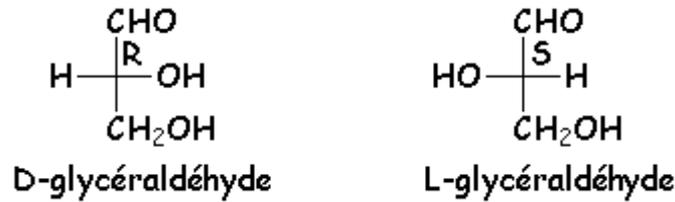


## *Les glucides*

### 1.1. Les monosaccharides

#### 1.1.1. Le glycéraldéhyde

C'est le plus simple des oses. Un seul carbone asymétrique : deux énantiomères, R et S, représentés en Fischer de la manière suivante :



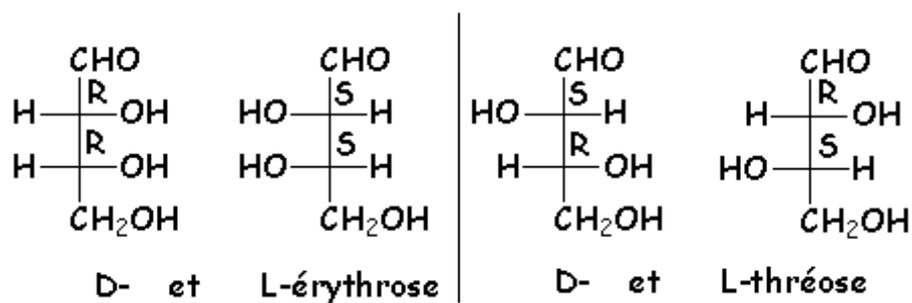
La fonction aldéhyde sera toujours placée en haut de la ligne verticale, le CH<sub>2</sub>OH terminal, en bas

Pour tous les oses, la position du OH du (n-1)<sup>ème</sup> carbone permet de définir la nomenclature selon Fischer : D si cet OH est à droite de la ligne verticale, et L s'il est à gauche.

On remarquera qu'en Fischer, et pour les oses quels qu'ils soient, les carbones sont R si OH est à droite, et S si OH est à gauche de cette ligne verticale.

#### 1.1.2. Les tétroses

Il y a 4 stéréoisomères, regroupés en deux couples d'énantiomères : les deux érythroses (D : 2R3R et L : 2S3S) et les deux thréoses (D : 2S3R et L : 2R3S) :

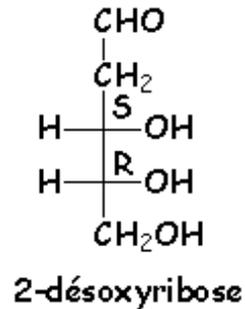


#### 1.1.3. Les pentoses

Ici, 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.

Le ribose et le 2-désoxyribose sont des sucres essentiels (acides ribo et désoxyribonucléiques : ARN et ADN) :



#### 1.1.4. Les hexoses

Ce sont les oses les plus importants, 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)

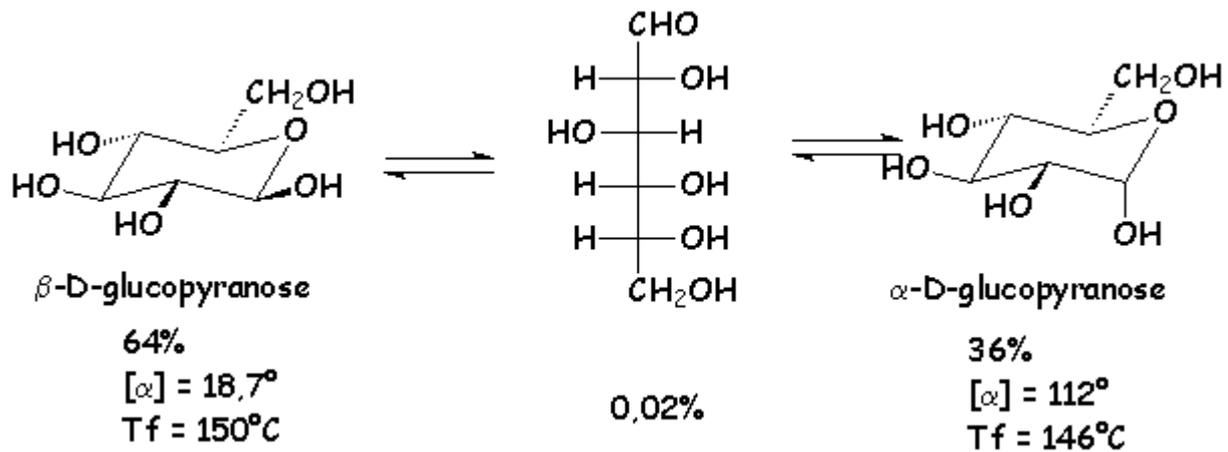
l'idose (SRSR et RSRS)

le galactose (RSSR et SRRS)

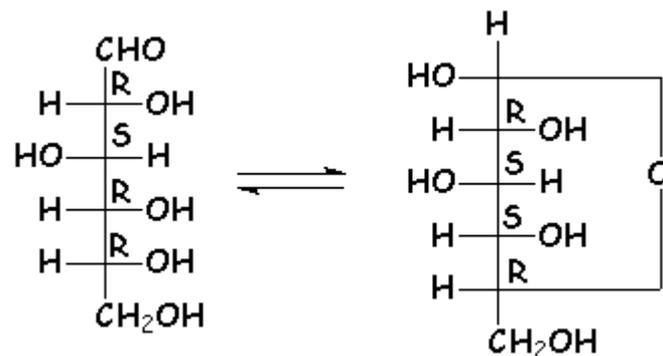
le talose (SSSR et RRRS)

#### 1.1.5. Anomérisation : la mutarotation

Les oses, et en particulier les hexoses et la pentoses, ne se trouvent pratiquement pas dans la nature sous la forme proposée par Fischer. 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 carbone 5. Par exemple le D-glucose :

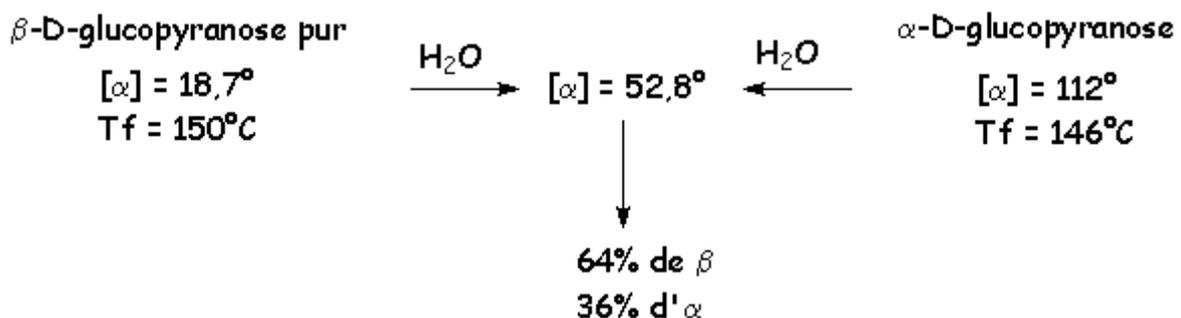


Attention ! La configuration absolue du carbone 4 change lors de la formation de l'hémiacétal :



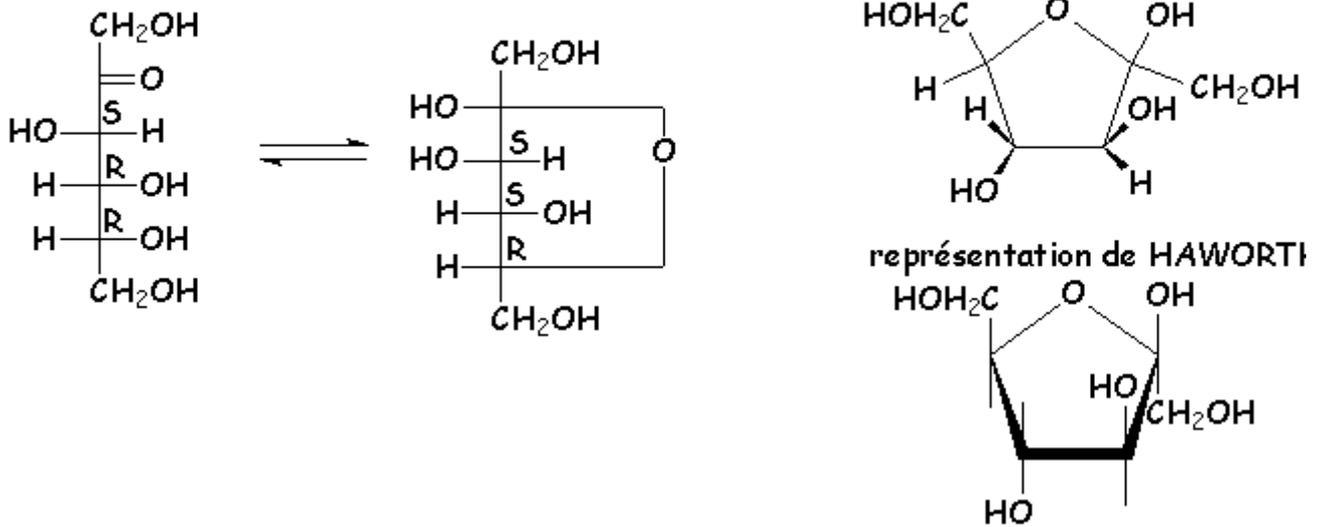
Le  $\beta$ -D-glucopyranose est le plus stable de tous les pyranoses, car tous les gros substituants sont en équatorial.

L'établissement de l'équilibre ci-dessus à partir de l'un ou l'autre des glucopyranoses s'appelle la mutarotation du glucose :

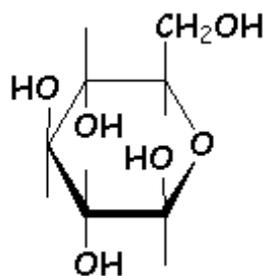


### 1.1.6. Structures cycliques.

Il existe d'autres hémiacétals pour les oses, par exemple des cycles à 5 chaînons, appelés de furanoses. L'exemple le plus intéressant est celui du fructose, sucre cétonique, qui existe essentiellement sous une forme fructofuranose :

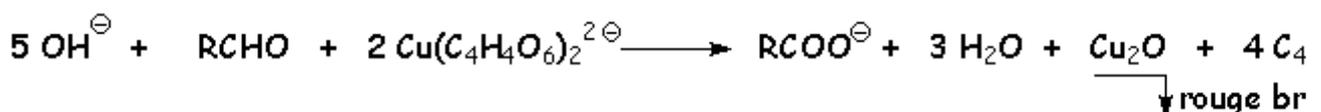


La représentation de Haworth du  $\beta$ -D-glucopyranose est la suivante :



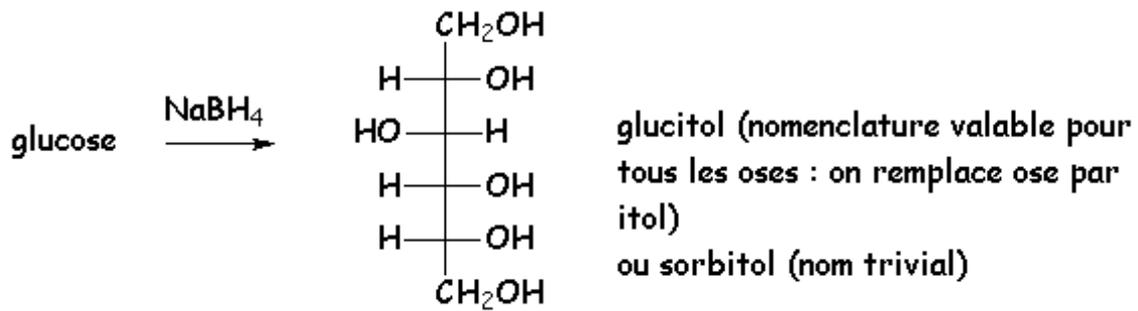
### 1.1.7. Propriétés réductrices

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<sup>II</sup> de potassium en milieu potasse (bleu foncé)) :

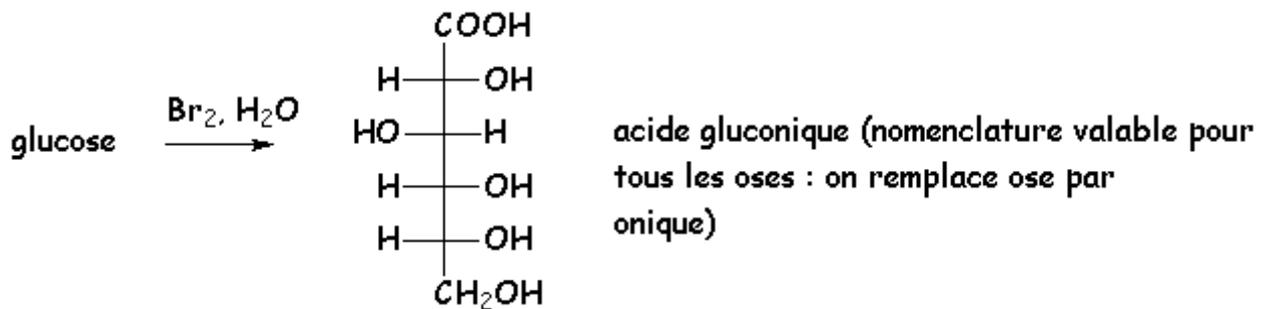


### 1.1.8. Autres propriétés chimiques

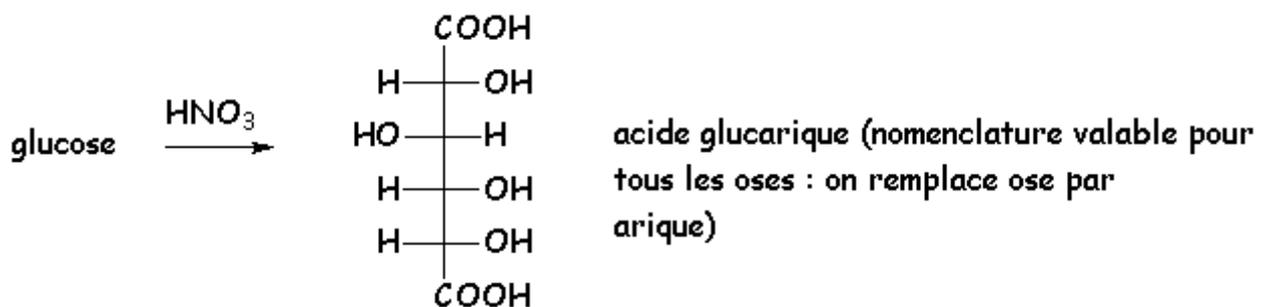
#### Réduction



Oxydation par  $\text{Br}_2$  en solution aqueuse

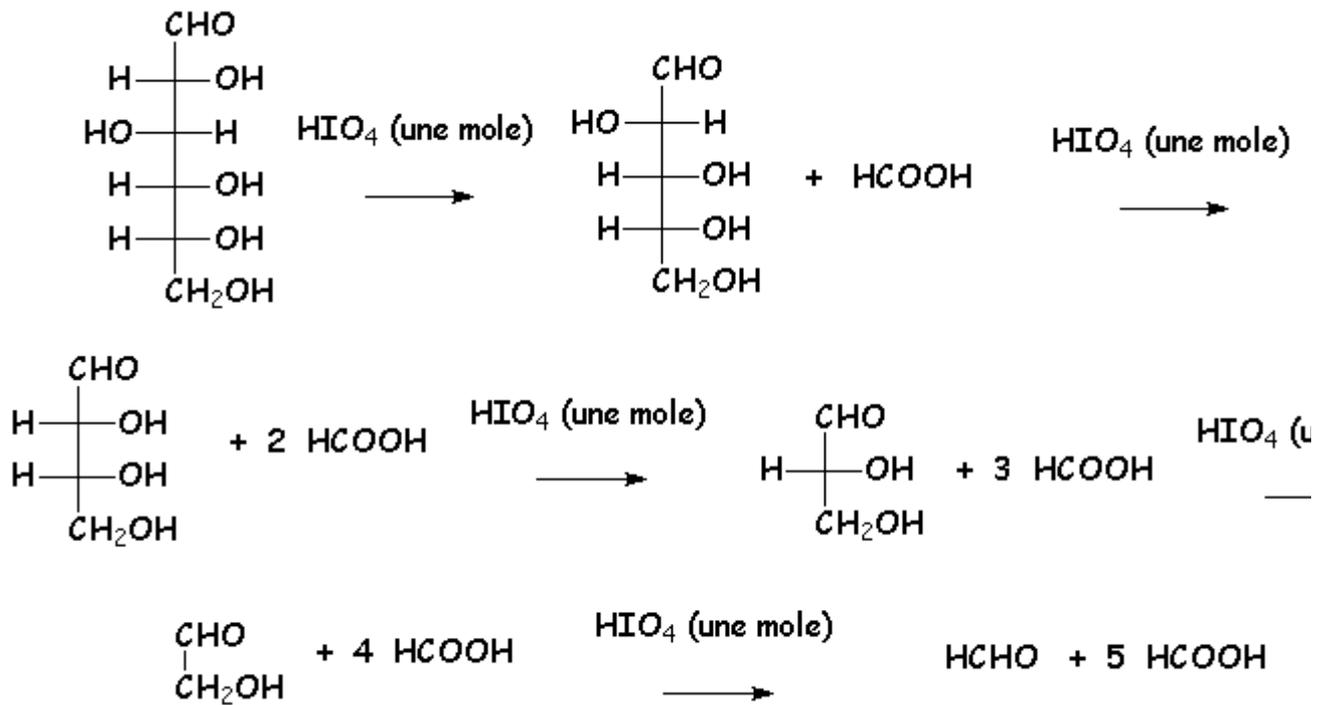


Oxydation par  $\text{HNO}_3$

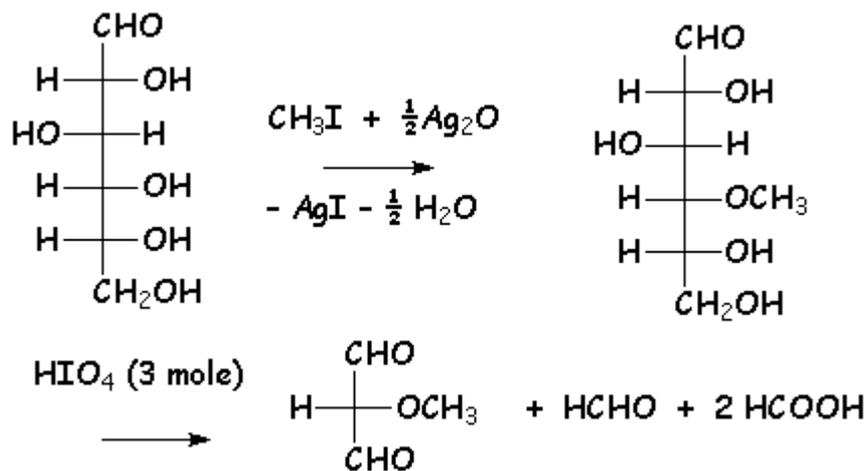


Oxydation par l'acide periodique

Les oses sont des diols vicinaux, aussi seront-ils oxydés de la même manière par  $\text{HIO}_4$ . L'aldéhyde  $\alpha$ -hydroxylé est également oxydé en acide méthanoïque et en un nouvel aldéhyde :



Si l'on éthérifie une ou plusieurs fonctions alcool, on évitera l'oxydation d'une partie de la molécule et cela permettra de déterminer partiellement la structure de l'ose :

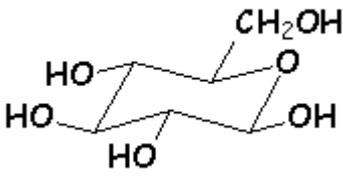
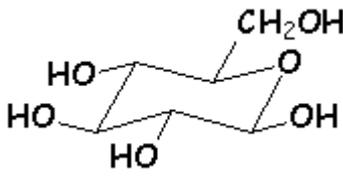
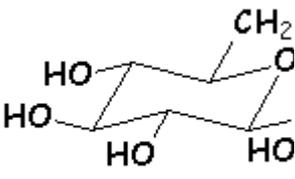
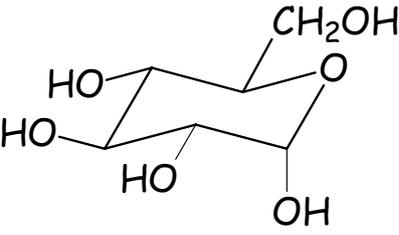
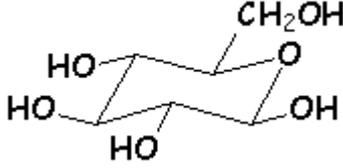
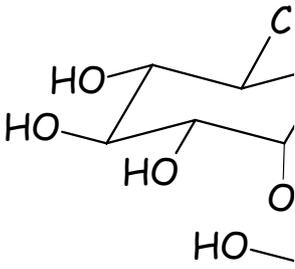
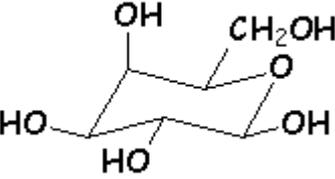
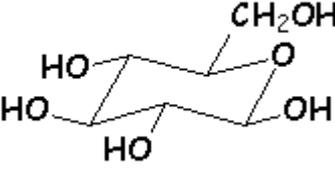
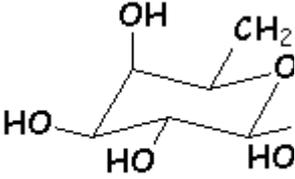


## 1.2. Les disaccharides

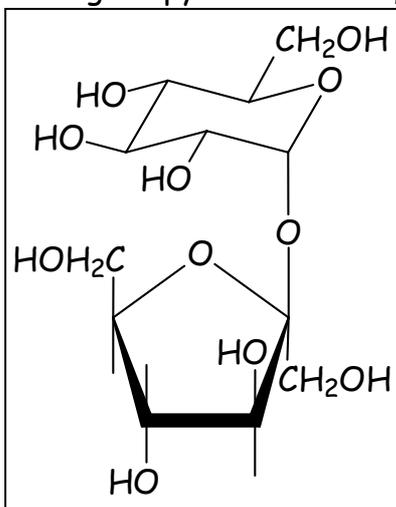
### 1.2.1. Disaccharides réducteurs

Les deux monosaccharides sont reliés par la formation d'un acétal entre le OH hémiacétalique de l'anomère  $\alpha$  ou  $\beta$  de l'un (c'est l'ose qui change dans les 3 cas présentés) et le OH n°4 du  $\beta$ -D-glucopyranose. La fonction hémiacétal du glucose demeure libre et donc le passage à la forme aldéhyde reste possible. Ces oses sont donc réducteurs et réagissent positivement

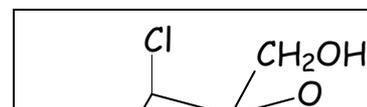
au test à la liqueur de Fehling :

 <p>glucose</p>	 <p>glucose</p>	 <p>cellulose</p>
 <p><math>\alpha</math>-D-glucopyranose</p>	 <p><math>\beta</math>-D-glucopyranose</p>	 <p>maltose</p>
 <p>galactose</p>	 <p>glucose</p>	 <p>lactose</p>

1.2.2. Disaccharides non réducteurs : Le plus important est le saccharose, formé de l'acétalisation des deux fonction hémiacétaliques de l' $\alpha$ -D-glucopyranose et du  $\beta$ -D-fructofuranose :



Le saccharose est hydrolysé en D-fructose et en D glucose par  $H_2SO_4$  dilué. Le pouvoir rotatoire spécifique passe de  $66^\circ$  à  $-20^\circ$  lors de l'hydrolyse totale. On obtient un mélange de 50% de D-glucose ( $[\alpha] = 52^\circ$ ) et de D-fructose ( $[\alpha] = -92^\circ$ ). Le mélange obtenu est appelé « sucre inverti ». Le D-glucose et le D-fructose sont tous deux composés de leurs deux anomères respectifs dans les proportions de l'équilibre.



NB : à partir du saccharose, on a synthétisé (par réactions de type SN2):

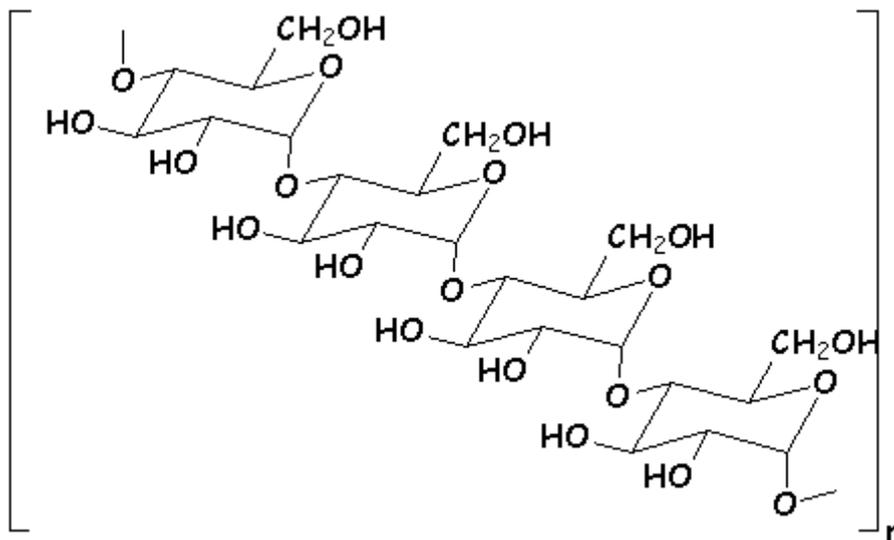
un agent sucrant non assimilé par l'organisme :

sucralose

### 1.3. Les polysaccharides

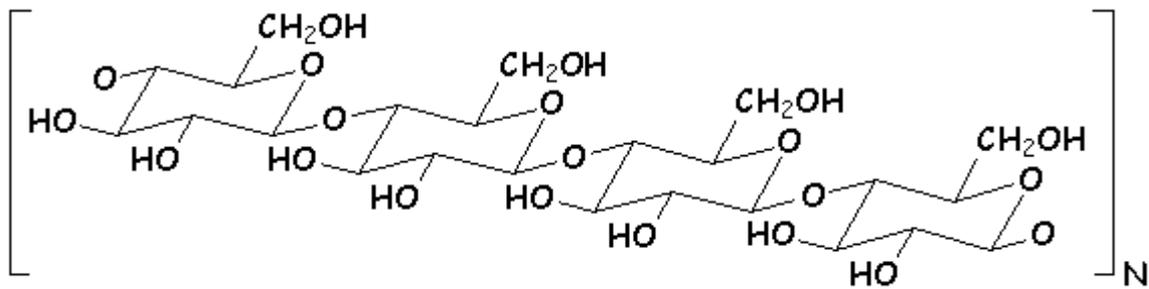
#### 1.3.1. L'amidon et le glycogène

Ils forment des chaînes linéaires ou bidimensionnelles de molécules de glucose sous la forme  $\alpha$ . Ce sont les seuls acétals hydrolysables par l'amylase, enzyme salivaire :



#### 1.3.2. La cellulose

Elle forme la matière solide des végétaux. Elle est formée d'un assemblage de milliers de monomères glucose reliés par des ponts oxygène entre le carbone 1 sous l'anométrie  $\beta$  et le carbone 4 de l'autre glucose. Ces acétals ne peuvent être hydrolysés par la salive, mais peuvent l'être par la maltase que l'on trouve dans la levure de bière :



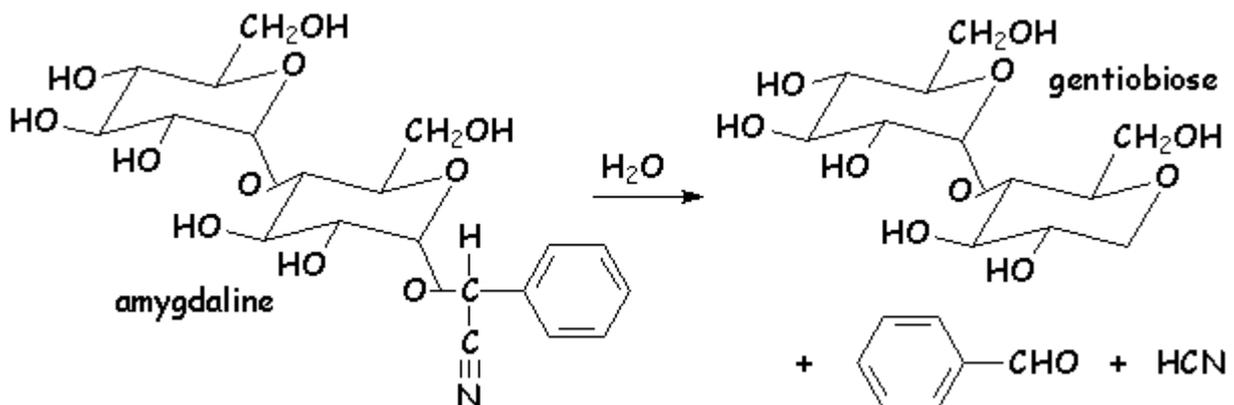
## 1.4. Les glucosides

### 1.4.1. Structure

Ils résultent de la combinaison d'oses et de molécules quelconques. Voici deux exemples naturels

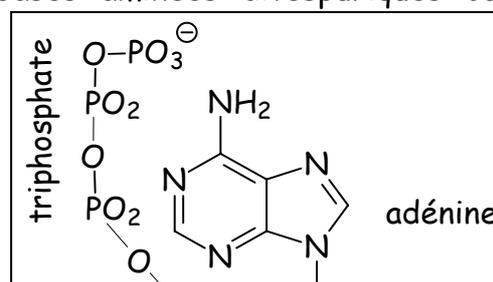
### 1.4.2. L'amygdaline

Résultent de la combinaison du gentiobiose et du mandélonitrile (cyanhydrine du benzaldéhyde). On le trouve dans les amandes amères et les noyaux de cerise. Son hydrolyse libère de l'acide cyanhydrique, d'où l'amertume de ces amandes et leur toxicité :



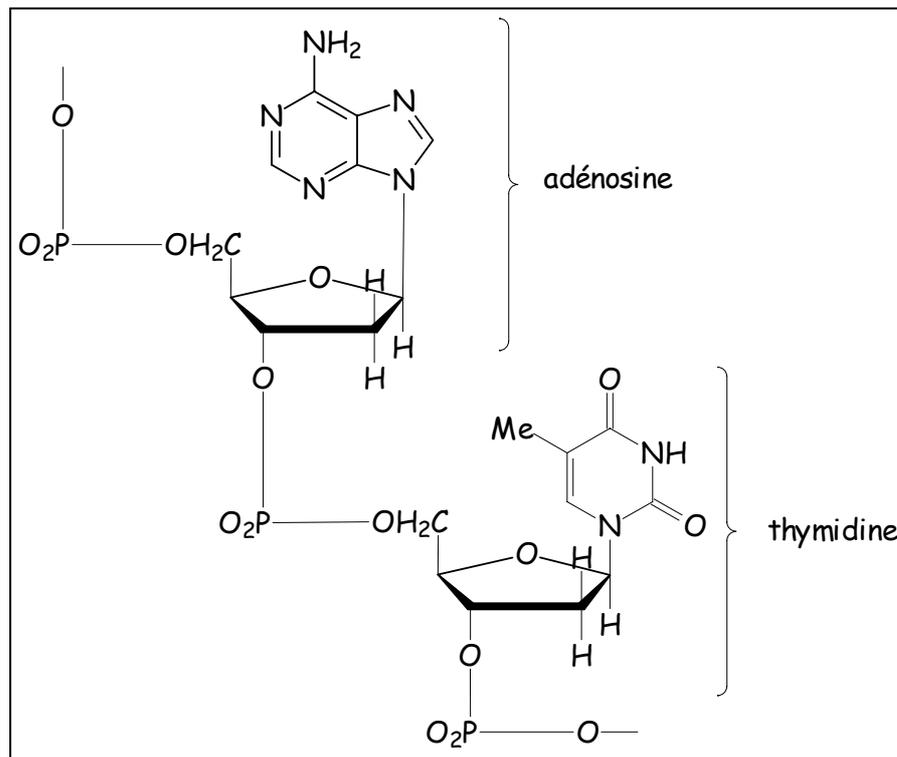
### 1.4.3. Les acides nucléiques

Ce sont des combinaisons de ribose (ou de 2-désoxyribose), d'acide phosphorique (sous forme de phosphates) et de bases aminées dites puriques ou



pyrimidiques). Les monomères sont les nucléotides, qui se combinent pour former l'ARN et l'ADN. D'un chaînon à l'autre, ce sont les bases aminées qui changent.

Un des nucléotides sert également de réserve d'énergie : l'ATP ou adénine-ribose-triphosphate :



L'ADN est formé de longues chaînes de 3-deoxyribose portant chacun en 1 une base purique ou pyrimidique (adénine, guanine, thymine ou cytidine) et reliés entre eux par un groupement phosphate (entre 3 et 5). Chaque unité s'appelle un nucléotide

On a pensé arrêter la réplication de certains virus en donnant aux patients ces morceaux d'ADN (les nucléotides) dont une des positions de fixation du groupement phosphate a été rendue inerte vis-à-vis de cette fixation. C'est généralement la position 3 du désoxyribose qui est modifiée.

Ainsi, voici deux "antirétroviraux" : la 3'-deoxy-3'-

azidothymidine et la 3'-thiacytidine :

