

Faculté des Sciences de la nature et de la vie

Proposé par M^{me}: Gougue ,F

Chapitre I : Glucides

I) Les monosaccharides

A-Définition : les monosaccharides sont composées de carbone, hydrogène et oxygène avec une formule brute générale de :

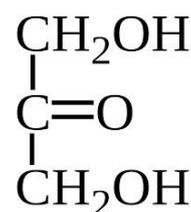
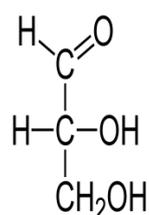


la classification des monosaccharides est basé sur : la nature chimique de leur groupe carbonyle et le nombre d'atome de carbone.

Si le groupement carbonyle est un **Aldéhyde** le sucre est un **Aldose**

Si le groupement carbonyle est un **Cétone** le sucre est un **Cétose**

Exemple : glycéraldéhyde
dihydroxyacétone



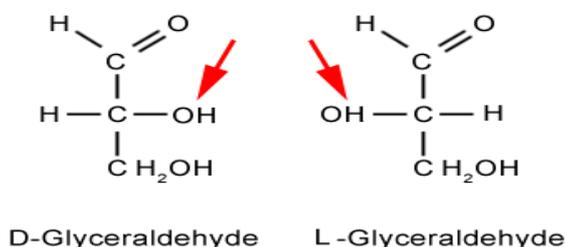
Aldotriose

Cétotriose

L'examen de la formule moléculaire du glycéraldéhyde montre que : le carbone C2 est un carbone Asymétrique

-Le carbone Asymétrique est le carbone entouré par quatre groupes différents

il y a donc 2 configurations possibles : deux aldotrioses qui ne diffèrent que par la configuration de leur carbone asymétrique, ou l'un l'image de l'autre par rapport un miroir.



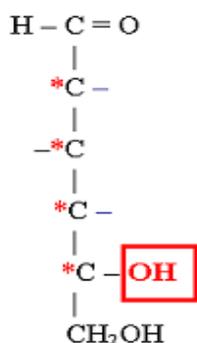
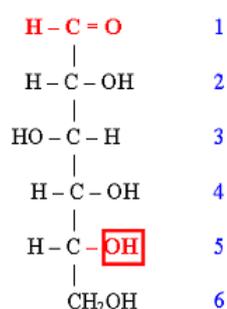
la configuration **D** désigne la structure où le OH du carbone asymétrique a droite de l'axe de la chaîne carbonée alors que la configuration **L** représente la structure où le OH du carbone asymétrique a gauche de cet axe.

B-Représentation de Fischer et série du composé :

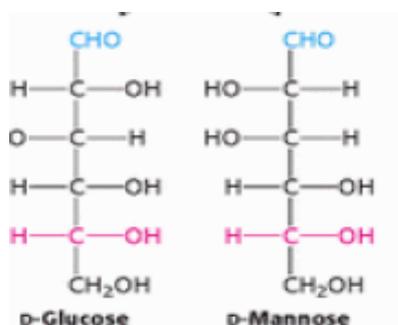
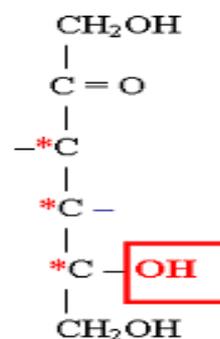
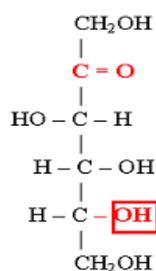
A partir du D-glycéraldéhyde, on définit **la série D des aldoses**, A partir du L-glycéraldéhyde, on définit **la série L des aldoses**, les sucres de la série D ont la même configuration absolue au centre asymétrique qui est le plus éloigné de leur groupe carbonyle que celle de la D-glyceraldéhyde, tandis que les sucres de la série L sont les images dans un miroir de leurs homologues de la série D.

Exp :

D Aldohexose

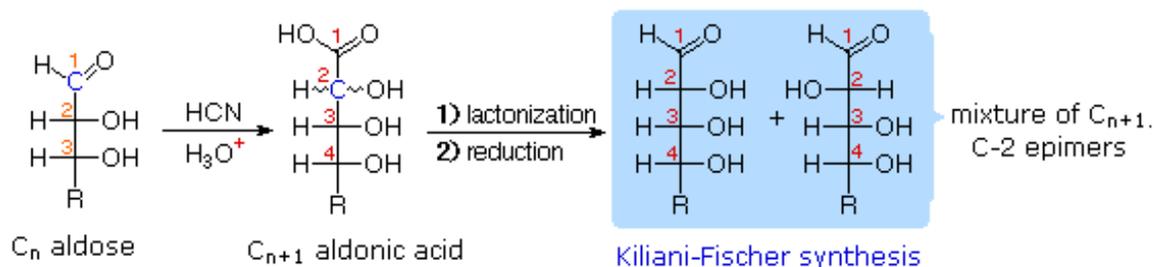


D Cétohexose

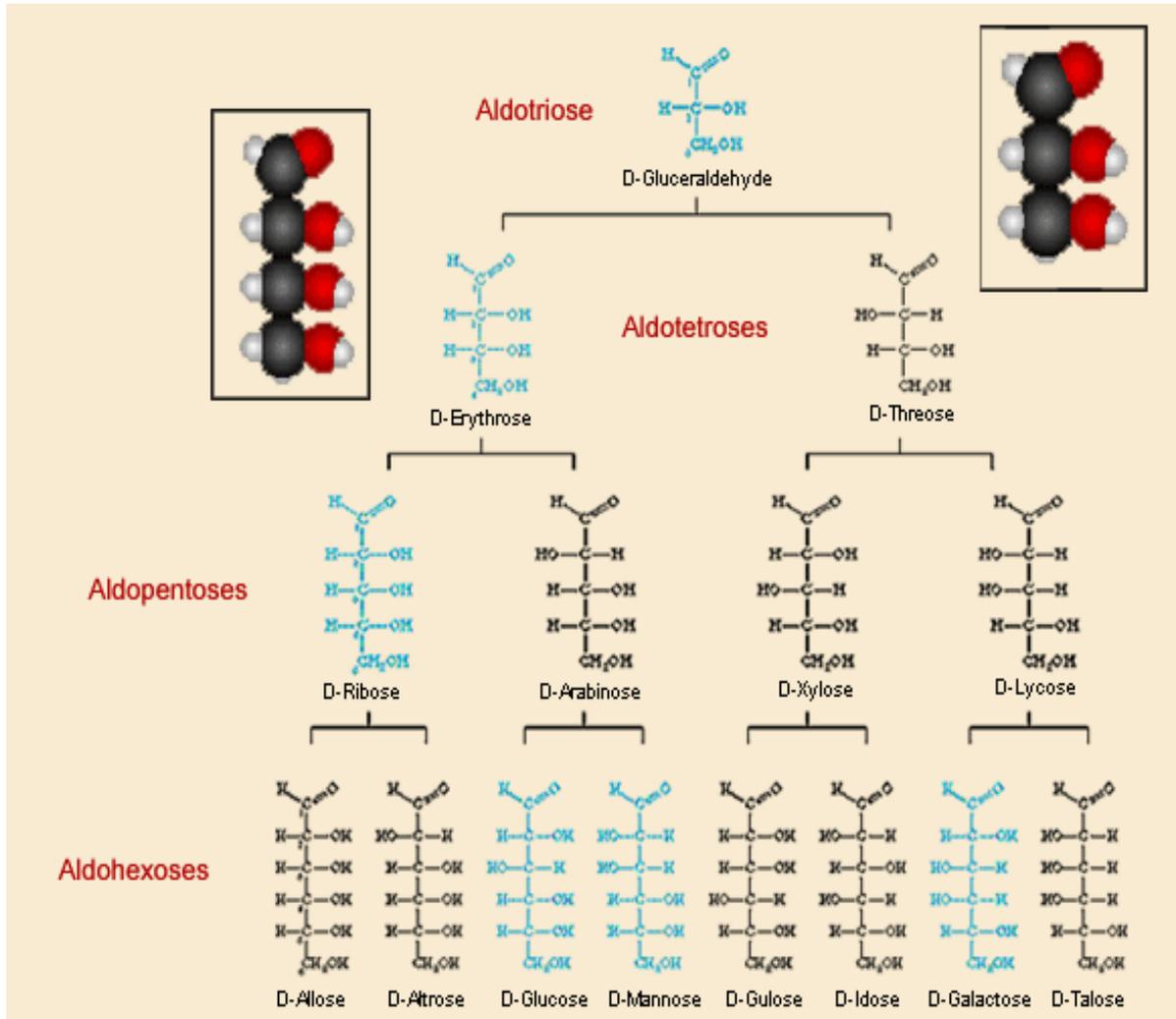


C-La réaction de Kiliani :

La réaction de Kiliani permet de passer par voie chimique d'un aldose constitué de n C éléments carbone à deux aldoses constitués de $(n+1)$ C éléments carbone. L'extension de la chaîne fait apparaître un nouveau carbone asymétrique, il y aura donc deux configurations possibles., Ceci permet de présenter les différents oses existants,



D-Filiation des oses : on peut utiliser un principe de construction de la filiation des oses en rapport avec la synthèse de Kiliani. Ces règles de construction permettront de retrouver facilement la formule chimique des différents oses en représentation de Fischer. Lors du passage d'un ose constitué de n carbones à un ose constitué de $n+1$ carbones, placer le groupement hydroxyle situé sur le nouveau carbone asymétrique du **même cotée** que l'hydroxyle représentant la série du composé de départ pour obtenir la première molécule formée. Placer ensuite le groupement hydroxyle du côté **opposé** à l'hydroxyle représentant la série du composé de départ pour obtenir la deuxième molécule formée.



Une molécule comportant **n carbones asymétrique**, possède **2ⁿ** stéréo-isomères. On désigne par énantiomères, 2 molécules qui sont image.l'une de l'autre dans un miroir.

E-Des définitions :

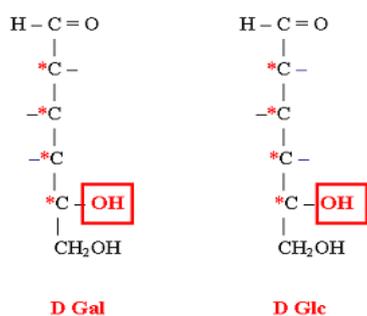
- **Les stéréo-isomères** : sont des composés ayant la même formule brute et développée mais différents par l'arrangement spatial des atomes. Leurs propriétés optiques, physiques ou chimiques peuvent être différentes.

- **Les énantiomères** : représentent 2 composés stéréo-isomères qui sont image l'un de l'autre dans un miroir. Ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques et un même pouvoir rotatoire mais de signe différent (déviation de la lumière polarisée d'un même angle mais dans un sens opposé).

- **Les diastéréo-isomères** représentent le cas des composés qui ont au moins 2 carbones asymétriques et qui ne sont pas énantiomères.

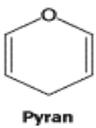
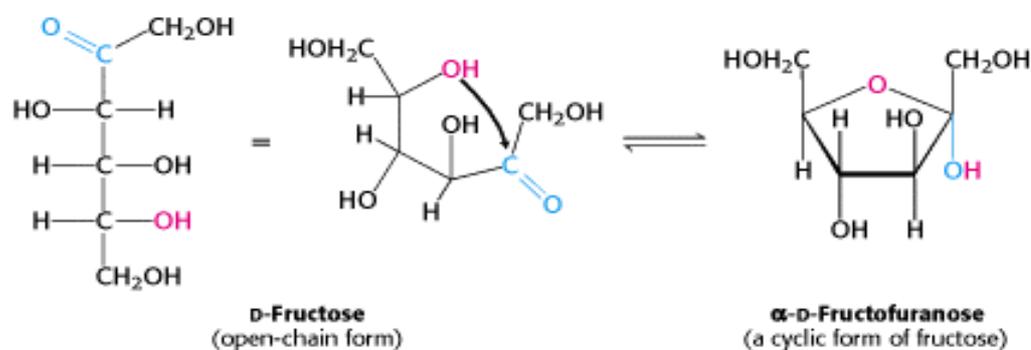
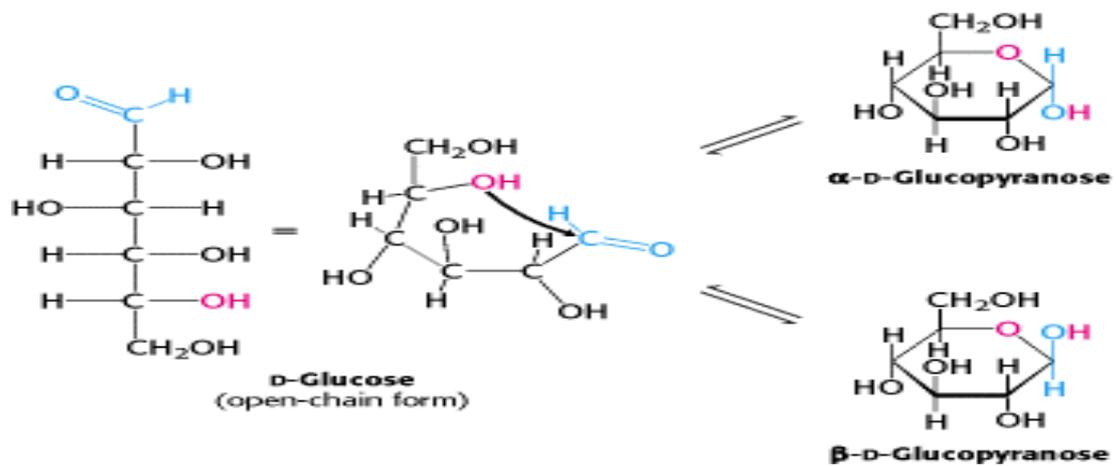
- **Les épimères** représentent les diastéréo-isomères qui ne diffèrent que par la configuration spatiale d'un seul carbone asymétrique.

exp: L'épimères de D-glucose est le : D-galactose



F-Configurations et conformations

Les alcools réagissent avec les groupes carbonyle des aldéhydes et des cétones pour former respectivement des **hémiacétals** et des **hémicétals**. Un groupe de monosaccharide peut, de la même façon, réagir avec soit sa fonction aldéhyde, soit sa fonction cétone pour former des **hémiacétals** ou des **hémicétals** intramoléculaire (**projection de Haworth**)



Un sucre ayant un cycle à six sommets est appelé un pyranose par analogie avec le pyran, de même les sucres ayant un cycle à cinq sommets sont appelés furanose par analogie avec le furan

G-Les sucres cycliques ont deux formes anomères

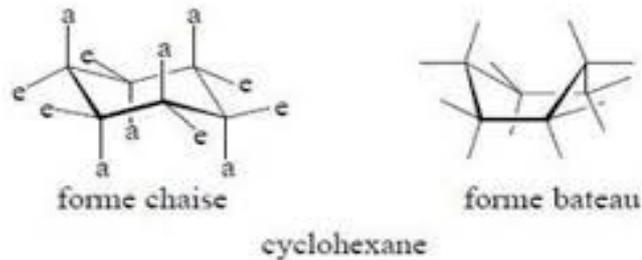
La cyclisation d'un monosaccharide a rendu le carbone du groupe carbonyle asymétrique, les deux diastéromères qui en résultent sont appelés des **anomères** et le carbone **hémiacétal** ou **hémicétal** est désigné par le carbone **anomère**.

Dans le cas de l'anomère α : le groupe OH substitué sur le carbone anomérique se projette du côté **opposé** à celui du groupe CH_2OH de centre chiral qui détermine la configuration D ou L.

Dans le cas de l'anomère β : le groupe OH substitué sur le carbone anomérique se projette du **même** côté à celui du groupe CH_2OH de centre chiral qui détermine la configuration D ou L.

Configuration spatiale des oses :

Les formes pyranes et furanes ne sont pas planes mais peuvent au contraire s'organiser de différentes manières dans l'espace. Ceci multiplie encore le nombre de forme possible pour un composé donné. Les cycles pyranes sont principalement organisés suivant deux configurations nommées forme chaise et forme bateau.



H-Propriétés physico-chimiques des oses :

- Propriétés physiques des oses :

Pouvoir rotatoire des oses :

L'existence de carbones asymétriques permet aux oses de dévier le plan de lumière polarisée. lorsque la déviation se fait à droite, l'ose est dit dextrogyre (+) alors que quand la déviation se fait à gauche, l'ose est dit lévogyre (-). L'angle de rotation du α -D-glucose est de 112° alors que celui du β -D-glucose est de $18,7^\circ$. Dans l'eau, ces 2 formes subissent une inter-conversion (mutarotation qui dépend du carbone anomérique) jusqu'à un équilibre où l'angle de rotation atteint $52,7^\circ$ (1/3 d'anomère α et 2/3 d'anomère β avec une petite quantité de la forme linéaire qui n'excède pas 1%). L'angle de déviation de la lumière polarisée est :

(α) :pouvoir rotatoire spécifique α : angle de rotation en degré

C : concentration en mg/ml

L : longueur du tube en dm

$$\alpha = (\alpha) \cdot C \cdot L$$

- Propriétés chimiques des oses :

A-Oxydation des oses : L'oxydation douce des oses conduit à la transformation de la fonction Aldéhyde en fonction Acide alors l'oxydation forte aboutit à la transformation de la fonction Aldéhyde et la fonction Alcool primaire en acides.

1- Action de l'iode ou du brome :

I_2 ou le Br_2 comme oxydants doux, oxydent en milieu alcalin la fonction réductrice des aldoses en acide. Cette oxydation conduit à **l'acide ALDONIQUE** correspondant (glucose -----acide gluconique ; galactose----- acide galactonique)

2- Action de l'acide nitrique :

Le HNO_3 comme oxydant fort, permet l'oxydation à la fois de la fonction Aldéhyde et de la fonction Alcool primaire en acide. On obtient un **acide ALDARIQUE**. (glucose -----acide glucarique).

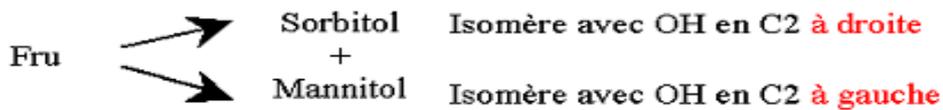
B- Réduction des oses :

Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) réduit la fonction réductrice des oses en alcool primaire (aldose) ou en alcool secondaire (cétose).

La fonction aldéhydique ou cétonique est réduite en alcool (CHO \rightarrow CH₂OH)

- **Glucose** \rightarrow **Glucitol (ou Sorbitol)**
- **Galactose** \rightarrow **Galactitol (ou Dulcitol)**

Le Fructose donne 2 polyols car la réduction du C= O entraîne la formation d'un *C -asymétrique C=O CHO(H)



C- Action de la liqueur de Fehling :

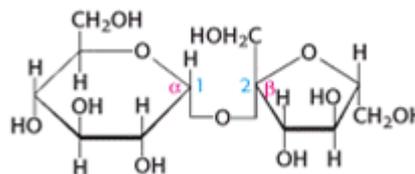
Les ions cuivriques (Cu^{++}) de la liqueur de Fehling sont réduits en milieu basique et à chaud en ions cuivreux (Cu^+) après oxydation des fonctions réductrices des oses. La fonction aldéhydique ou cétonique est transformée en fonction acide. La couleur bleu du sel cuivrique passe à une couleur rouge brique de l'oxyde de cuivre (Cu_2O).

II) Les oligosaccharides

Sont constitués de nombre limité de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glycosidiques , pour caractériser un oligosaccharide il faut déterminer :

La nature, la configuration anomérique, les liaisons et l'ordre des constituants monosaccharidiques,

1-Le Saccharose: est le disaccharide le plus abondant dans la nature, pour nommer de façon systématique un polysaccharide, on doit spécifier la nature des monosaccharides qui le constituent, leurs forme cyclique, leurs configurations anomériques, et le type de liaison, le saccharose est donc:

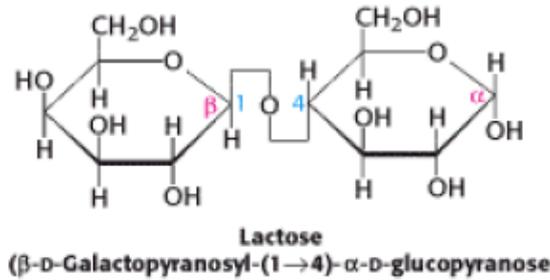


α -D-glucopyranosyl (1—2) β -D-fructofuranoside

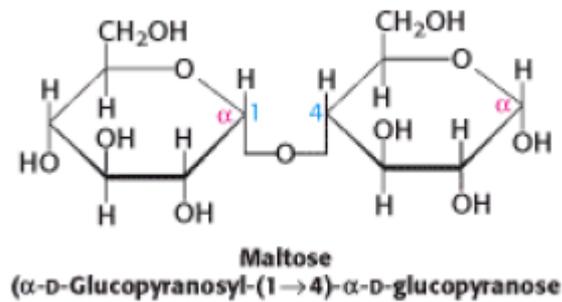
Le symbole (1—2) indique que la liaison glycosidique unit le C1 du résidu de glucose au C2 du résidu fructose. remarquez que ces deux positions étant celle des carbones anomériques de leurs

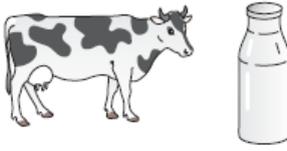
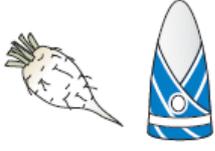
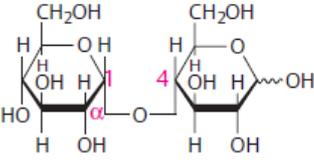
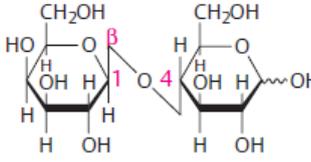
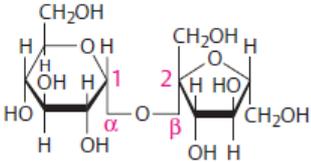
monosaccharides respectifs, le saccharose n'est pas un sucre réducteur (comme l'implique le suffixe-*ide*).

2-Le lactose: ou sucre du lait se trouve naturellement et uniquement dans le lait, ou sa concentration va de 0-7% selon les espèces, le carbone anomérique libre e son résidu glucose explique que le lactose est un sucre réducteur.



3-Le Maltose: disaccharide constituée de deux glucose lié entre eux par liaison de type α(1—4)



		
		
<p>1. Maltose α-D-Glucopyranosyl- (1→4)-D-glucopyranose</p>	<p>2. Lactose β-D-Galactopyranosyl- (1→4)-D-glucopyranose</p>	<p>3. Sucrose α-D-Glucopyranosyl- (1↔2)-β-D-fructofuranoside</p>

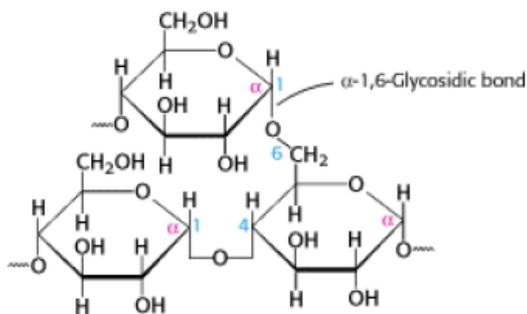
Remarque :

les liaisons entre monosaccharides peuvent être déterminées par **analyse par méthylation**: si un oligosaccharide est entièrement **méthylé** puis **hydrolysé**, **les groupes OH libre** des monosaccharides résultants indiquent **les positions initiales des liaisons glycosidiques**.

III) Les polysaccharides

1-L'amidon: est une réserve nutritionnelle pour les plantes et un aliment pour les animaux, on les trouve dans le cytoplasme des plantes sous forme de granules insolubles constitués d' α -amylose et d'amylopectine

- **L' α -amylose** : est un polymère linéaire de plusieurs milliers des résidus de glucose réunis par des liaisons **$\alpha(1-4)$**
- **L'amylopectine** : est constituée essentiellement de résidus glucose réunis par des liaisons $\alpha(1-4)$, avec des branchement $\alpha(1-6)$



L'amylopectine

2-Le glycogène: polysaccharide de réserve des animaux, se trouve dans toutes les cellules mais et surtout dans les muscles squelettiques et dans le foie, la structure primaire du glycogène est voisine de celle de l'amylopectine mais il est plus branché.

3-La cellulose: le constituant principal des parois cellulaires rigides qui assurant la fonction de support et de charge, la cellulose est un polymère linéaire qui contient des résidus de D-glucose reliés par des liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$.

Rappel

Réactions d'oxydoréduction: l'oxydation du groupe aldéhyde en fonction acide carboxylique nous donne un **acide aldonique**; le nom des acides aldoniques est obtenu en ajoutant le **suffixe-onique** à la racine de l'aldose correspondant.

tandis que l'oxydation de la fonction alcool primaire d'un aldose donne un **acide uronique** dont le nom est obtenue en ajoutant le **suffixe-uronique** à la racine du nom de l'aldose correspondant.

L'oxydation des deux fonctions aldéhyde et alcool primaire en fonctions acides carboxyliques nous donne un **acide aldarique** (lorsque on a des conditions puissantes d'oxydation tel que: l'utilisation de l'acide nitrique).

