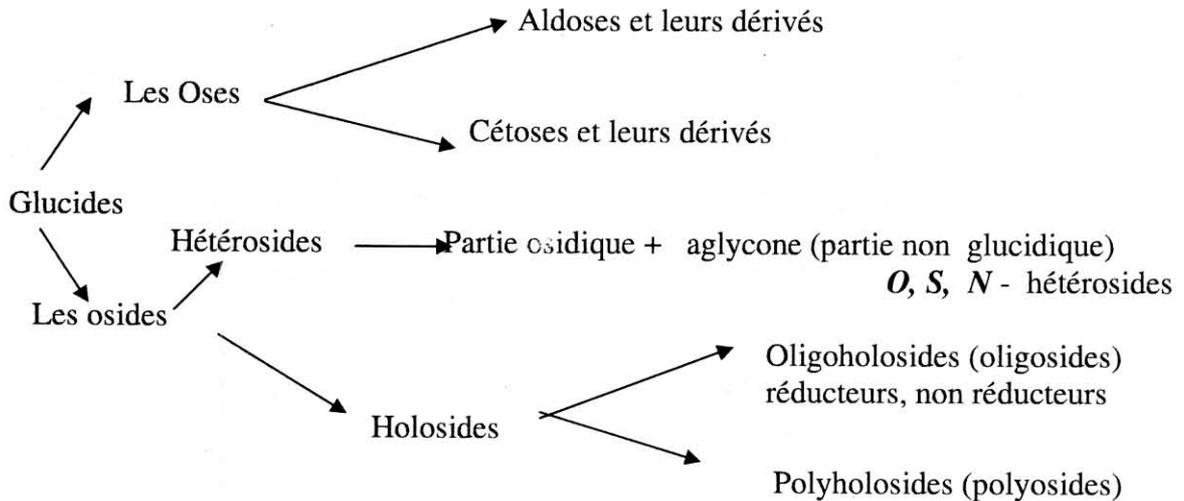


CHAPITRE I

Les *GLUCIDES*



I- Définition : Les glucides sont des substances naturelles ou synthétiques comprenant :

- Les Oses ou sucres simples
- Les Osides, qui libèrent par hydrolyse une ou plusieurs molécules d'oses

II- Les oses :

- **Définition** : Substance non hydrolysable caractérisée par la présence

- . d'une fonction réductrice : Pseudoaldehydique pour les aldoses ou pseudocétonique pour les cétooses
- . de n fonctions alcools (primaires ou secondaires)

- **Classification** : les oses sont classés selon le **nombre de leurs atomes de carbone** et la nature du **groupement carbonyle** (le premier élément ayant 3C) :

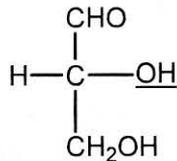
	3C = triose	4C = tétrose	5C = pentose	6C = hexose
Aldose	Aldotriose	aldotétrose	aldopentose	aldohexose
Cétoose	cétotriose	cétotétrose	cétopentose	Cétohexose

- Structure et nomenclature des aldoses

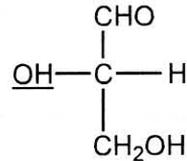
1- Structure linéaire (ou plane) = Fisher

- présence de carbones asymétriques (C ayant 4 substituants différents notés C*), stéréoisomérisie

Exemple: Glycéraldéhyde (en respectant la convention de Fischer)

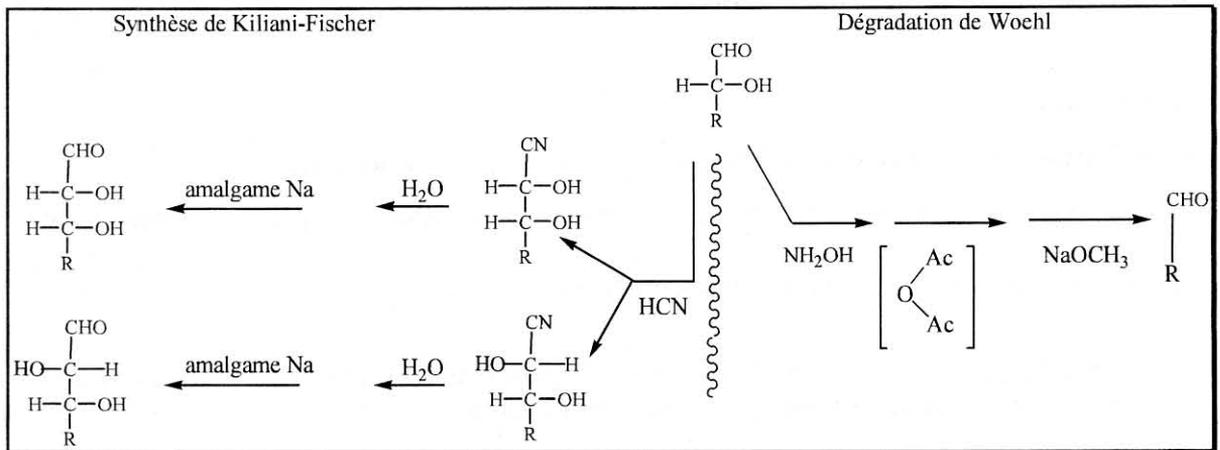


- OH de C_{n-1} à droite
Série D



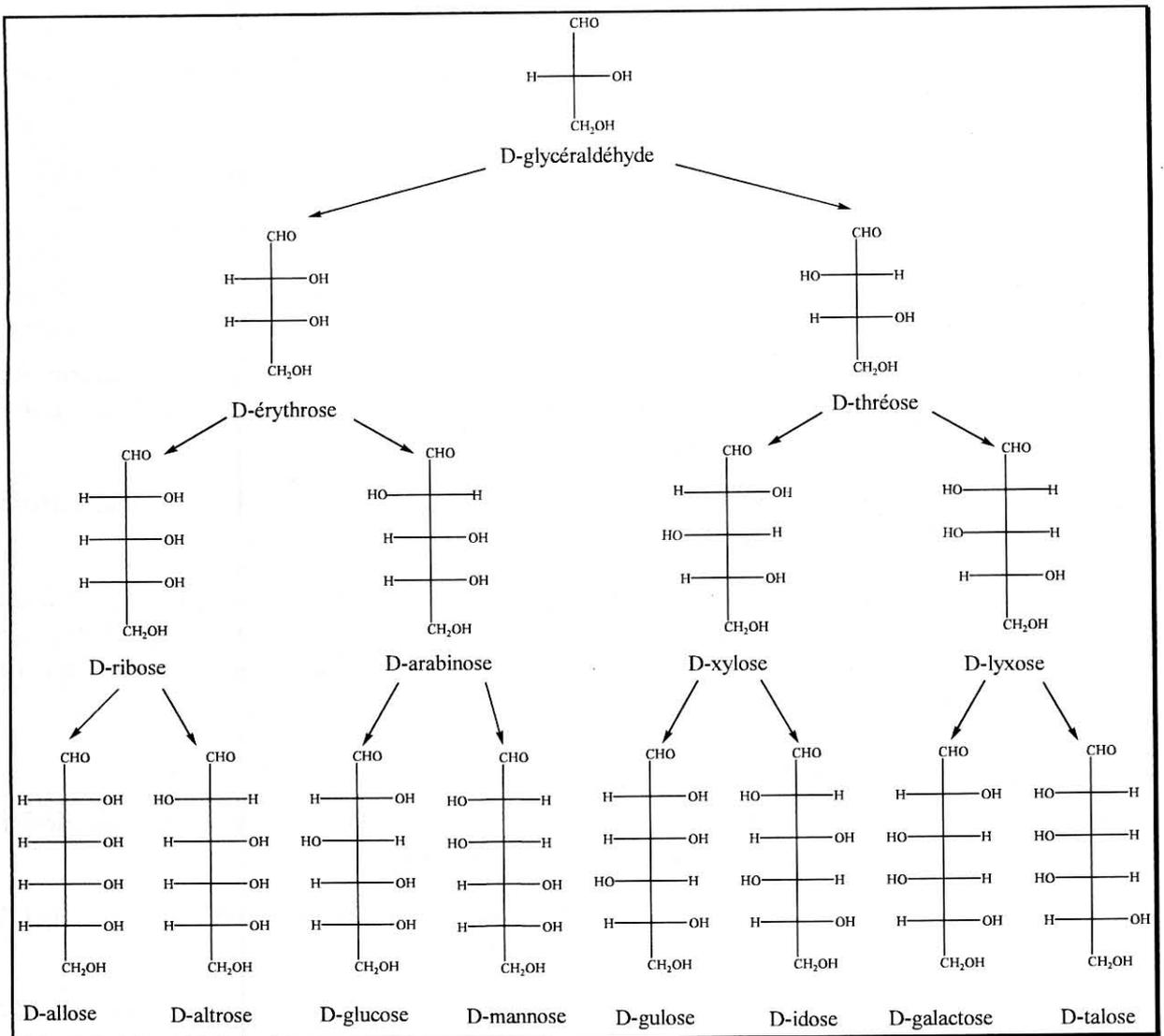
OH de C_{n-1} à gauche
Série L

- Filiation des oses (Série D) :



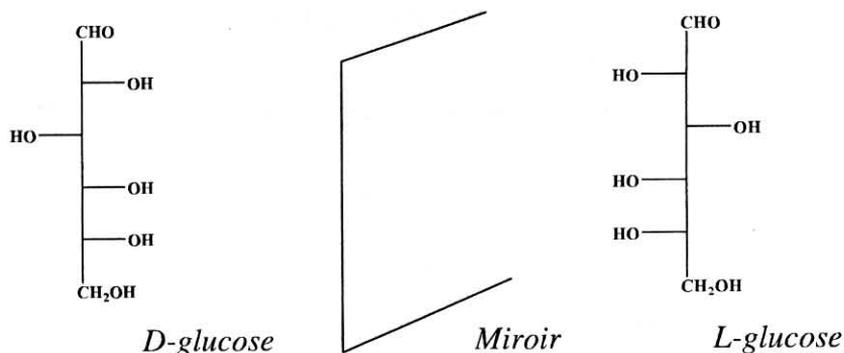
En utilisant sa méthode, Kiliani a synthétisé tous les aldoses de la série «D» en partant du D- glycéraldéhyde et obtenu les représentations du tableau ci-dessous

SERIE DES ALDOSES



De la même façon, en partant du L- glycéraldéhyde il est possible de synthétiser les aldoses de la série « L ». Il est toutefois plus simple de ce servir de la remarque suivante:

Les oses de série D et de série L énantiomères, ils sont simplement « *images* » les uns des autres dans un miroir. Ainsi la structure linéaire du L- glucose se trouvera-t-elle comme suit en partant de celle du D- glucose, on obtient le L- glucose



2- Structure cyclique (Haworth) :

Une série de propriétés des oses relatives à leur réactivité chimique en solution, ne peuvent être expliquées par la seule forme linéaire étudiée jusqu'ici. La formule linéaire des oses n'est pas satisfaisante pour un certain nombre de raisons :

- Les oses ne donnent pas la réaction de SCHIFF (recoloration de la Fuschine préalablement décolorée par SO_2), qui est une réaction caractéristique du groupement aldéhyde.
- Les oses se combinent aux alcools, mais donnent uniquement des hémicétons ; L'ose étant le glucose et l'alcool le méthanol, il y a formation de deux méthyl-D-glucosides à pouvoir rotatoire différent ; il y a donc un centre d'asymétrie moléculaire supplémentaire, que ne peut expliquer la structure linéaire.
- La structure linéaire ne permet pas d'expliquer le phénomène de mutarotation.
- Par méthylation d'un ose hydraté, comme le glucose, on devrait obtenir un dérivé héptaméthylé ; dans la pratique un dérivé pentaméthylé est obtenu.

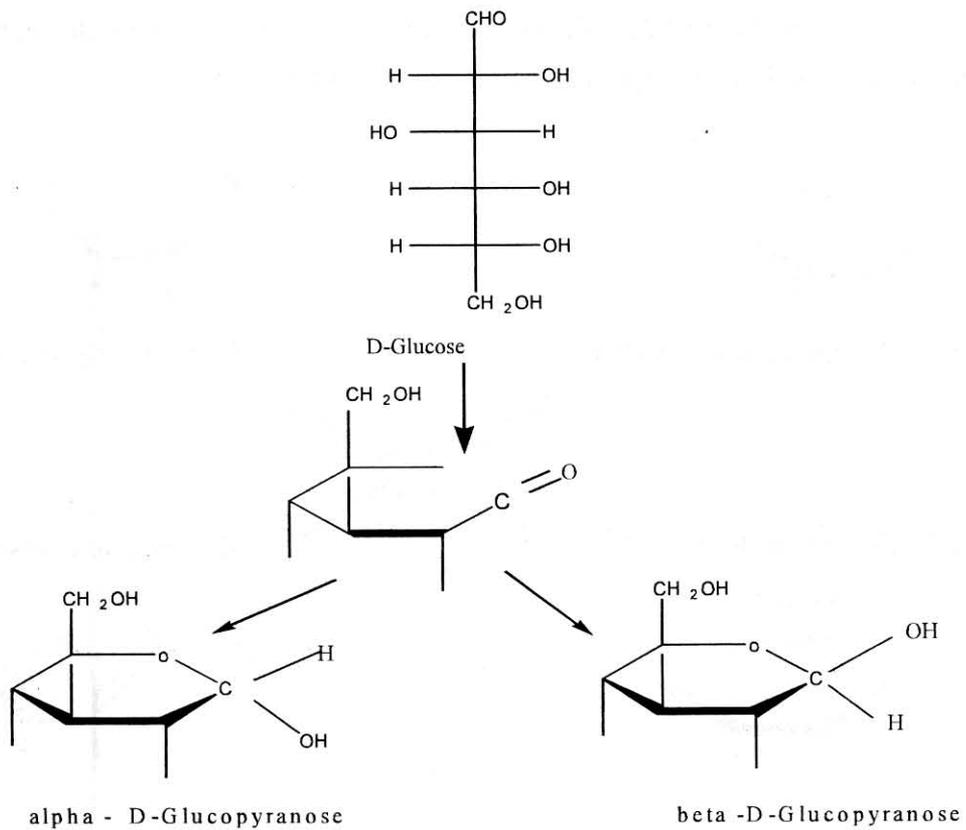
Les formes cycliques naturelles dérivent de la formation d'un pont oxydique entre le C1 et les C4 ou C5.

Haworth, par analogie avec les hydrocarbures hétérocycliques leur a donné ensuite une représentation dans l'espace qui correspond au tableau suivant :

Pont Oxydique	cycle	structure de	Apparenté au	nomenclature
1 - 5	hexagonal		pyranne	pyranose
1 - 4	pentagonal		furanne	furannose

- **Passage de la forme linéaire à la forme cyclique formellement dérivée du pyranne**

Exemple : cyclisation du glucose



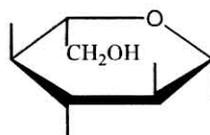
On retrouve bien deux formes de D-glucose donc deux isomères appelés « **anomères** ».

L' anomérie se définit par la position de l'OH réducteur (porté par le C1 pour les aldoses) par rapport au plan de l'hétérocycle :

- anomère α si l'OH est au-dessous du plan (soit en « Trans » par rapport au C6
- anomère β si l'OH est au-dessus du plan (soit en « Cis » par rapport à ce même C6

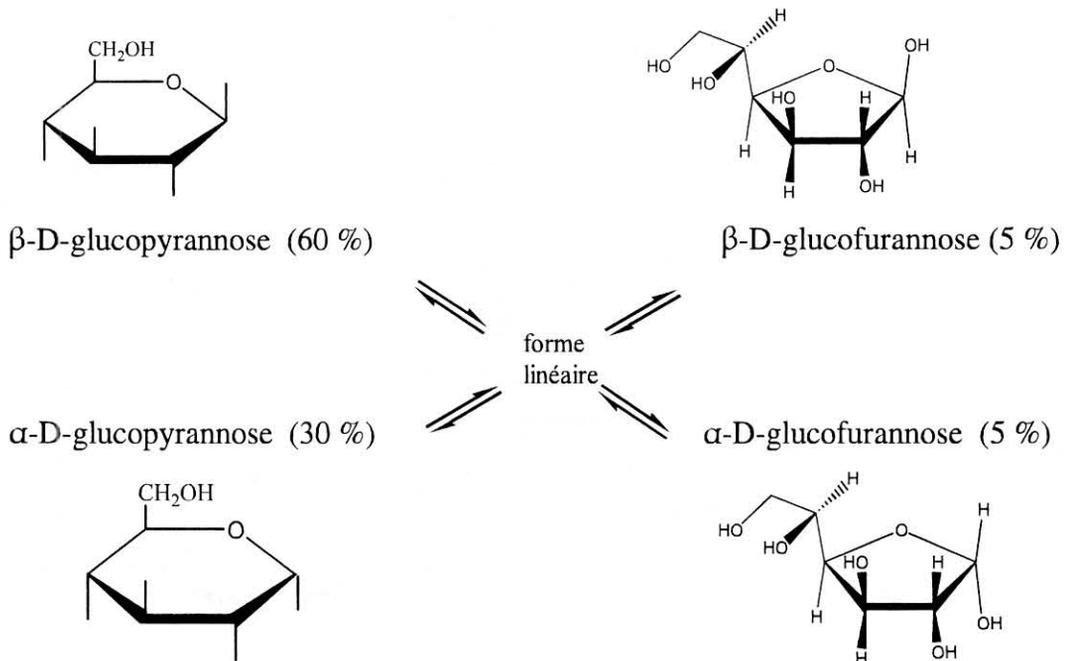
Remarque :

Dans le cas des oses de la série L le C6 est en- dessous du plan de l'hétérocycle et de ce fait, l'anomère β aura aussi son OH porté par le C1 au-dessous.



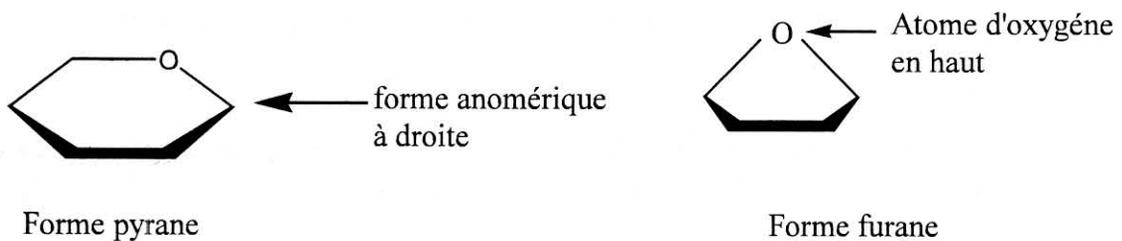
Le glucose existe aussi sous forme d'un dérivé furannique (α ou β). Cependant les **formes stables** des oses à l'état libre sont **pyranniques**. C'est ainsi que pour le glucose on a 90 % de D-glucopyranose pour 10 % de D- glucofurannose.

On peut représenter ainsi l'équilibre qui se crée à l'état libre entre les différentes formes du D-glucose : cet équilibre est appelé « équilibre de mutarotation »



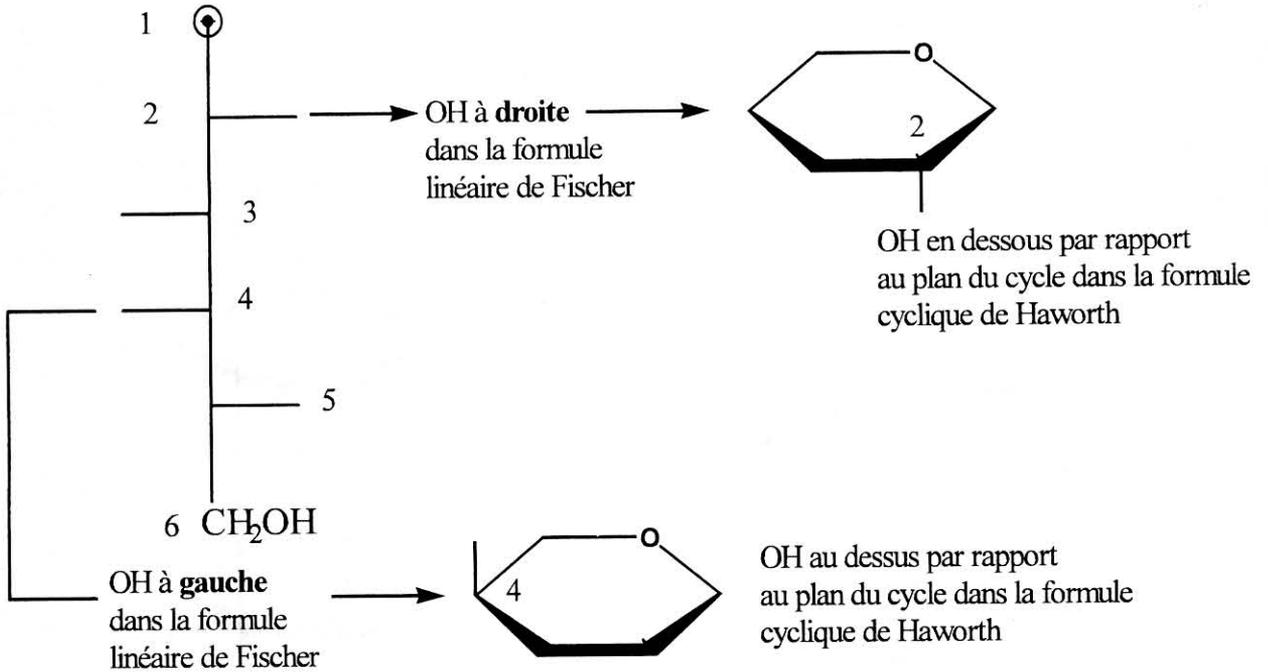
REGLES CONCERNANT L'ECRITURE DES OSES SOUS FORME CYCLIQUE

Les règles suivantes ne peuvent être appliquées que lorsque l'ose écrit sous la forme cyclique de Haworth est représenté avec son carbone anomérique à droite (forme pyrane) ou avec l'atome d'oxygène en haut (forme furane) comme indiqué ci-dessous :



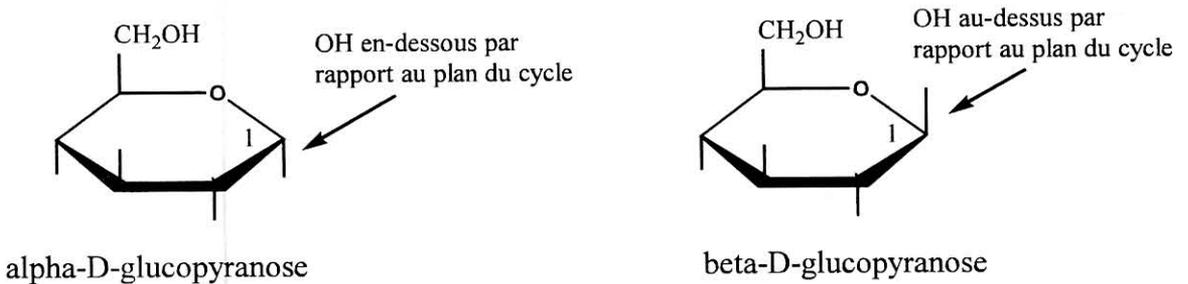
- Les hydroxyles situés à droite par rapport à l'axe vertical de la chaîne carbonée dans la représentation linéaire de Fischer se retrouvent en dessous par rapport au plan du cycle dans la formule cyclique de Haworth.

Inversement, les OH situés à gauche dans la formule linéaire sont au dessus par rapport au plan du cycle dans la formule cyclique.



Pour chaque ose de la **série D**, l'**anomère α** s'écrit en positionnant l'OH porté par le carbone anomérique **en dessous** par rapport au plan du cycle. Cet OH se retrouve **au dessus** du plan du cycle dans le cas de l'**anomère β** des oses de la série D.

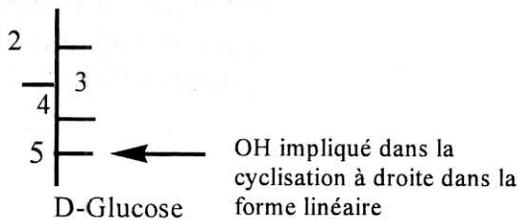
Cette règle est inversée dans le cas des oses de la série L : dans le cas de l'**anomère α** , l'OH anomérique est au dessus par rapport au plan du cycle et, dans le cas de l'**anomère β** , l'OH anomérique est **en dessous** par rapport au plan du cycle.



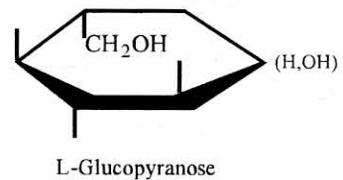
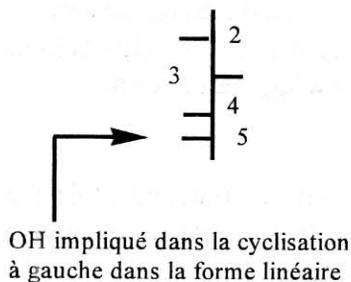
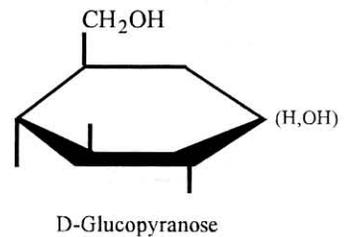
- La partie de la molécule qui ne fait pas partie du cycle (par exemple, la fonction alcool primaire portée par le carbone n°6 dans le cas des hexopyranoses) est au dessus par rapport au plan du cycle lorsque l'hydroxyle secondaire impliqué dans la cyclisation de la molécule est à droite dans la représentation linéaire de Fischer.

Inversement, cette partie de la molécule est en dessous par rapport au plan du cycle lorsque l'OH secondaire impliqué dans la cyclisation de la molécule est à gauche dans la représentation linéaire de Fischer.

Exemple n°1

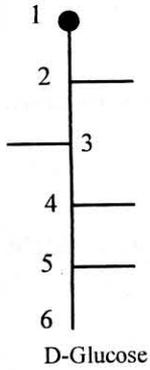


OH porté en C6 au-dessus par rapport au plan du cycle

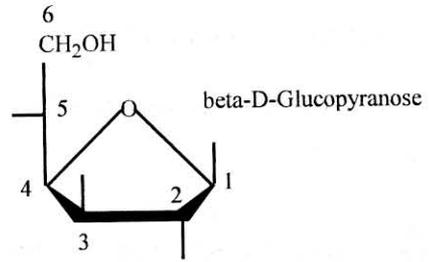


CH₂OH porté en C6 en-dessous par rapport au plan du cycle

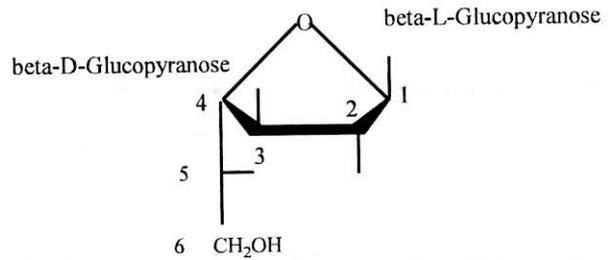
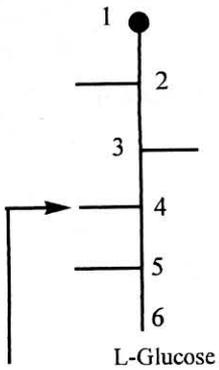
Exemple n°2



OH impliqué dans la droite dans la formule linéaire



CH₂OH porté par C₆ et OH porté par C₅ au-dessus par rapport au plan du cycle



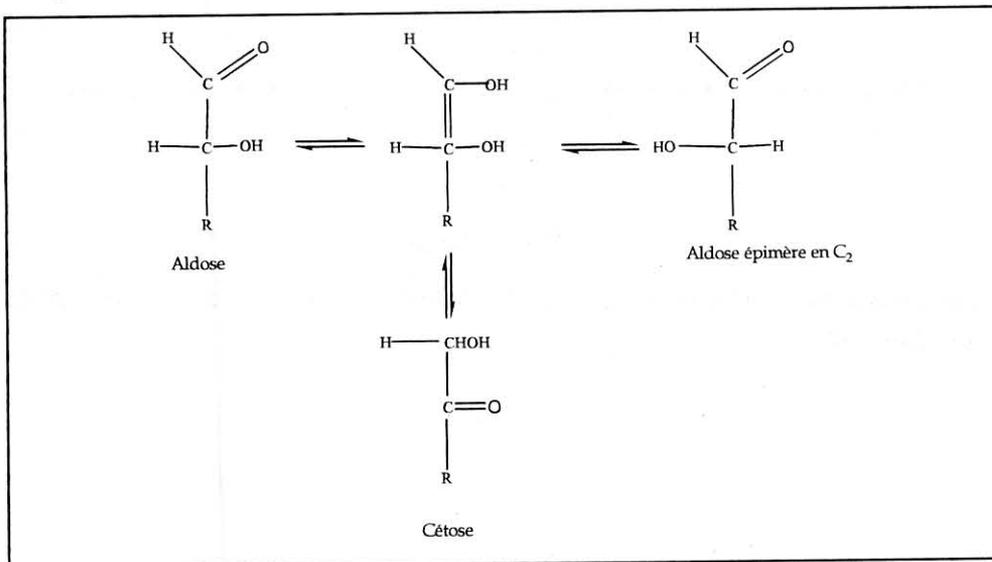
CH₂OH porté par C₆ et OH porté par C₅ en-dessous par rapport au plan du cycle

- Structure et nomenclature des cétooses

1- Structure linéaire

a- Interconversion de LOBRY DE BRUYN :

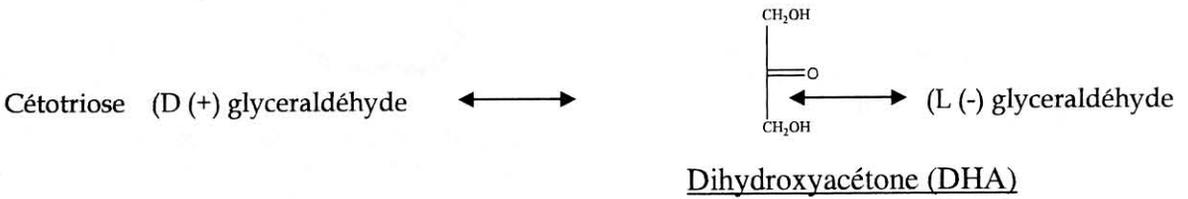
Un aldose, son épimère en C₂ et le cétoose correspondant (ayant le même nombre de C) sont en équilibre de la façon suivante par la forme « ène-diol »



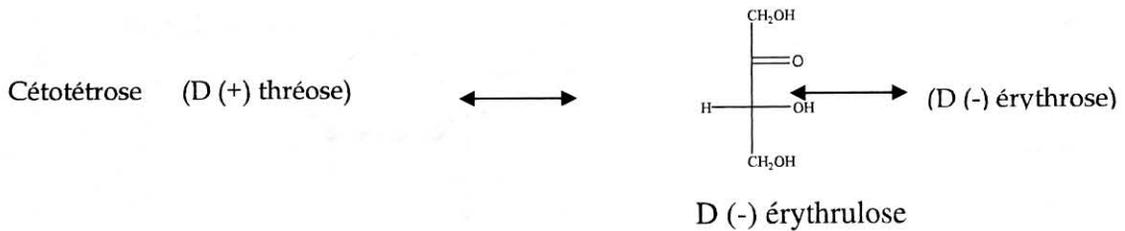
Remarque:

Cette interconversion est réalisée «*in vivo*» par les **ISOMERASES**

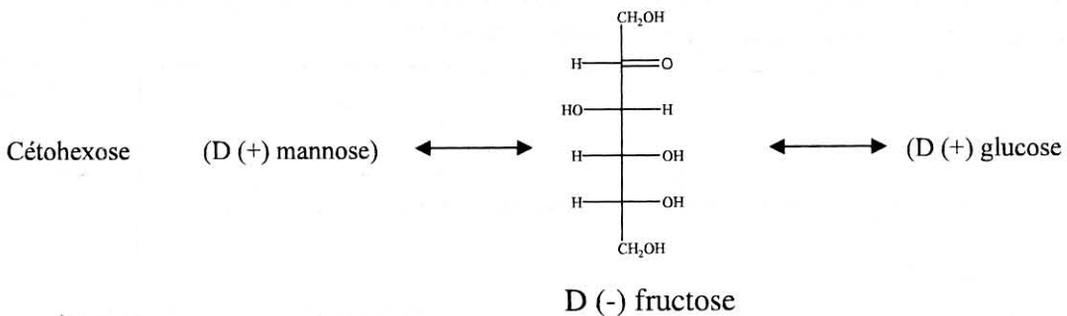
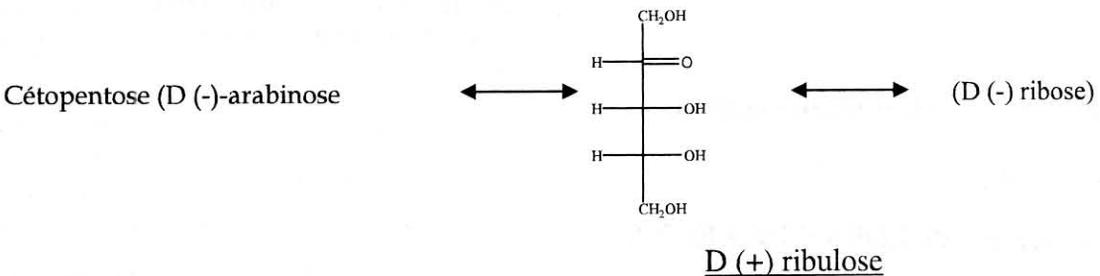
b - Tableau des cétooses Seuls sont indiqués les cétooses importants et les aldoses correspondants.



Remarque : pas de C*

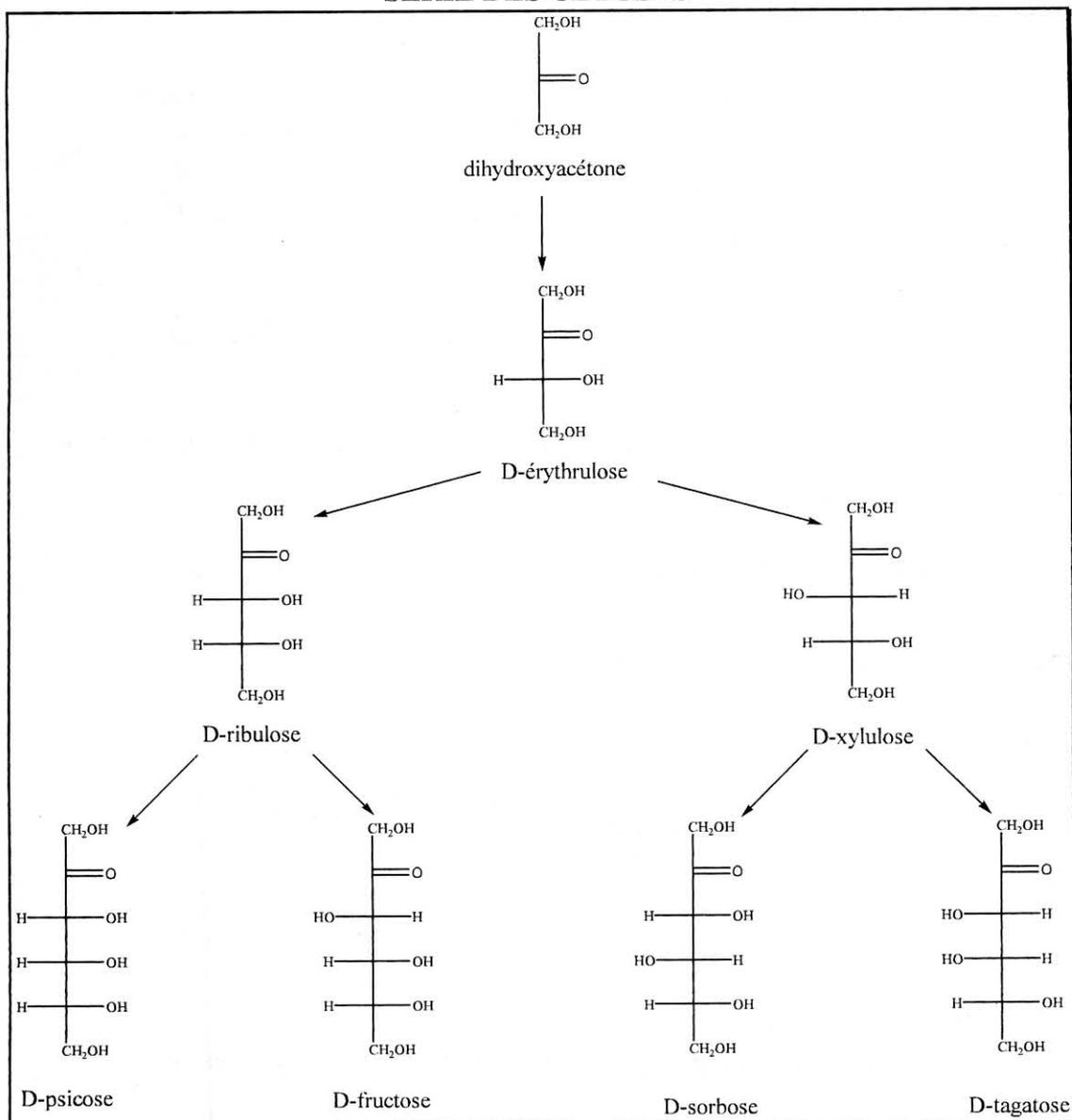


Remarque : on retrouve un OH sur le C* préterminal d'où identification de la série D



Remarque : Les positions des OH portés par les C*_{3.5} sont identiques à celles existant dans le D-glucose

SERIE DES CETOSES



2- Structure cyclique

Les cétooses présentent le phénomène de la mutarotation et se trouvent à l'état libre sous forme cycliques pyraniques ou furanniques.

Comme dans le cas des aldoses, les anomères α ou β sont identifiés par la position de l'OH réducteur porté par le C anomérique.

Remarque: Le C anomérique des cétooses est le C2, il portera donc en plus le C1 (CH₂OH)