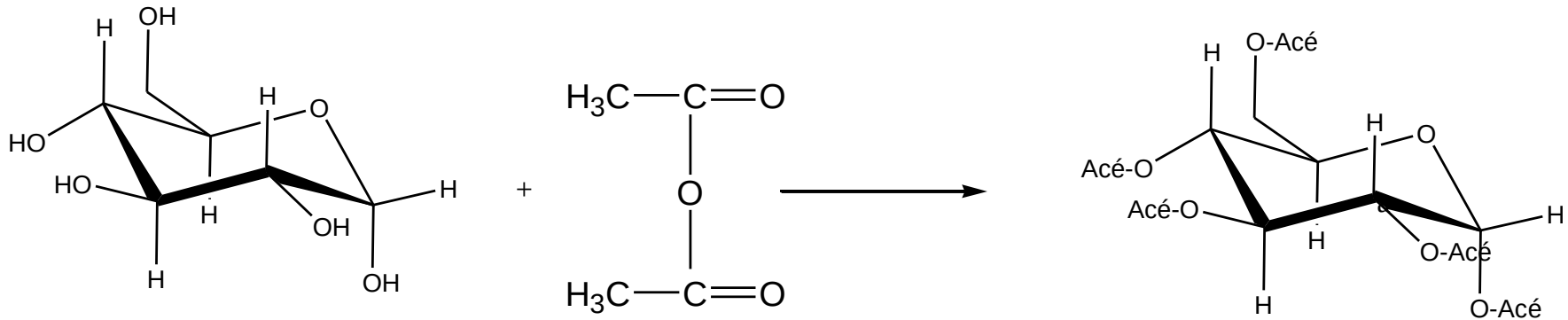
Les fonctions alcools secondaires réagissent très lentement avec le chlorure de triphenylméthyle

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Les hydroxyles libres peuvent être protégés par acétylation



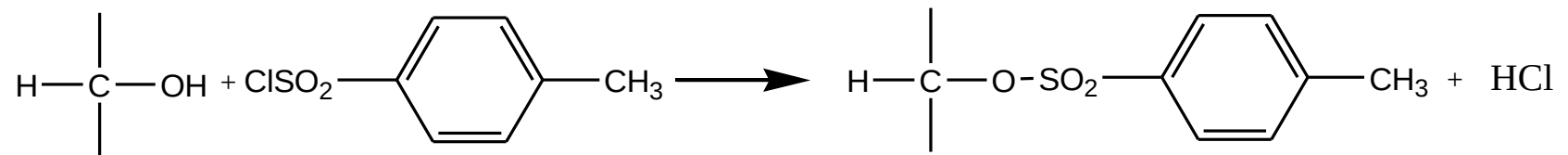
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

tosylation

Les fonctions alcools des oses réagissent avec le paratoluène sulfochlorure pour donner les dérivés para toluène sulfonyle.



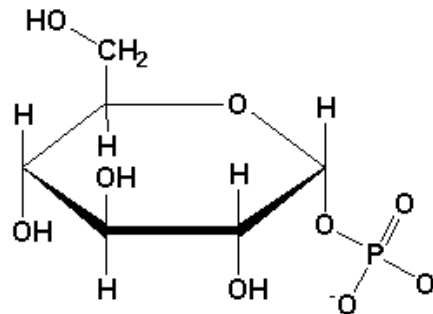
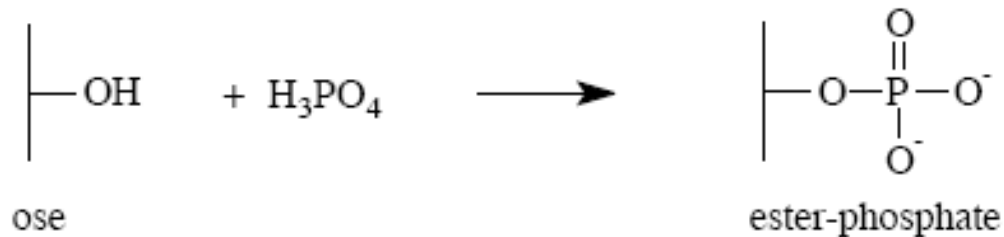
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Toutes les fonctions alcools des oses peuvent être estérifiées par des acides.

Le cas le plus rencontré est l'estérification par l'acide phosphorique, on obtient des dérivés phosphorylés, très importants dans le métabolisme glucidique.



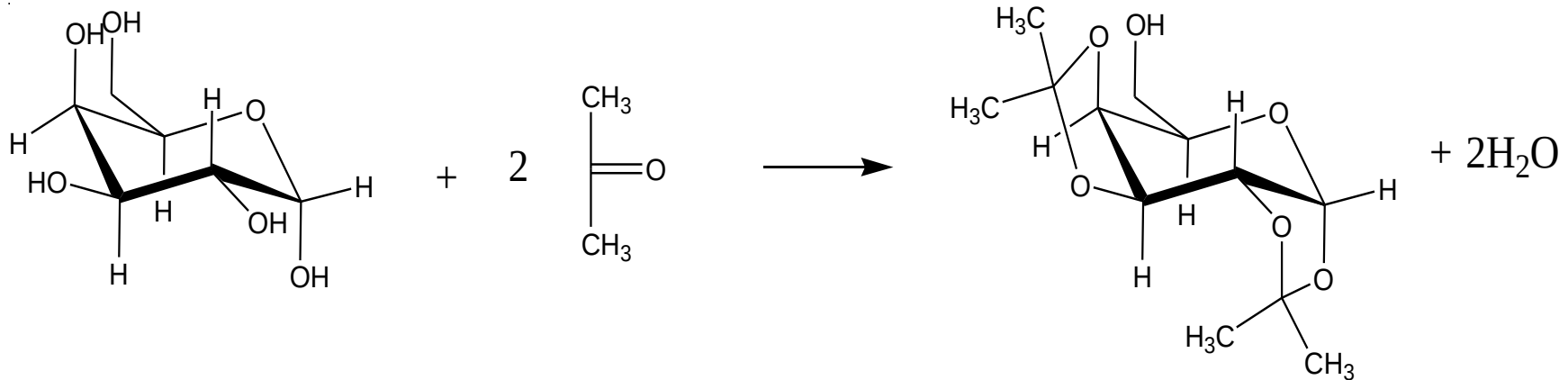
Glucose-1-phosphate

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Si deux hydroxyles, sont placés sur 2 carbones adjacents et **orientés dans le même sens** peuvent agir avec un cétone pour donner un acétal.

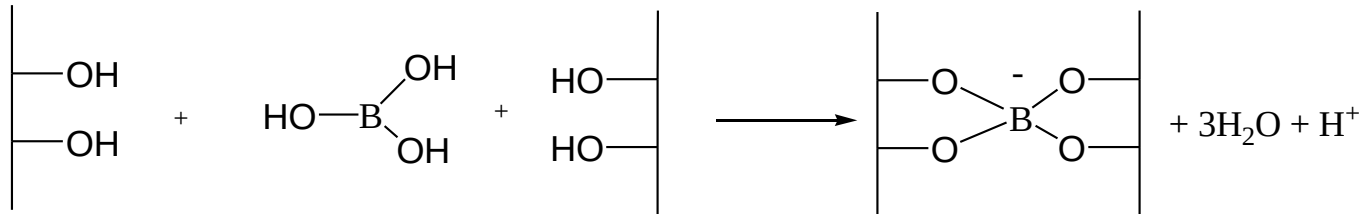


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

L'acide borique forme avec les groupements **cis glycol** des complexes chargés électriquement. On peut donc séparer ces complexes par électrophorèse ou chromatographie échangeuse d'ion (échangeuse d'anion).



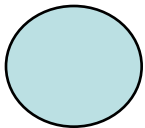
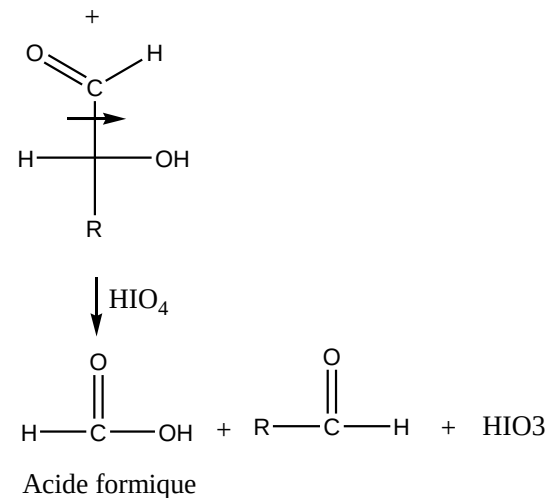
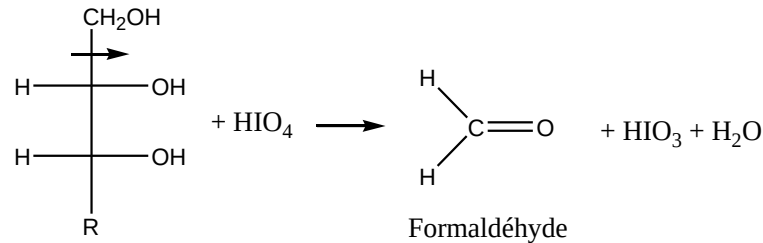
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

L'acide périodique oxyde les fonctions alcooliques adjacentes

- S'il y a une fonction alcool primaire au bout de la chaîne carbonée, il y a libération d'une molécule de formaldéhyde plus un aldéhyde ayant un carbone en moins.
- Si la chaîne se termine par un aldéhyde, il y a libération d'acide formique et un aldéhyde ayant un carbone en moins.



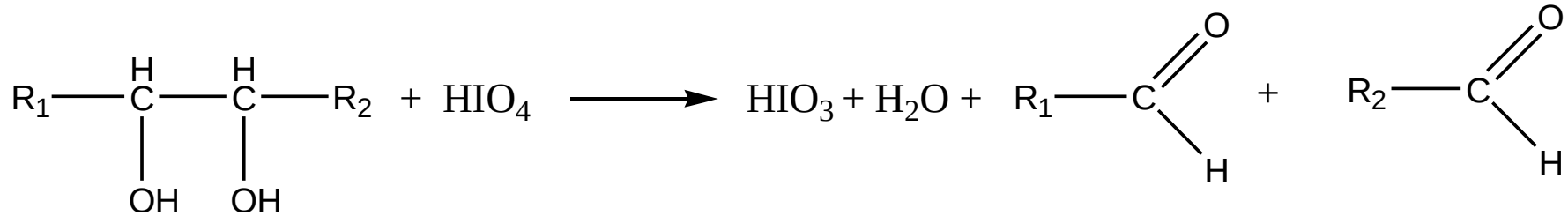
Acide formique

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Si les fonctions alcools adjacentes sont à l'intérieur d'une chaîne ou d'un cycle dont le reste est inaccessible à l'oxydation, il y a coupure de cette chaîne ou de ce cycle.



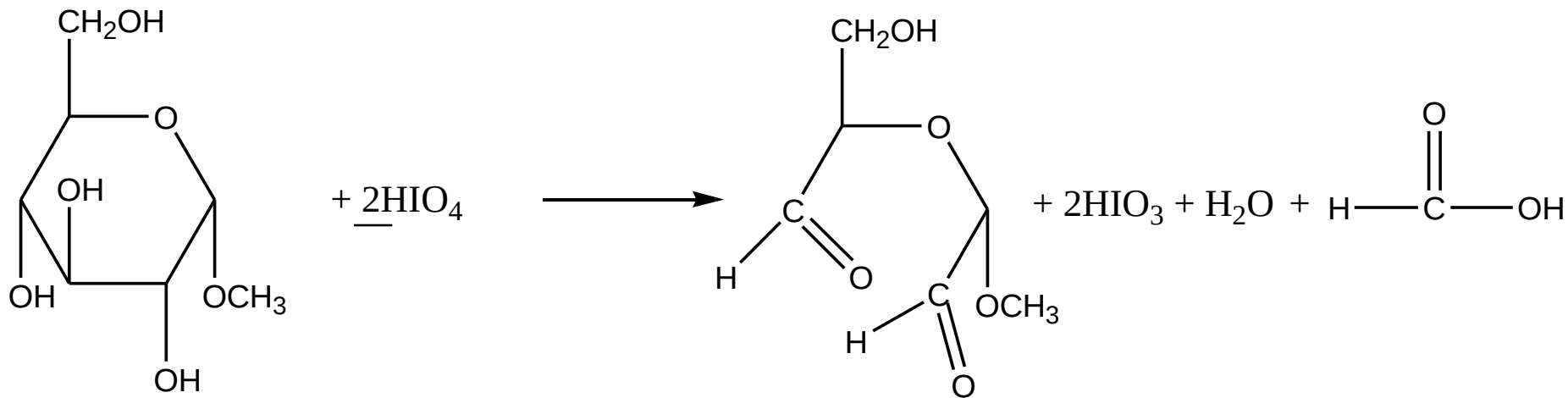
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

Dans le cas du cycle du glucose par exemple, c'est la liaison 1-2 qui est attaquée en premier.

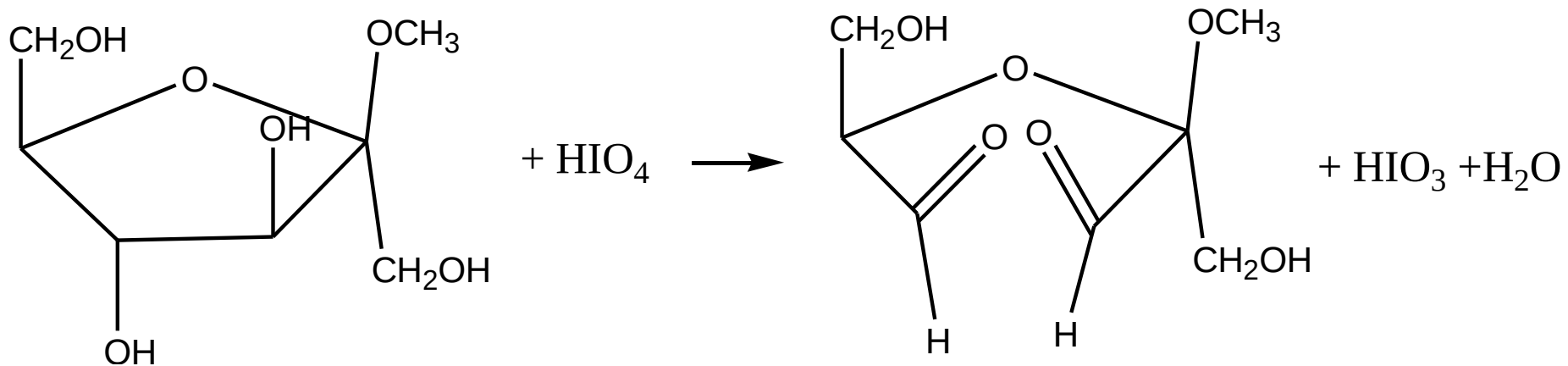
Si on bloque l'hydroxyle hémiacétalique, l'oxydation périodique ne pourra pas débiter par le carbone 1. Cette caractéristique est utilisée pour la détermination de la nature des cycles des oses.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

Dans le cas d'un cycle furane comme le fructose par exemple, il y a consommation d'une seule molécule d'acide périodique.

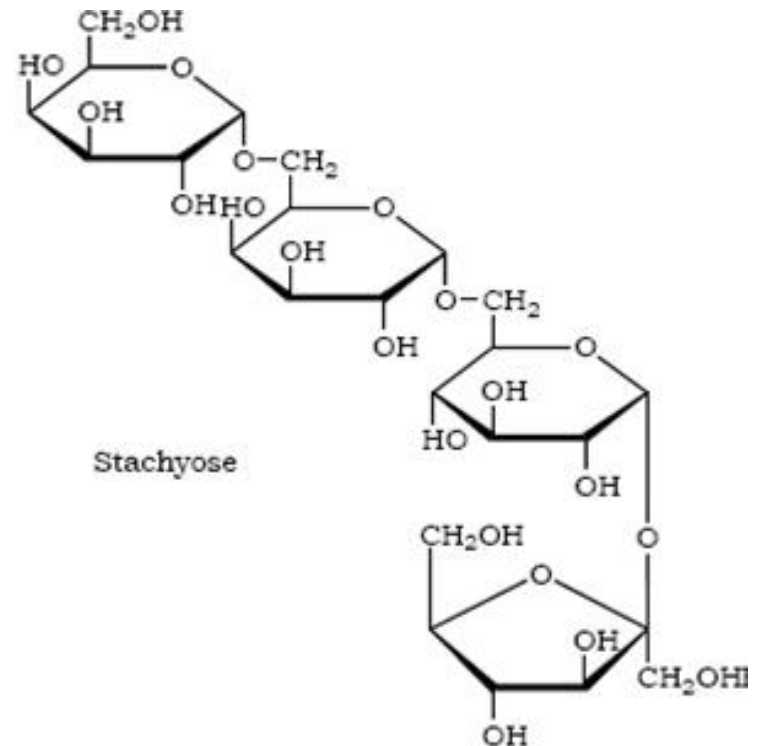


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

Exercice

Donner le bilan de l'oxydation d'une mole de Stachyose par l'acide périodique (nombre de moles d'acide périodique consommées et nombre de moles de formaldéhyde et d'acide formique formées).

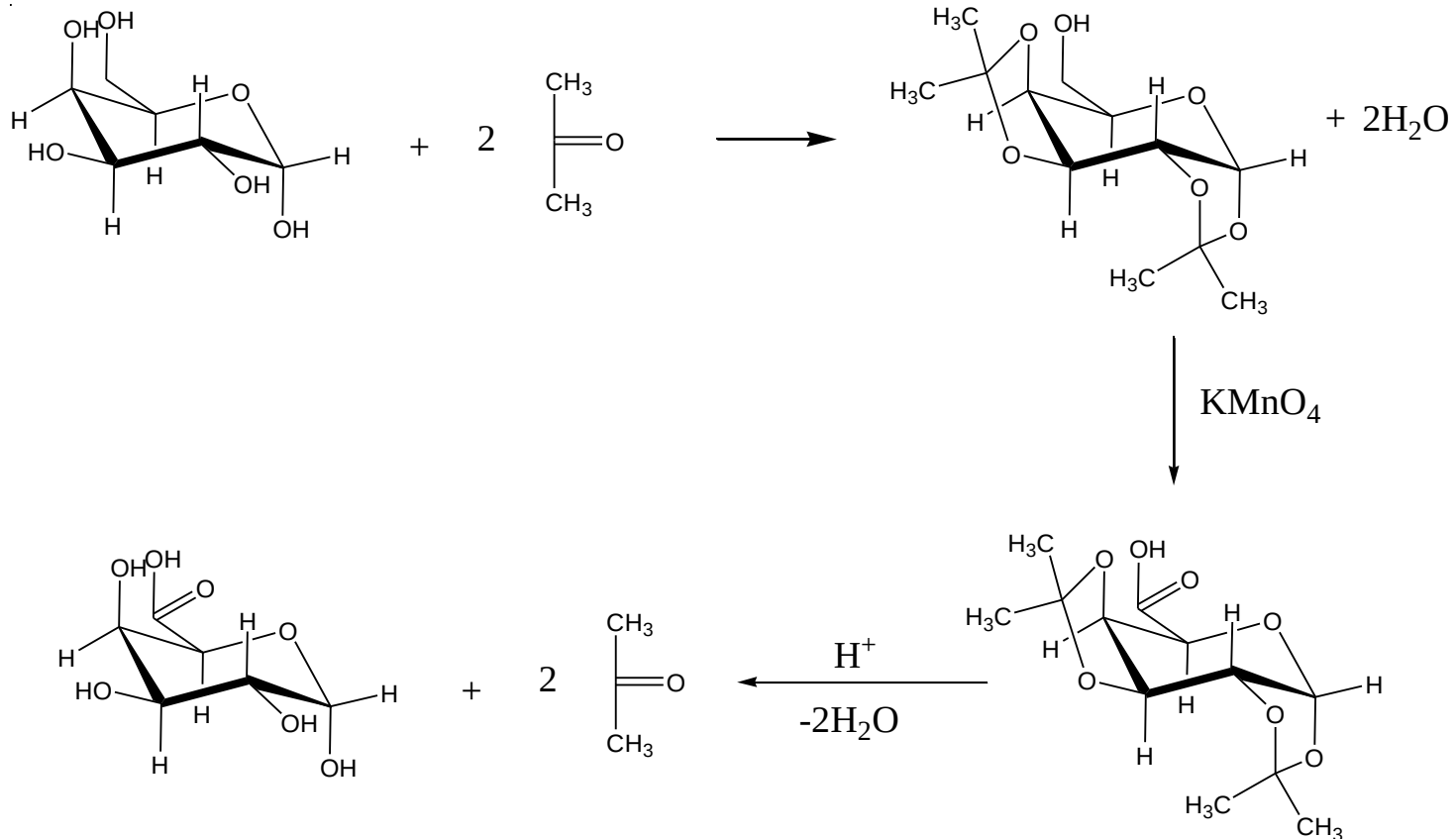


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées à la fonction alcool

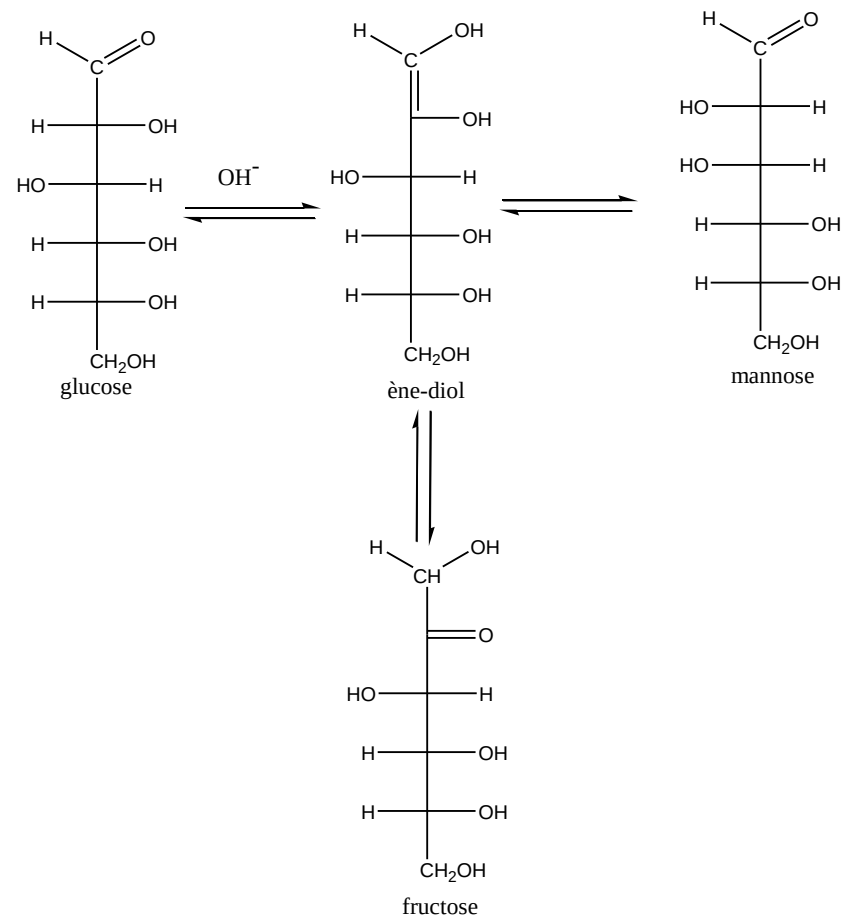
Pour oxyder sélectivement la fonction alcool primaire, il faut bloquer les fonctions alcools secondaires par acétalisation.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

En milieu légèrement alcalin, un aldose donne un mélange de trois oses (lui-même, son épimère et un cétose). L'épimérisation se fait par le passage par une forme intermédiaire ène-diol commune aux trois sucres.

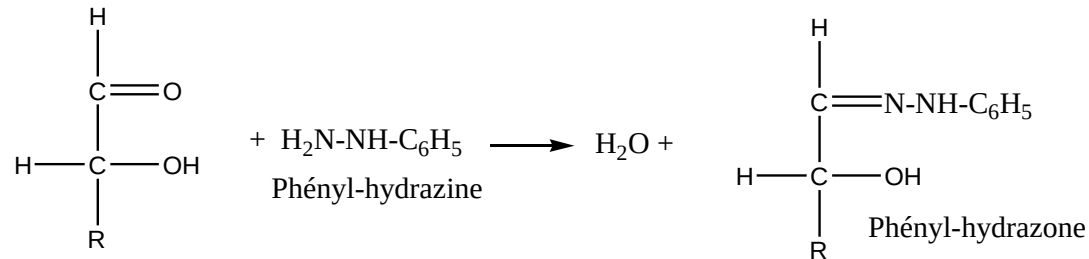


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

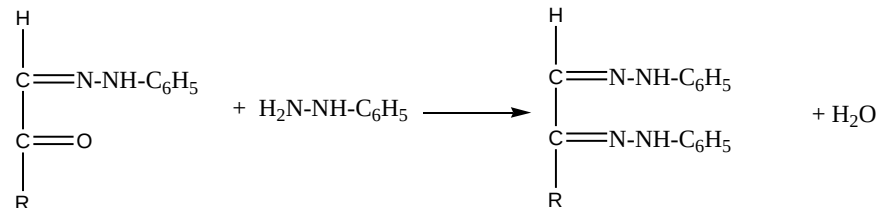
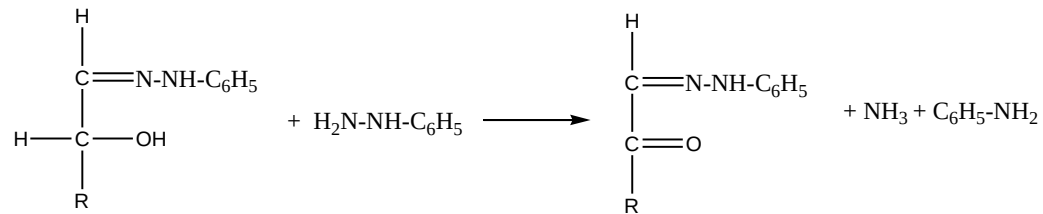
La formation d'osazone est un moyen de préparer les dérivés cristallins des oses. Ils sont très utilisés pour l'identification des sucres.

C'est une réaction qui se déroule en deux étapes. D'abord il y a une molécule de phényle-hydrazine qui réagit avec une fonction carbonyle pour donner une phényle-hydrazone.



Ensuite deux autres molécules de phénylhydrazine agissent pour donner une osazone.

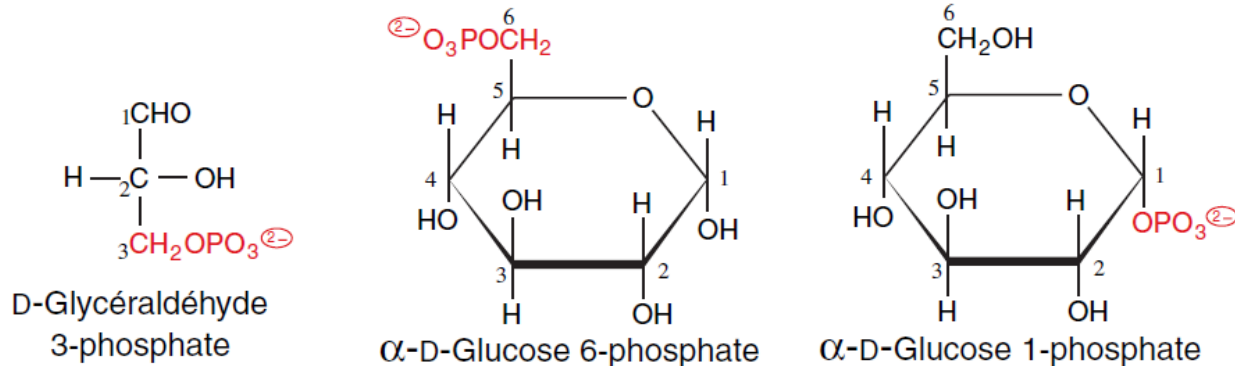
La réaction ne se produit pas aux autres atomes de carbones.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

DÉRIVÉS NATURELS DES OSES

Lors de la biosynthèse et du métabolisme des glucides, la plupart des systèmes enzymatiques reconnaissent, non pas les oses eux-mêmes, mais leurs dérivés phosphorylés : par exemple, les trioses phosphate (D-glycéraldéhyde 3-phosphate), le glucose 6-phosphate, le glucose 1-phosphate.

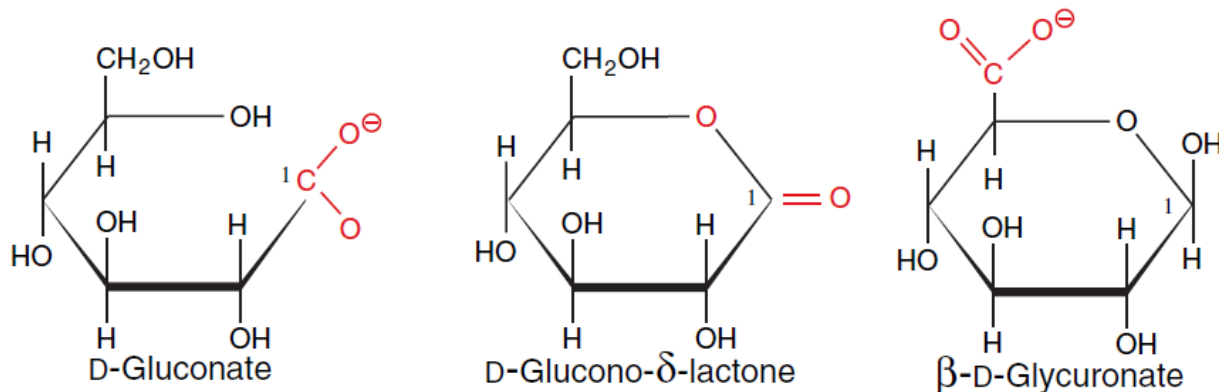


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

DÉRIVÉS NATURELS DES OSES

Les aldoses sont réducteurs, et l'oxydation de leur groupe carbonyle aldéhydique en un groupe carboxyle conduit aux acides aldoniques ; ainsi, au D-glucose correspond le D-gluconate susceptible de se lactoniser en D-glucono- δ -lactone.

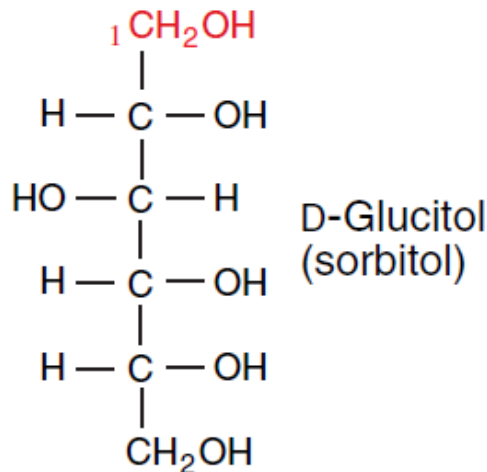
L'oxydation du groupe hydroxyle en C-6 donne l'acide uronique correspondant ; ainsi, au D-glucose correspond le D-glycuronate



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

DÉRIVÉS NATURELS DES OSES

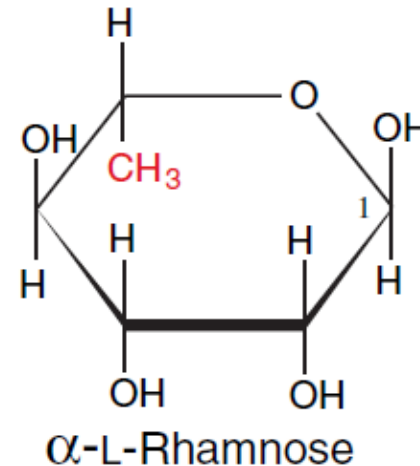
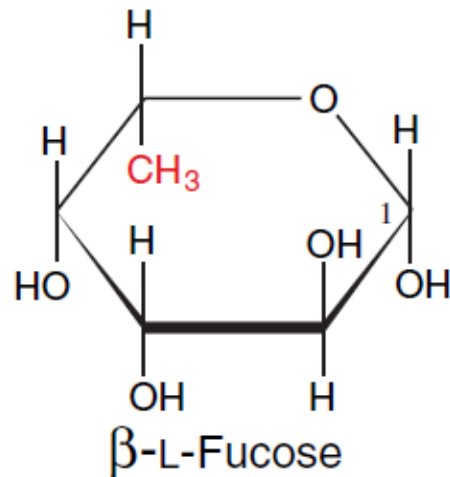
La réduction du groupe carbonyle aldéhydique des aldoses en un groupe hydroxyle conduit aux alditols ; ainsi, au D-glucose correspond le D-glucitol, souvent appelé sorbitol.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

DÉRIVÉS NATURELS DES OSES

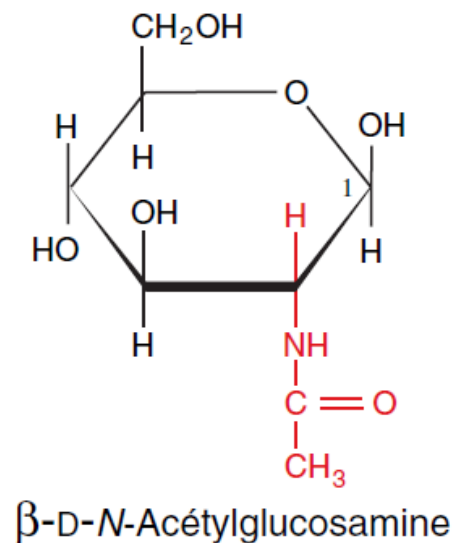
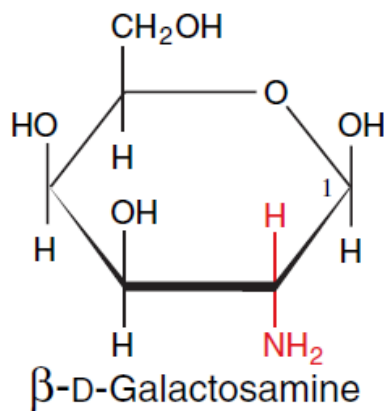
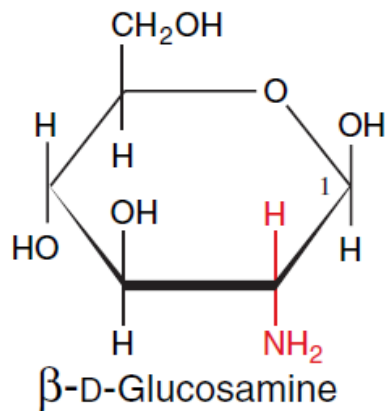
Un groupe hydroxyle peut être remplacé par un atome d'hydrogène, comme dans le L-fucose et le L-rhamnose qui deviennent des désoxyoses.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

DÉRIVÉS NATURELS DES OSES

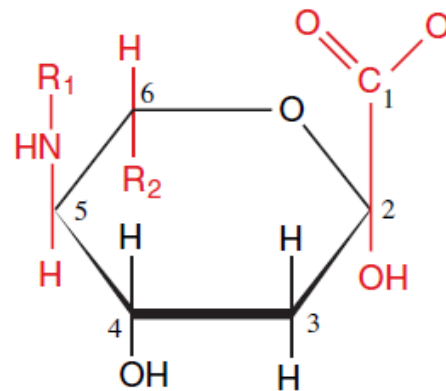
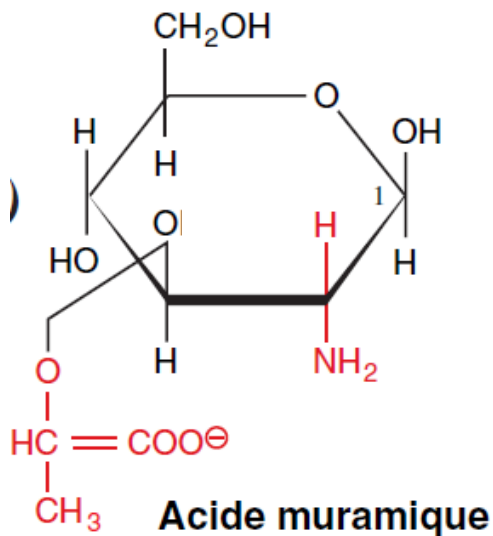
Un groupe hydroxyle peut aussi être remplacé par un groupe amine pour donner, par exemple, la glucosamine ou la galactosamine, acétylées ou non.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

DÉRIVÉS NATURELS DES OSES

Ces oses aminés peuvent subir des substitutions supplémentaires et conduire, entre autres, à l'acide muramique ou à l'acide neuraminique dont les dérivés N-acétylés ou N-glycolylés sont appelés acides sialiques.



$R_1 = -$ Acétyle ou glycolyle ($\text{HO-CH}_2\text{-CO-}$)

$R_2 = -$ $(\text{CHOH})_2\text{-CH}_2\text{OH}$

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

LES OSIDES

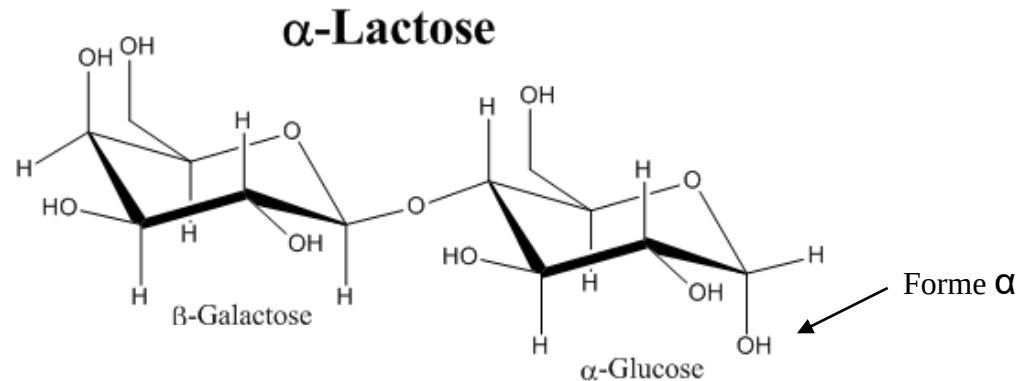
- un oside est un composé ayant une liaison –o- osidique (glycoside)
- un hétéroside est un sucre formé par une liaison entre une molécule osidique et non osidique (aglycone).
- un holoside est un oside constitué de l'union d'un ou plusieurs oses
- un oligoside est formé de 2 à 10 oses. Au-delà de 10, on parle de polyosides.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

LES OSIDES

oligosides (oligosaccharides)

- **1er cas** : la liaison se fait entre OH réducteur d'un ose et un OH alcoolique d'un autre oses. C'est le cas le plus fréquent : le Lactose par exemple, qui est un sucre abondant dans le lait :



Lactose en forme α = β -D-galactopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4) α -D-glucopyranose

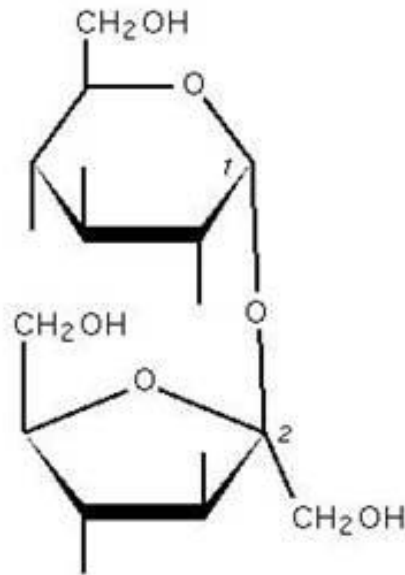
Il reste un groupement réducteur libre, il y a possibilité d'anomérisation. Dans un tel cas on rajoute le suffixe « yl » au radical de l'ose dont le OH réducteur est engagé dans la liaison et on place le suffixe « ose » à la fin.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

LES OSIDES

oligosides (oligosaccharides)

- 2ème cas : il arrive que le second sucre soit engagé dans la liaison osidique par son OH réducteur. Dans ce cas, on rajoute le suffixe « ide » à la fin. Le sucre qui en résulte (disaccharide) n'est pas réducteur. Il n'y a pas de possibilité d'anomérisation et la liaison sera appelée diosidique.



Saccharose = α -D-glucopyranosyl(1→2) β -D-fructofurannoside

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

LES OSIDES

Les polysaccharide.

On distingue deux types de polysaccharides :

- polysaccharide de réserve
- polysaccharide de structure

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

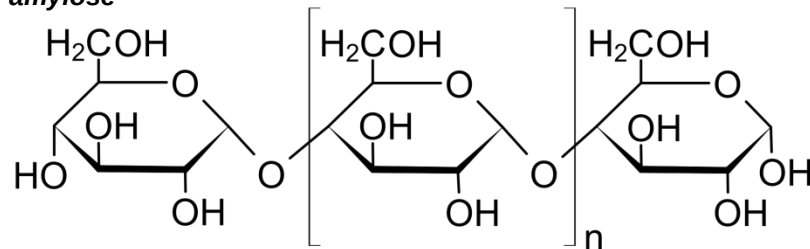
LES OSIDES

Les polysaccharide.

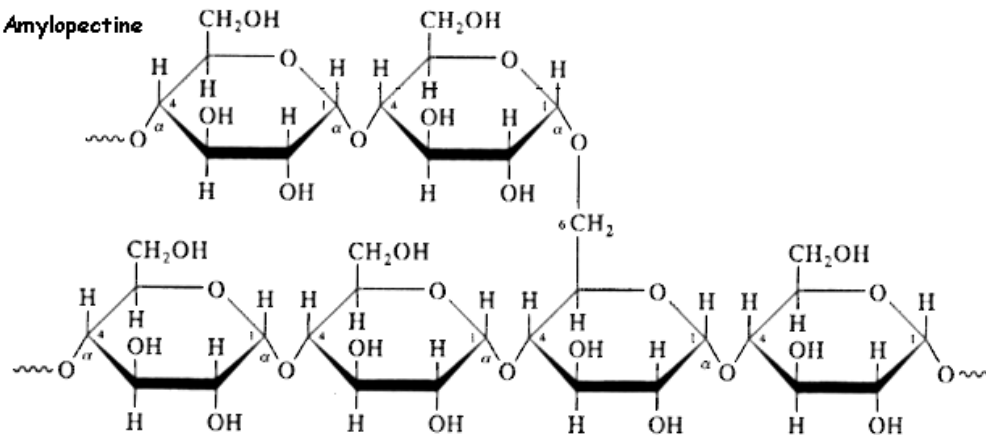
polysaccharide de réserve

Amidon

amylose



Amylopectine



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

LES OSIDES

Les polysaccharide.

glycogène

sa structure est voisine à celle de l'amylopectine mais fortement branchée.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

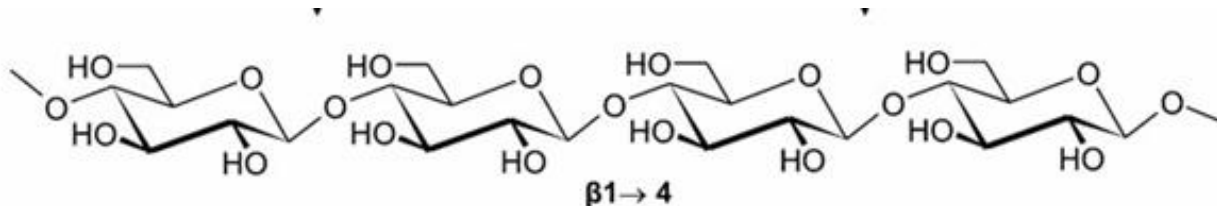
LES OSIDES

Les polysaccharide.

polysaccharide de structure

la cellulose

Elle est principalement responsable de la structure des parois cellulaires des végétaux. Elle n'est pas hydrolysable par des enzymes présentes chez l'homme, de sorte qu'elle n'a pas l'importance alimentaire de l'amidon. La cellulose est constituée de longues chaînes exclusivement linéaire formées d'unités D-glucose reliées par des liaisons β -1 $\rightarrow$ 4 glucoside. Ces chaînes s'associent entre elles par des liaisons hydrogène entre OH du C3 d'un glucose et l'oxygène hétérocyclique de l'autre glucose. Ces types de liaisons confèrent à cette substance des structures fibreuses compacts insolubles qui sont à la base de l'utilisation industrielle de la cellulose (papier, tissu....). La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre.



Cellulose

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

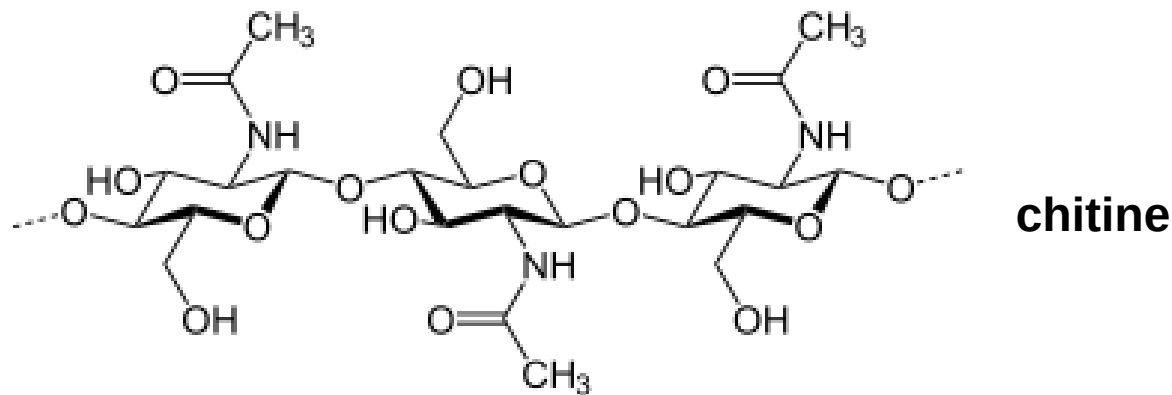
LES OSIDES

Les polysaccharide.

la chitine

C'est un polymère de N acétylglucosamine dont les molécules sont unies en enchaînements linéaires par de liaisons β - 1->4.

Ils se trouvent liés à des sels minéraux et à des protéines. Ils constituent le composant organique majeur des carapaces chez les insectes et l'exosquelette des arthropodes.

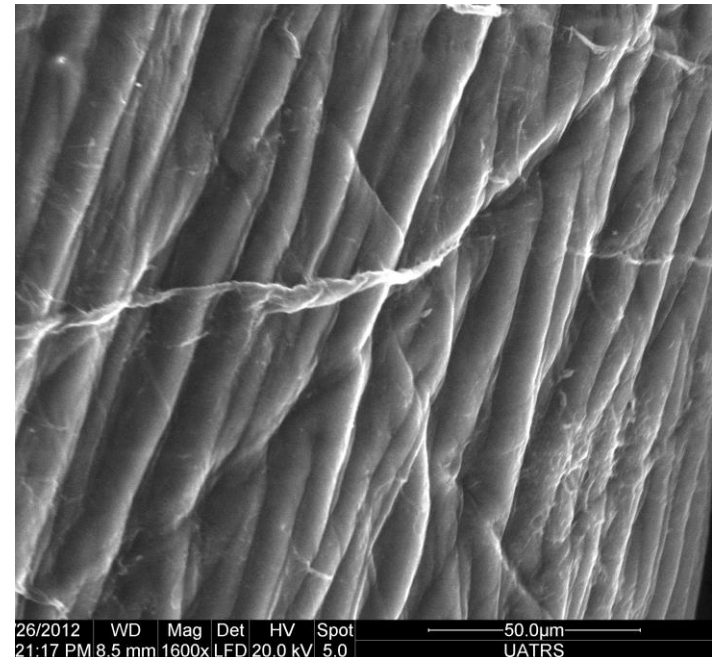
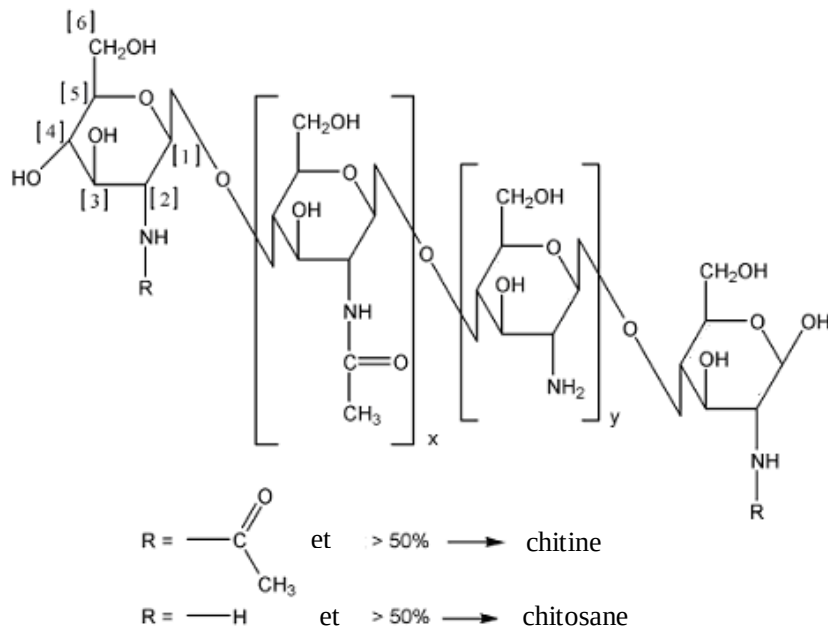


STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

LES OSIDES

Les polysaccharide.

Après désacétylation de la chitine on obtient le chitosane. En conséquence, on appelle chitosane tout échantillon avec des degrés d'acétylation résiduels inférieur ou égale à 50%.



Micrographies MEB du chitosane, Dahmane et al, 2014

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES GLUCIDES

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OSES

propriétés liées au groupement carbonyle réducteur

Exercice :

Le glucose donne par réduction un polyalcool appelé sorbitol.

1. Ecrire la formule du D-sorbitol.
2. Est-il possible d'obtenir du D-sorbitol à partir d'autres oses ? Si oui, donner leur(s) formule(s) et leur(s) nom(s).