

Représentation des glucides

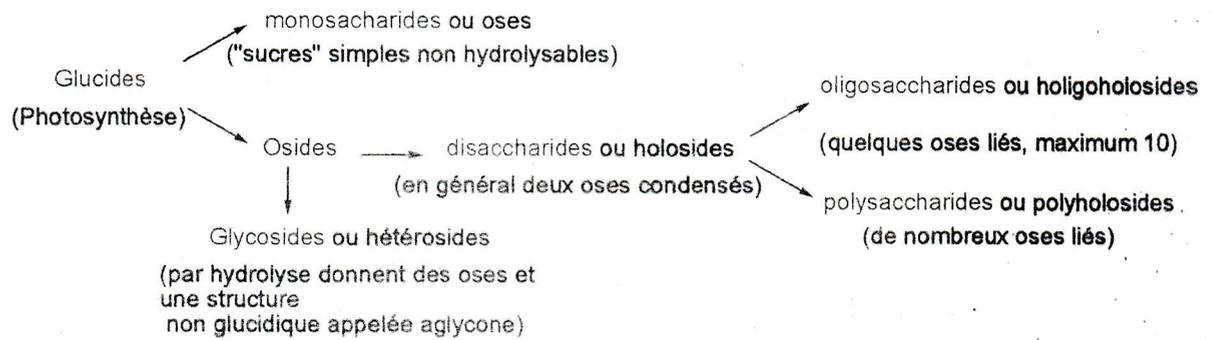


Figure 4

Un disaccharide est constitué de deux monosaccharides qui sont liés entre eux par un pont éther. La liaison qui lie les deux monomères entre eux est appelée **liaison glycosidique**.

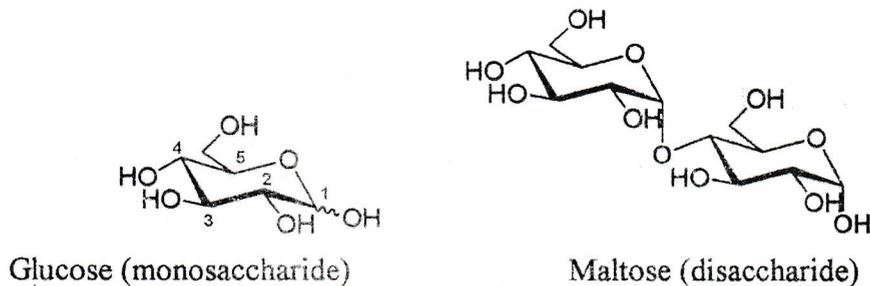


Figure 5

b) La taille (nombre de carbone de la chaîne)

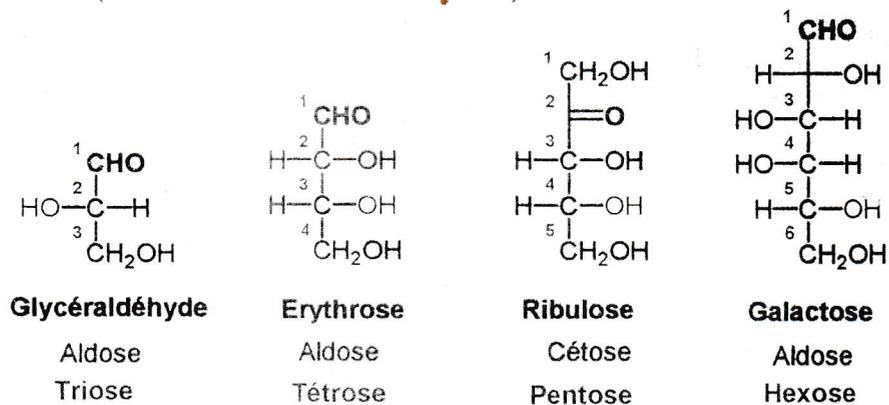


Figure 6

c) La position du carbonyle (CO)

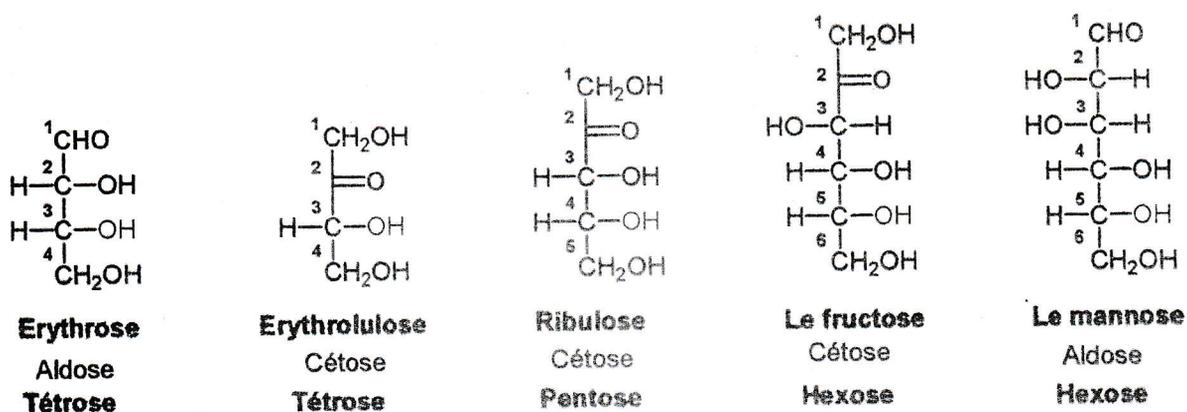


Figure 7

d) La stéréochimie

Le plus simple des «oses» est le glycéraldéhyde (triose). Il possède un seul centre asymétrique: deux énantiomères *R* et *S*, représentés en Fischer de la manière suivante :



Figure 8

La fonction aldéhyde sera **toujours** placée en haut de la ligne verticale, le **CH₂OH terminal, en bas**. Pour tous les oses, la position du OH du (n-1)^{ème} carbone définit la nomenclature selon Fischer :

Si cet OH est à droite de la ligne verticale, il sera **D** (dextrogyre), c'est-à-dire C-2 est *R*
 Si le OH est à gauche, il sera **L** (levogyre), correspondant à la configuration *S* du C-2

3. Les monosaccharides

3.1 Définition

Les oses sont les glucides les plus simples. Ce sont, soit des aldéhydes polyhydroxylés (aldoses) soit des cétones polyhydroxylées (cétoses). La plupart de ces monosaccharides appartiennent à la série **D** (configuration du (n-1)^{ème} carbone *R*) ou **L** (le (n-1)^{ème} carbone est *S*).

Ils sont composés d'un seul monomère (triose, tétrose, pentose ou hexose) dont le plus simple est le glycéraldéhyde (triose) et le glucose (hexose) le plus connu. Excepté la 1,3-dihydroxypropanone (cétose), la plupart des glucides sont chiraux et optiquement actifs.

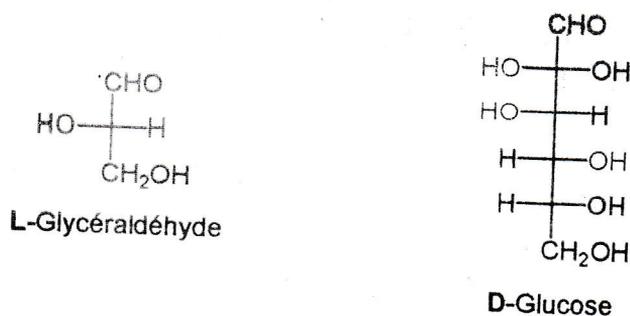


Figure 9

Les aldoses :

a) Les **trioses** : un seul représentant (un seul centre asymétrique), le glycéraldéhyde qui existe sous forme de deux énantiomères : le D (ou *R*)-glycéraldéhyde et le L (ou *S*)

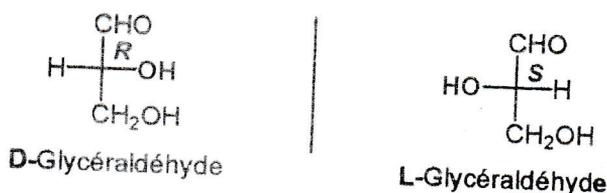


Figure 10

Les deux énantiomères (antipodes optiques) ont les mêmes propriétés à l'exception d'une seule : leur pouvoir rotatoire opposé.

a) Les **tétraoses** : Il y a 4 stéréoisomères, regroupés en deux couples d'énantiomères : les deux érythroses (D : $2R,3R$ et L : $2S,3S$) et les deux thréoses (D : $2S,3R$ et L : $2R,3S$).

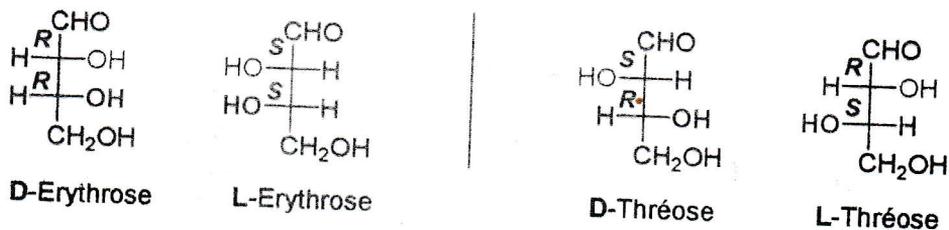


Figure 11

b) Les **pentoses** possèdent **8 stéréoisomères** : D (RRR) et L (SSS) ribose, D (SRR) et L (RSS) arabinose, D (RSR) et L (SRS) xylose, D (SSR) et L (RRS) lyxose. Seuls les oses appartenant à la série D sont représentés dans la figure ci-après.

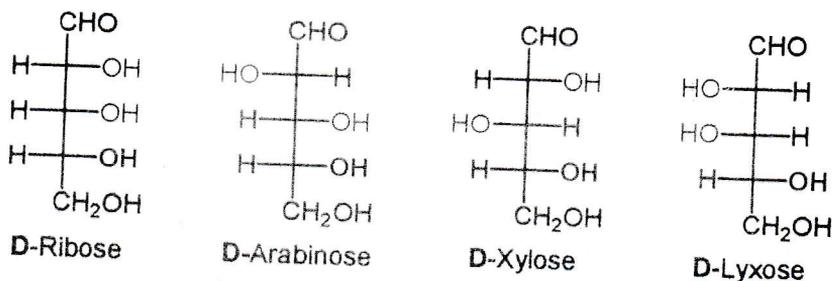


Figure 12

Le ribose et le 2-désoxyribose sont des sucres essentiels présents dans la structure de l'ARN et l'ADN (acides ribo et désoxyribonucléiques).

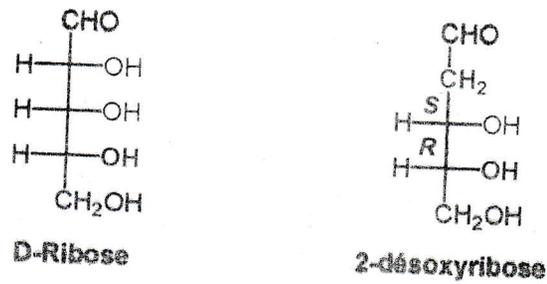


Figure 13

c) Les hexoses (Fig. 10) sont les oses les plus importants, ils sont au nombre de 16 : l'allose (RRRR et SSSS), l'altrose (SRRR et RSSS), le glucose (RSRR et SRSS), le gulose (RRSR et SSRS), le mannose (SSRR et RRSS), l'idose (SRSR et RSRs), le galactose (RSSR et SRRS) et le talose (SSSR et RRRS).

Les hexoses: les D-aldoses

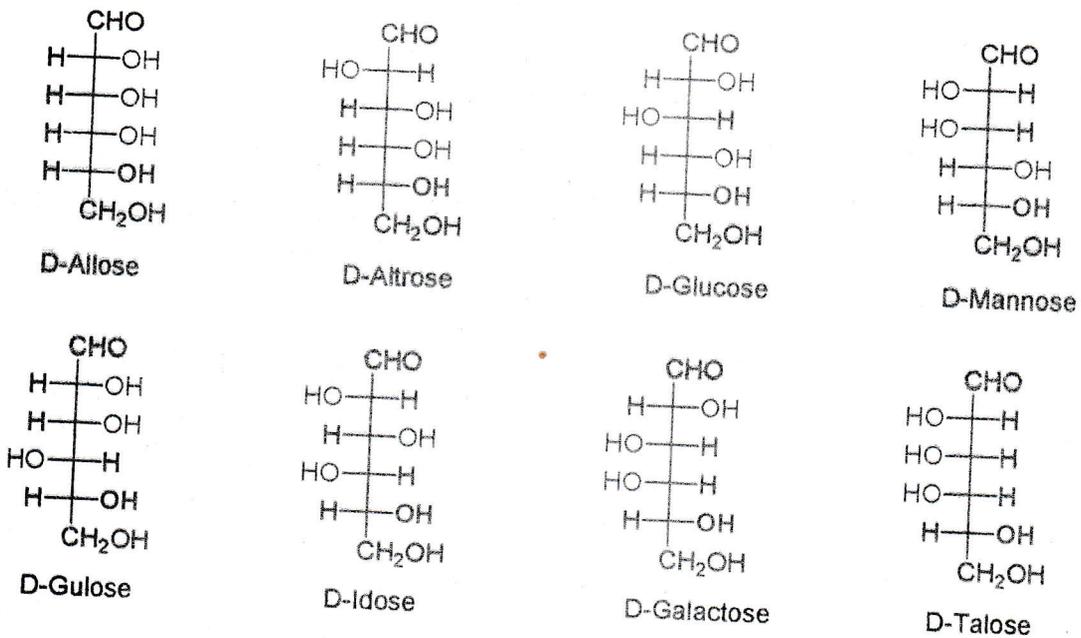
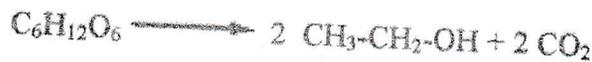


Figure 14

Le glucose est le plus important des aldohéxoses (hexoses aldéhydiques). Il est fermentescible du fait qu'une solution abandonnée à l'air subit une réaction chimique appelée fermentation. Des microorganismes (levures) produisent une enzyme la *zymase* qui, par des réactions complexes, conduit le glucose à se décomposer en éthanol et en dioxyde de carbone.



Cette réaction, l'une des plus anciennes réactions de chimie organique utilisée par l'homme, est à la base de la préparation de boissons alcoolisées.

Les désoxyaldohéxoses sont des hexoses aldéhydiques où un groupement hydroxyle est remplacé par un hydrogène.

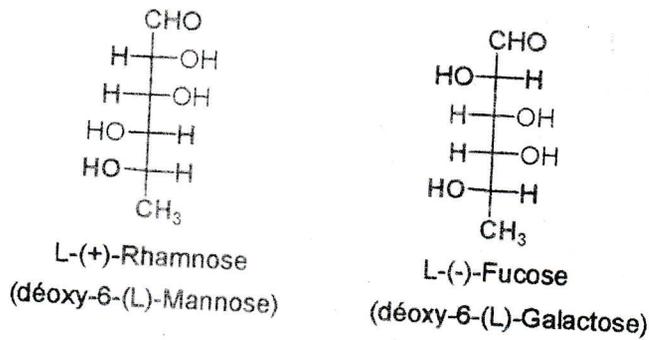


Figure 15

Les cétooses :

Les **cétooses** sont les oses dont la fonction carbonyle est une cétone. Cette fonction est **obligatoirement portée** par le **deuxième atome de carbone** dans la représentation de Fischer du cétoose. La figure ci-dessus représente les **D-cétooses** (des cétooses aux cétohexoses) avec le signe de leur pouvoir rotatoire.

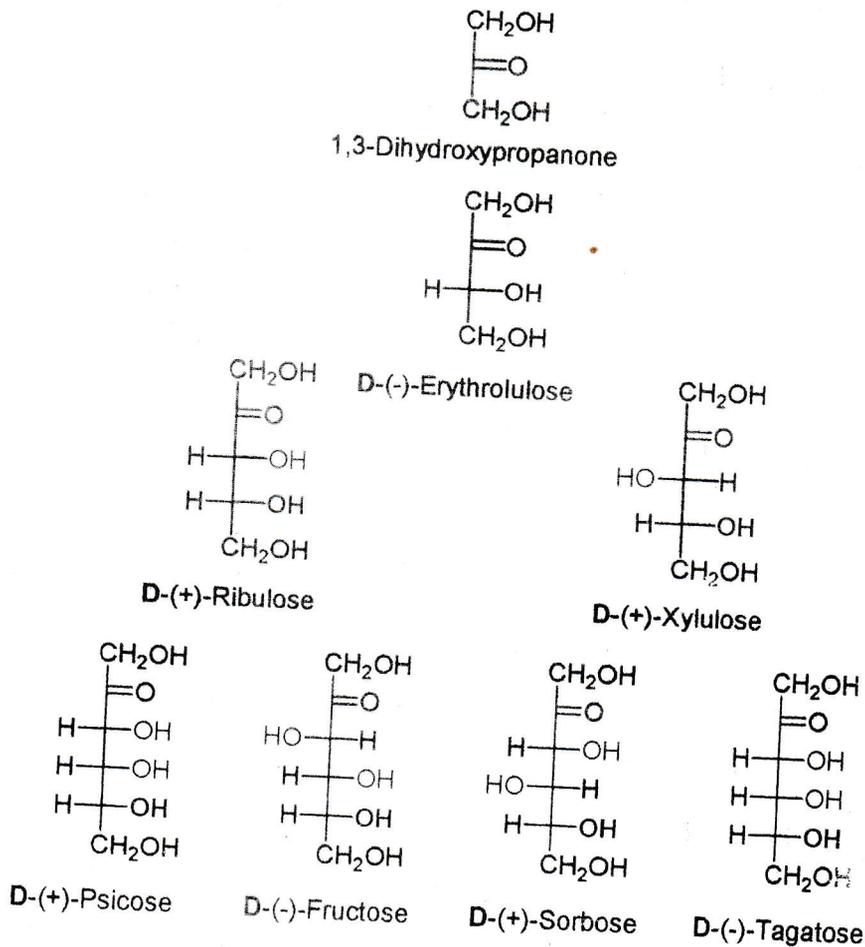


Figure 16

Les oses donnent lieu à une cyclisation intramoléculaire par une liaison de type hémiacétalique avec formation préférentiellement de cycle à six chaînons (pyranoses) et parfois à cinq chaînons (furanoses).

3.2. Interconversion des anomères des oses : la mutarotation

Les oses, et en particulier les hexoses et les pentoses, ne se trouvent pratiquement pas dans la nature sous la forme proposée par Fischer (forme ouverte). Pour les hexoses par exemple, il s'établit un équilibre entre la forme linéaire et deux structures cycliques appelées pyranoses, provenant de l'hémiacétalisation de la fonction aldéhyde et de la fonction alcool placée sur le (n-1)^{ème} carbone. Pour le D-glucose les sites de cyclisation sont le CO de l'aldéhyde et l'hydroxyle porté par le carbone 5.

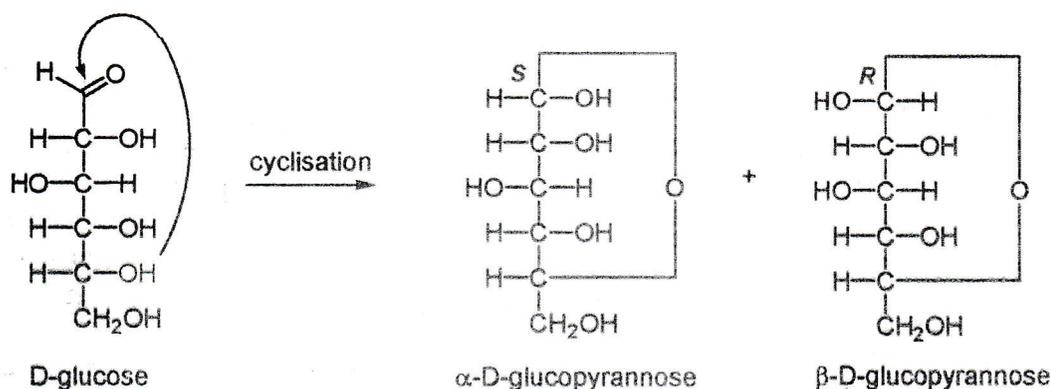


Schéma 1

Conformations cycliques du D-glucose : D-glucopyranose

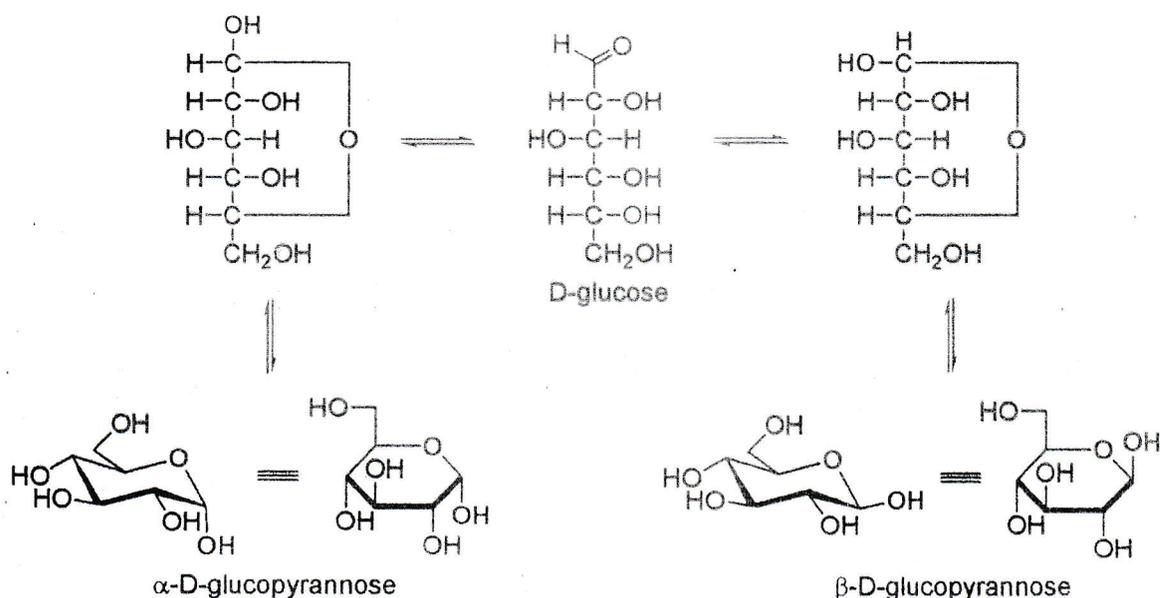


Schéma 2

Remarque :
On notera que la **configuration absolue du carbone 4 change** lors de la formation de l'**hémiacétal cyclique**.

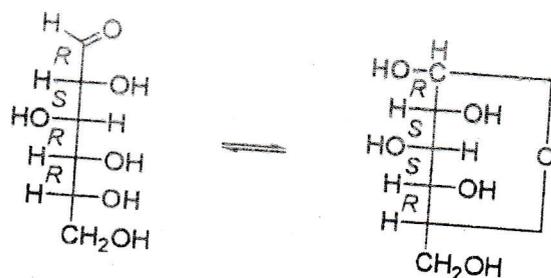


Schéma 3

On remarquera que lors de la cyclisation, sous forme de pyranoses ou de furannoses, le carbone carbonyle (de l'aldéhyde) est converti en un nouveau stéréocentre. Cette cyclisation conduit à la formation de deux molécules diastéréoisomères possédant chacune un stéréocentre de configuration différente (*R* ou *S*). La formation de ce type de diastéréoisomères que ce soit sous forme de pyranoses ou de furannoses est propre aux oses. Le nouveau stéréocentre généré par l'hémiacétalisation (cyclisation) est appelé **carbone anomérique**. La configuration du stéréocentre de configuration *R* est notée par α et par β pour le stéréoisomère *S*.

Dans la représentation conformationnelle cyclique, la configuration du carbone anomérique *R* est dite α (groupement orienté vers le bas) ou β quand le groupement est dirigé vers le haut (correspondant à la configuration *S* du carbone anomérique). L'utilisation de formules de Fischer dans ce cas conduit à des représentations peu commodes. Haword a proposé une méthode de représentation plus pratique qui a été largement utilisée depuis. Actuellement les représentations conformationnelles utilisées pour décrire le cyclohexane et ses dérivés (chaise, bateau...) ont été étendues avec succès aux monosaccharides puis aux saccharides pas trop encombrés.

Les représentations du D-glucopyranose sont les suivantes:

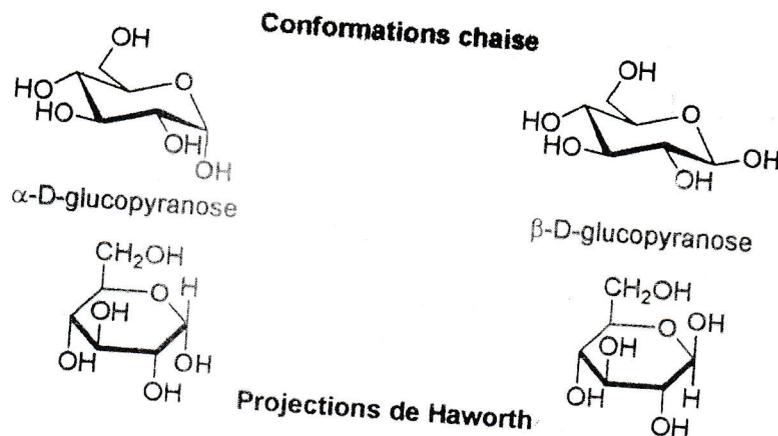


Figure 17

En fait, dans son étude sur le glucose, Fischer a démontré que ce dernier existait sous deux aspects, une forme dite « ouverte » et deux formes cyclisées.

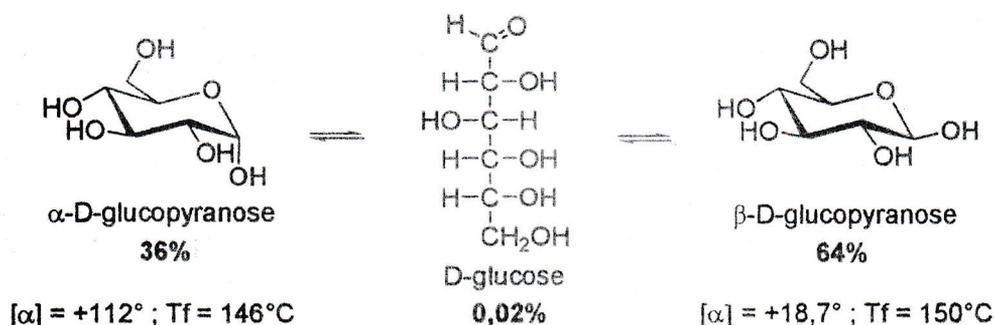


Figure 18

Le pouvoir rotatoire spécifique de cristaux purs de l'anomère α -D-(+)-glucopyranose est de $+112^\circ$. Si on dissout ces cristaux dans l'eau, on remarquera une diminution de cette valeur dans le temps et qui se stabilisera à la valeur caractéristique $52,7^\circ$. De même le pouvoir rotatoire spécifique du diastéréoisomère β mesuré sur un échantillon de cristaux purs donne une valeur de $+18,7^\circ$. Lorsqu'on dissout dans l'eau le β -D-(+)-glucopyranose, on observe une augmentation du pouvoir spécifique qui se stabilisera à une valeur identique à celle relevée dans le cas de la dissolution de l'isomère α , en l'occurrence $52,7^\circ$.

Cette évolution du pouvoir rotatoire spécifique anormale est accélérée tant par les bases que les acides. On en conclue qu'il y a eu, dans chacun des deux cas, une transformation chimique qui atteint après un certain temps un équilibre. Une fois l'équilibre final atteint on aboutit à un mélange constitué des anomères α (36,4%) et β (63,6%) et de très faibles proportions de la forme ouverte, l'aldéhyde (0,02%). Le processus qui génère ce phénomène est une interconversion des anomères α et β .

Cette propriété d'interconversion est commune à tous les monosaccharides qui ont la capacité d'exister sous forme d'hémiacétals cycliques, c'est le phénomène de la mutarotation.

Remarque:

- 1- La grande majorité des oses naturels appartiennent à la série D.
- 2- Le signe du pouvoir rotatoire n'a aucun rapport avec l'appartenance à la série D ou L (de même pour la configuration R ou S). Le D-glycéraldéhyde est dextrogyre (+) alors que le D-érythrose est lévogyre (-), par exemple.
- 3- Les oses qui diffèrent par l'inversion d'un seul stéréocentre sont dits épimères.

La position anomérique est une position très réactive, l'anomère α est le plus réactif. Lors des réactions radicalaires et celles passant par un la formation d'un carbocation, c'est le radical ou le carbocation α qui se forme de façon prioritaire à cause des lobes orbitales de l'oxygène qui gêne la position β . Néanmoins on peut favoriser la position β en encombrant fortement le carbone voisin de la position α .

Le β -D-glucopyranose est le plus stable de tous les pyranoses car tous les « gros » substituants sont en position équatoriale.

Diverses représentations cycliques du β -D-glucose

Dans la représentation de Fischer, on remarquera que tous les OH sont équatoriaux (par conséquent tous les H sont axiaux) et une rotation de 180° ne changera pas la configuration des carbones du cycle.

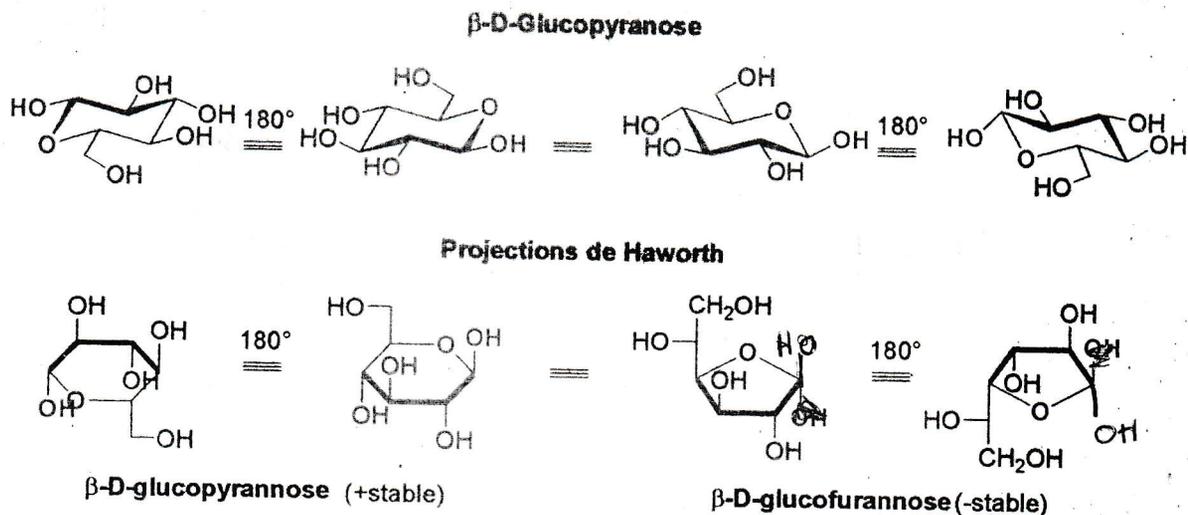


Figure 19

Dans la représentation de Haworth tous les OH sont tous axiaux et se différencient entre eux par leur orientation (vers le haut ou vers le bas) par rapport au plan moyen du cycle. Il existe d'autres hémiacétals pour les oses, par exemple des cycles à 5 chaînons, appelés les furannoses.

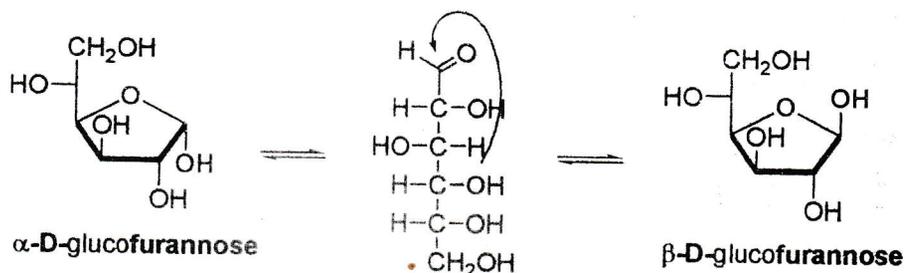


Schéma 4

L'exemple le plus intéressant est celui du fructose, sucre cétonique, qui existe essentiellement sous la forme fructofurannose.

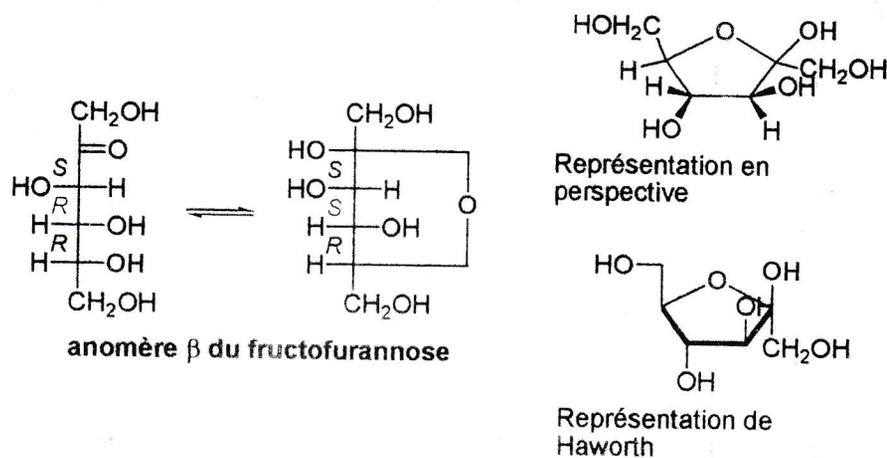


Schéma 5

3.3. Propriétés chimiques

a) Propriétés réductrices

Tous les oses présentant l'équilibre précédent (hémiacétals en équilibre avec la structure linéaire aldéhydique) présentent les propriétés réductrices des aldéhydes. Ils réduiront donc le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) et la liqueur de Fehling (ditartratocuprate^{II} de potassium en milieu KOH) (bleu foncé) :

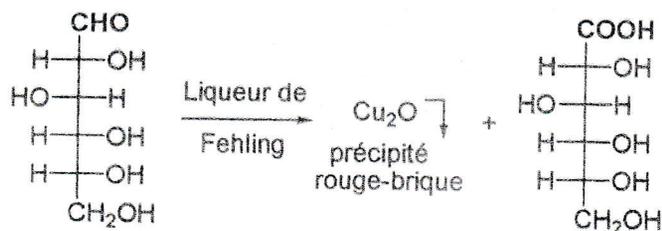


Schéma 6

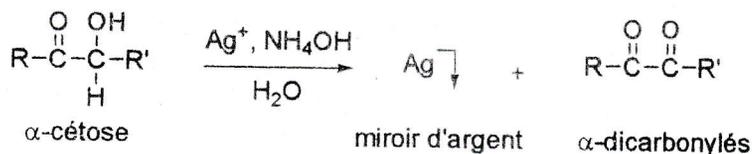


Schéma 7

L'exécution de ces tests chimiques tels que le test de Tollens (solution d'ions argentiques) ou celui de Fehling (solution d'ions cuivriques en milieu basique) sont utiles pour la détection de la fonction aldéhyde et de la fonction alcool secondaire en α d'un carbonyle. Ces réactifs donnent de faibles rendements et sont utilisés comme tests indicateurs.

b) Propriétés chimiques

Les oses simples se présentent sous forme d'isomères de structures diverses : forme ouverte, forme cyclisée (pyrannose et furannose) et anomères (α et β) qui s'intervertissent rapidement. La vitesse relative et le comportement de chacune de ces espèces, lors de réactions chimiques, déterminera la répartition des produits formés. Dès lors, les réactions avec les monomères seront réparties en deux catégories : celles qui concerneront la forme en chaîne ouverte préférentiellement (aldose et cétose) et celles avec les formes cycliques (pyrannose et furannose) où la fonction aldéhyde (ou cétone) est protégée sous forme d'acétal.

1- Les monosaccharides à chaîne ouverte :

- La réaction de réduction :

Aldoses et cétooses ont le même comportement que les aldéhydes et cétones avec le même type d'agents réducteurs. Ils sont réduits en alcools.

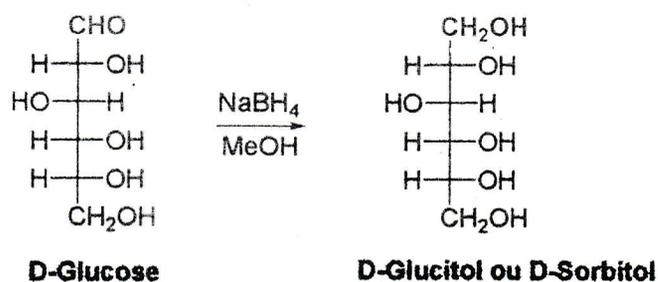


Schéma 8

Pour nommer le monosaccharide, on remplace le suffixe « ose » par « itol ». Cette nomenclature est valable pour tous les oses.

- La réaction d'oxydation

-L'addition de Br_2 en solution aqueuse tamponnée (pH = 5-6) permet d'oxyder seulement l'aldéhyde en acide carboxylique. C'est une méthode de préparation des acides aldoniques.

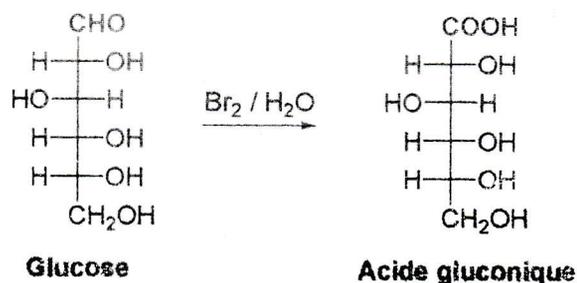


Schéma 9

Pour nommer le monosaccharide, on remplace le suffixe « ose » par « onique ». Cette nomenclature est valable pour tous les oses.

- L'acide nitrique (HNO_3) en solution aqueuse et à chaud est un oxydant plus énergique. Il est assez fort pour oxyder non seulement l'aldéhyde mais aussi l'alcool primaire. On obtient des diacides carboxyliques : les aldariques.

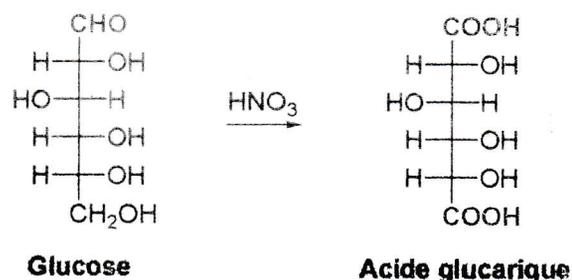
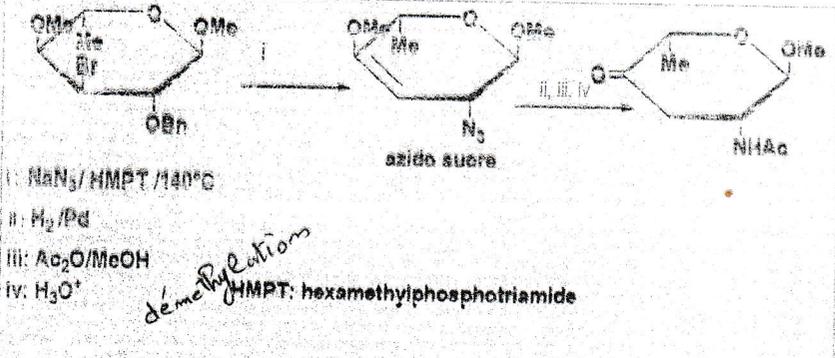
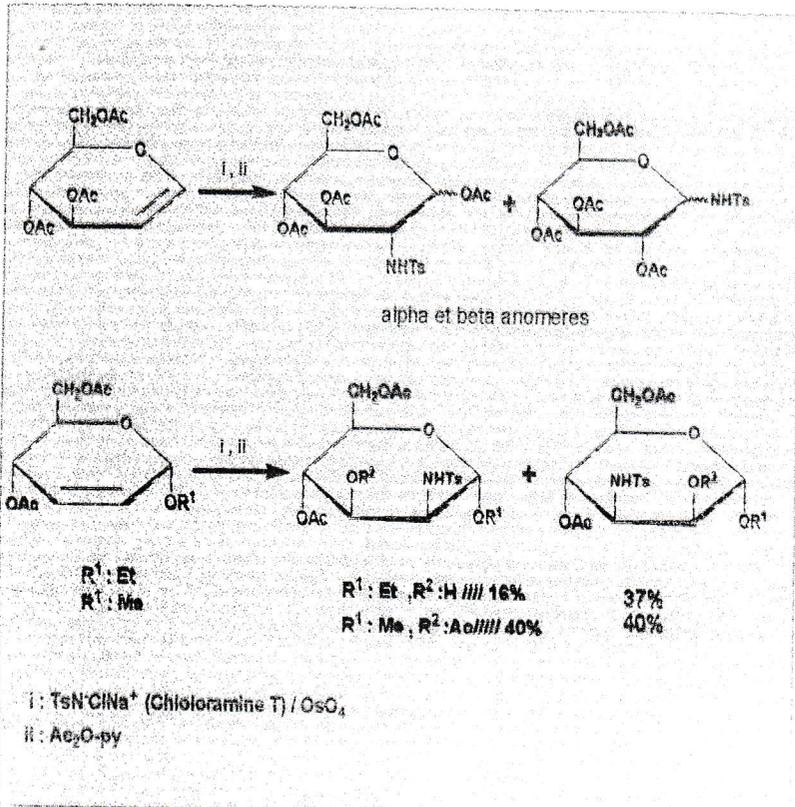


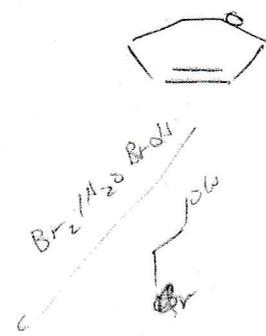
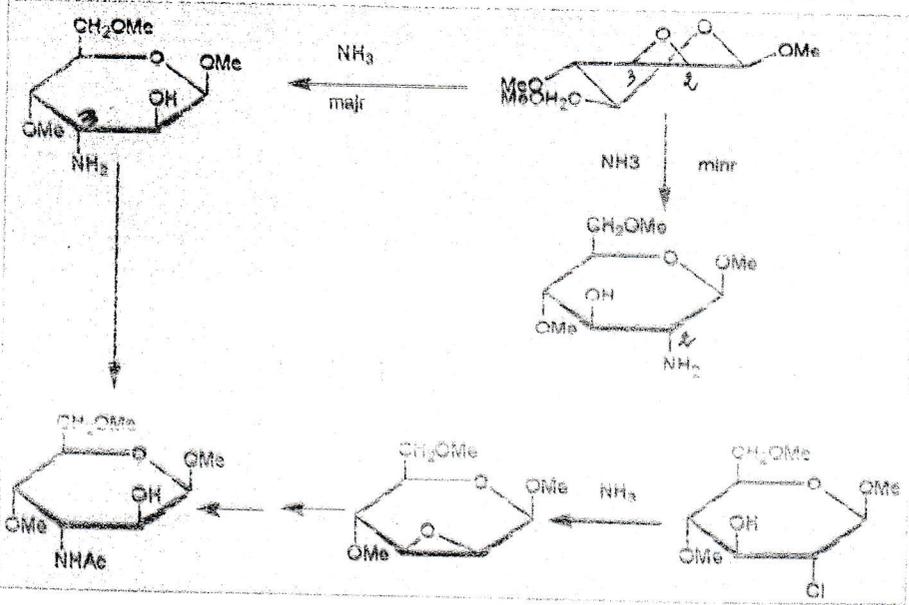
Schéma 10

Pour nommer le monosaccharide, on remplace le suffixe « ose » par « arique ». Cette nomenclature est valable pour tous les oses.

✓ Oxyamination de sucres insaturés



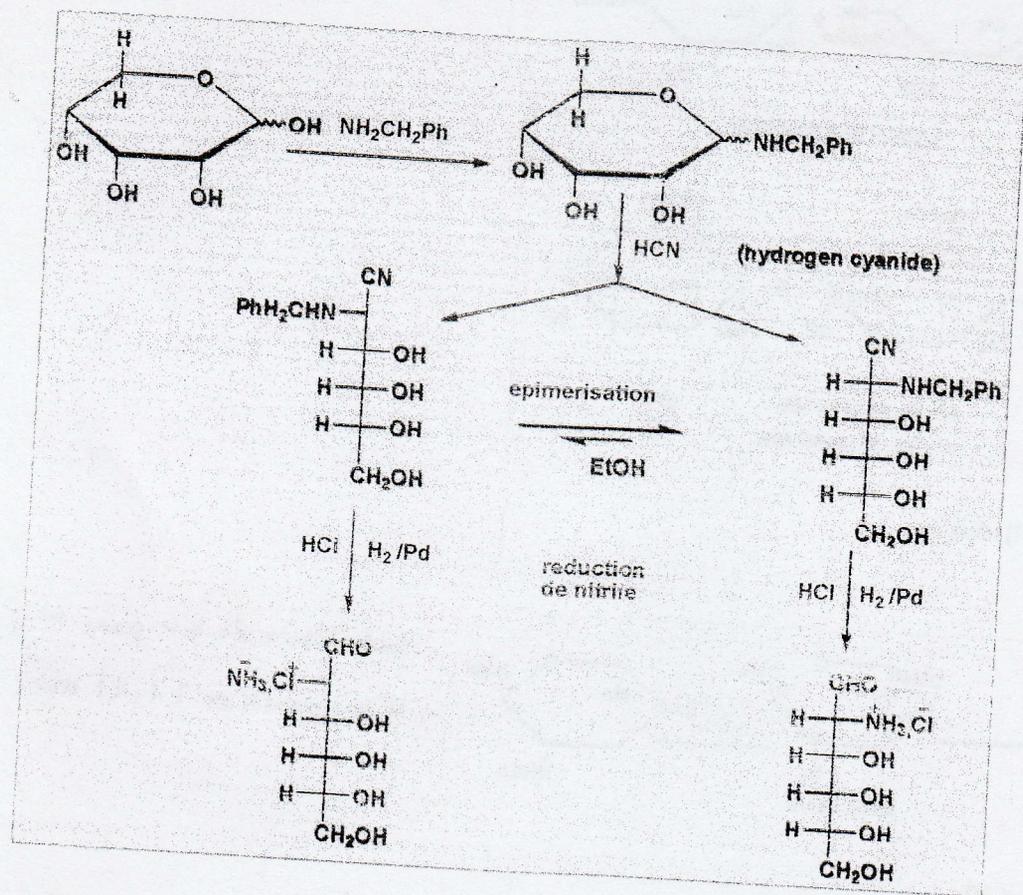
Substitution de Br par N_3 puis
transposition (1,2) avec formation



Les sucres aminés

Addition d'un carbone nucléophile à un groupement carbonyle en présence d'une amine

✓ Le cyanure d'hydrogène



(SnCl_2/HCl [com])
Stephens

✓ Réarrangement intramoléculaire

