

# Préparation aux olympiades internationales de la chimie 2016 :

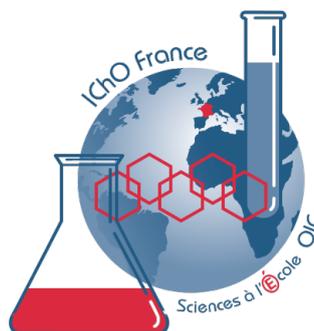
## CHIMIE DES SUCRES

Lucas HENRY  
lucas.henry@ens.fr

30 avril 2016

### PLAN DU COURS

<b>1</b>	<b>STRUCTURE DES SUCRES</b>	<b>2</b>
1.1	Définitions . . . . .	2
1.2	Représentation de FISCHER . . . . .	3
1.3	Cyclisation . . . . .	4
1.4	Cycles cinétique et thermodynamique . . . . .	6
<b>2</b>	<b>RÉACTIVITÉ DE L'ALDÉHYDE</b>	<b>6</b>
2.1	Oxydations et réductions . . . . .	6
2.2	Allongement et réduction de chaîne . . . . .	7
2.3	Détermination de la structure du glucose (pour la culture, d'après <i>Chimie Organique</i> , P. Y. BRUCE) . . . . .	8
<b>3</b>	<b>RÉACTIVITÉ DES GROUPEMENTS HYDROXY</b>	<b>9</b>
3.1	Déshydratation en milieu acide . . . . .	9
3.2	Réactions de protection . . . . .	11
3.3	Réactions sur le centre anomérique . . . . .	12
<b>4</b>	<b>OLIGOSIDES</b>	<b>13</b>
4.1	Liaison O-glycosidique . . . . .	13
4.2	Diversités d'enchaînement . . . . .	14
4.3	Conventions et nomenclature . . . . .	14
	<b>CONCLUSION</b>	<b>15</b>



## INTRODUCTION

Les glucides ou sucres jouent un rôle central dans le métabolisme, comprendre leur réactivité est donc capital pour la compréhension des mécanismes biochimiques.

D'autre part, les sucres étant des molécules chirales abondantes et peu coûteuses, ils sont utiles dans l'industrie pharmacologique car ils permettent la synthèse de médicaments à moindre coût.

Enfin, face à l'épuisement des sources de carbones fossiles, il est important de bâtir une chimie autour d'une source de carbone renouvelable, et les sucres constituent une solution envisageable. Ce qui est certain, c'est que les sucres sont partout mais pas seulement dans des cartons roses Daddy à Monoprix et nous allons le montrer...

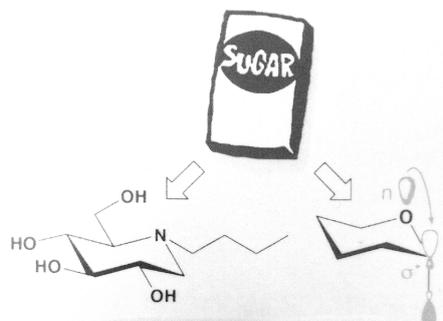


FIGURE 1 – Source : *Carbohydrate Chemistry*, B. G. DAVIS & A. J. FAIRBANKS, OCP 99

## 1 STRUCTURE DES SUCRES

### 1.1 Définitions

Les sucres sont également appelés **oses**, ou **hydrates de carbone** (carbohydrates en anglais, mais terme dérivé du français au XIX<sup>e</sup> siècle) car leur formule brute peut s'écrire  $C_n(H_2O)_n$ . Ce sont les molécules les plus abondantes sur terre et dont les rôles sont variés :

- énergie : le glucose (figure 2(a)) est la molécule organique la plus abondante sur Terre, il est impliqué dans la glycolyse pour former de l'ATP
- structure des plantes, bactéries : la cellulose figure 2(b)) n'est qu'un polymère de glucose - par conséquent les arbres sont faits de sucre,
- reconnaissance et signalisation cellulaire : ADN et ARN sont constitués de sucres. Le ribose par exemple (figure 2(c)) est un sucre contenant 5 atomes de carbone et qui compose tous les blocs constitutifs de ces deux acides nucléiques, fondamentaux pour la vie.

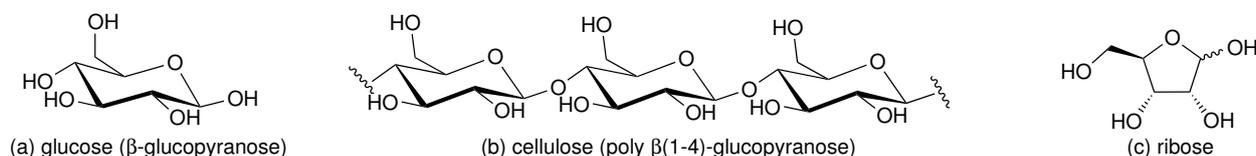


FIGURE 2 – Exemples de sucres rencontrés dans la nature ( $\beta(1-4)$  signifie que le groupement hydroxy 1 de l'un des sucres est lié à la position 4 d'un autre, et que le lien est en position équatoriale ( $\beta$ ))

Il existe trois classes de sucres :

- les **monosaccharides** : sucres simples, le plus abondant étant le D-glucose.
- les **oligosaccharides** : polymères jusqu'à 20 sous-unités, le plus abondant étant le sucrose, dimère de D-glucose et D-fructose.
- les **polysaccharides**, constitués de quelques centaines à plusieurs milliers de sous-unités, ils peuvent être linéaires (cellulose) ou branchés (amidon).

**Nomenclature :** Les monosaccharides, constitués d'au moins 3 atomes de carbone, sont divisés en deux classes : les **aldoses** comportent une fonction aldéhyde, tandis que les **cétooses** comportent une fonction cétone.

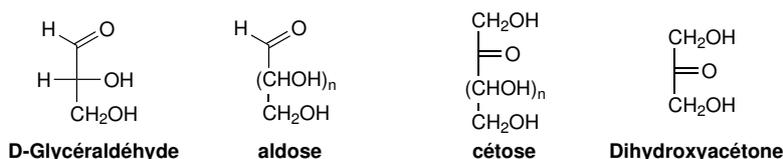


FIGURE 3 – Structure des aldoses et cétooses

Les atomes de carbone d'un ose sont numérotés à partir du carbone le plus oxydé.

Nombre de carbones	Type	Nom
3	trioses	aldotrioses, cétotrioses
4	tétooses	aldotétooses, cétotétooses
5	pentoses	aldopentoses, cétopentoses
6	hexoses	aldohexoses, cétohexoses
7	heptoses	aldohéptoses, cétohéptoses

Le sucre est caractérisé par son nom, et par sa série, D ou L, qui se rapporte à la position (droite ou gauche) de l'hydroxy sur le dernier centre stéréogène de la chaîne en représentation dite de FISCHER, c'est-à-dire l'atome de carbone porteur de la fonction alcool la plus éloignée de la fonction la plus oxydée. En effet, les sucres ont été largement étudiés par Emil FISCHER qui reçut le prix NOBEL en 1902 pour ses travaux. Il a établi la structure des sucres et a défini une méthode de représentation. À l'époque, aucune représentation générale telle que la représentation de CRAM n'existait encore. Aujourd'hui encore, sa méthode est utilisée pour représenter les oses.

## 1.2 Représentation de FISCHER

La chaîne carbonée la plus longue est symbolisée par une droite verticale, le groupement le plus oxydé est placé en haut. Les groupements hydroxy de chaque carbone sont ensuite placés à droite ou à gauche, de manière horizontale. Les atomes en position verticale pointent vers l'arrière du plan de la feuille alors que les atomes horizontaux pointent vers l'avant.

On donne la représentation de CRAM et de FISCHER du glycéraldéhyde et du glucose :

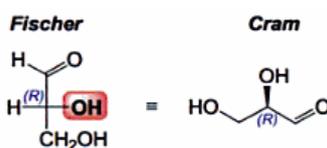


FIGURE 4 – Structure de FISCHER et de CRAM du D-(R)-(+)-glycéraldéhyde (Source : N. RABASSO)

Le dernier hydroxy fixe la série, s'il est à droite, on a un sucre de série D alors que s'il est à gauche, on a un sucre de série L. Ici, on a le D-glycéraldéhyde.

Exemple du D-glucose :

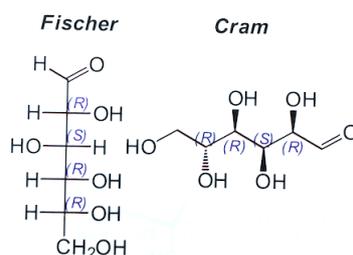


FIGURE 5 – Structure de FISCHER et de CRAM du D-glucose (Source : *Chimie organique T1*, N. RABASSO)



- Anomère  $\alpha$  : les substituants en position anomérique et en position finale sont du même côté du cycle.
- Anomère  $\beta$  : les substituants en position anomérique et en position finale ne sont pas du même côté du cycle.

**Équilibre de mutarotation :** En analyse conformationnelle, on a déjà montré que le cyclohexane est en équilibre entre deux formes équivalentes. En revanche, lorsque l'un des carbones est substitué, cet équilibre est déplacé vers la forme ayant le substituant en position équatoriale (figure 7).

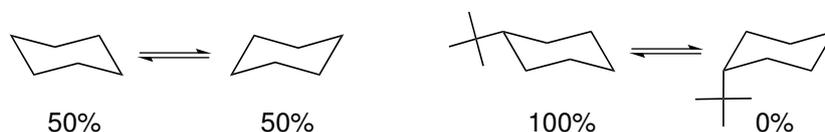


FIGURE 7 – Équilibre conformationnel

On peut donc légitimement s'attendre à ce que l'anomère  $\beta$  soit seul en solution, car le groupement hydroxy est en position équatoriale. En réalité, l'anomère  $\alpha$  existe aussi en solution :

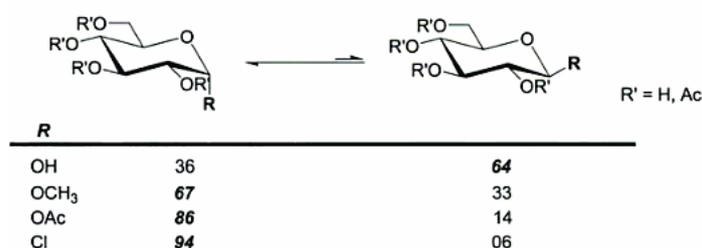


FIGURE 8 – Proportion des deux anomères en fonction du groupement porté par le centre anomérique (Source : *Chimie organique T1*, N. RABASSO)

On obtient 64% d'anomère  $\beta$  et 36% d'anomère  $\alpha$ , soit beaucoup plus qu'attendu. Cela s'explique par l'**effet anomère**, dû à une donation du doublet non liant de l'oxygène vers l'orbitale non liante  $\sigma^*$  de la liaison C-O anomérique :

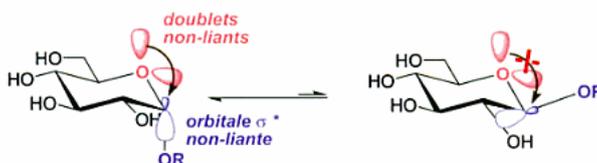


FIGURE 9 – Origine de l'effet anomère (Source : *Chimie organique T1*, N. RABASSO)

Pour l'instant, nous nous sommes limités au mécanisme de cyclisation des aldoses pour former des cycles à 6. Le mécanisme est à peu près identique pour les cétooses.

#### Cyclisation des cétooses :



Enfin, nous nous sommes intéressés à la formation de cycles à 6 atomes, dont 1 atome d'oxygène (appelés **pyranoses**), mais il est également possible de former des cycles à 5 carbones dont 1 atome d'oxygène (appelés **furanoses**, voir le ribose figure 2(c)).

## 1.4 Cycles cinétique et thermodynamique

Du D-glucose est mis à réagir avec de l'acide chlorhydrique dans du méthanol pendant 30 secondes, 4 produits isolables et séparables sont obtenus. Si la même réaction est effectuée pendant 10 minutes, seuls 2 produits sont observés. En effet, compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les formes cycliques des oses les plus stables comportent 6 atomes (pyranoses, cycle thermodynamique) ou 5 atomes (furanoses, cycle cinétique).

**Formation d'un cycle à 5 atomes :**



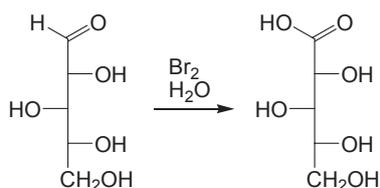
Pour établir la structure des sucres, FISCHER ne disposait pas des outils d'analyse actuels. Il n'avait à sa disposition que la mesure de températures de fusion, et la mesure de pouvoirs rotatoires. Afin d'établir leur structure, il a eu besoin de bien connaître la réactivité des sucres qu'il étudiait.

## 2 RÉACTIVITÉ DE L'ALDÉHYDE

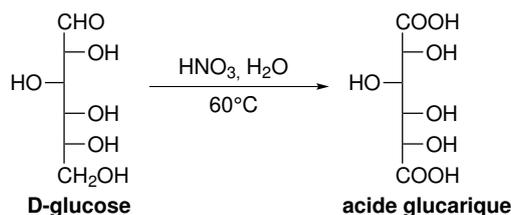
### 2.1 Oxydations et réductions

**Obtention d'alditols (ositol) :** Les aldoses et les cétooses sont irréversiblement réduits en alditols par addition d'hydrure ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ). Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe -itol. Par exemple le D-glucose donne le D-glucitol (D-sorbitol) et le D-mannose donne le D-mannitol. La réduction d'un cétoose produit deux alditols épimères (voir cours sur la réduction des dérivés carbonyles).

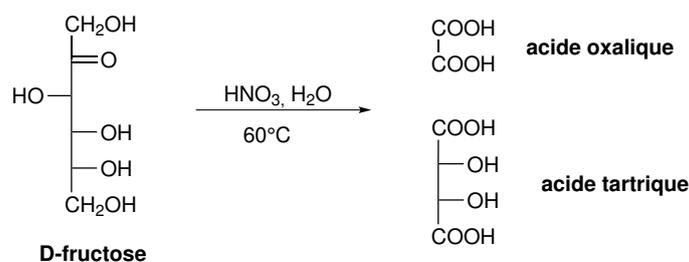
**Formation d'acides aldoniques :** L'oxydation au dibrome est une méthode d'oxydation sélective des aldéhydes qui sont oxydés en acides carboxyliques. En présence d'alcools primaire et secondaire, il n'y a pas de réaction avec ces derniers, il n'est donc pas nécessaire de les protéger contrairement à d'autres méthodes d'oxydation (permanganate ou dichromate). Les cétooses, eux, ne sont pas oxydés.



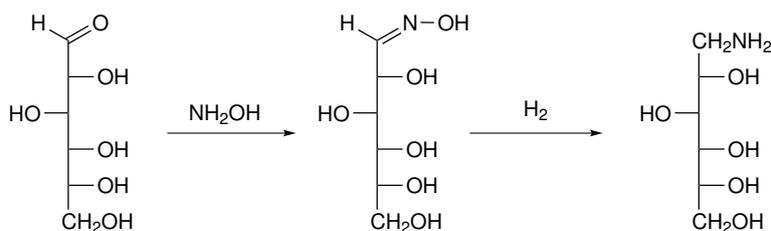
**Formation d'acides aldariques :** L'acide nitrique permet de faire une oxydation assez forte et cette oxydation permet notamment d'oxyder l'aldéhyde en acide carboxylique, mais aussi l'alcool primaire en acide carboxylique. À nouveau, comme dans le cas de l'oxydation au dibrome, les alcools secondaires ne sont pas oxydés.



La même réaction d'oxydation provoque la coupure oxydante du squelette carboné des cétooses.



**Action de l'hydroxylamine :** Cette réaction est le point de départ pour la formation des amines après réduction des hydroxylamines.



## 2.2 Allongement et réduction de chaîne

**Dégradation de WOHL (Alfred WOHL 1863-1939) :** Dans la première étape, le D-glucose est converti en oxime de glucose par réaction avec l'hydroxylamine et le méthanolate de sodium. Dans une deuxième étape, l'oxime est mise à réagir avec l'anhydride acétique dans l'acétate de sodium avec chauffage. Cela produit une acétylation de tous les alcools (estérification) ainsi que du groupe oxime, produisant un composé instable (voir ci-dessous figure 10) ; finalement, l'acétate d'oxime se convertit en un groupement nitrile, le glyconitrile de pentaacétyle. Dans la dernière étape, le composé est mis à réagir avec le méthanolate de sodium dans le méthanol, provoquant la saponification de tous les groupes acétate ainsi que le départ du groupe nitrile avec formation d'un groupe formyle.

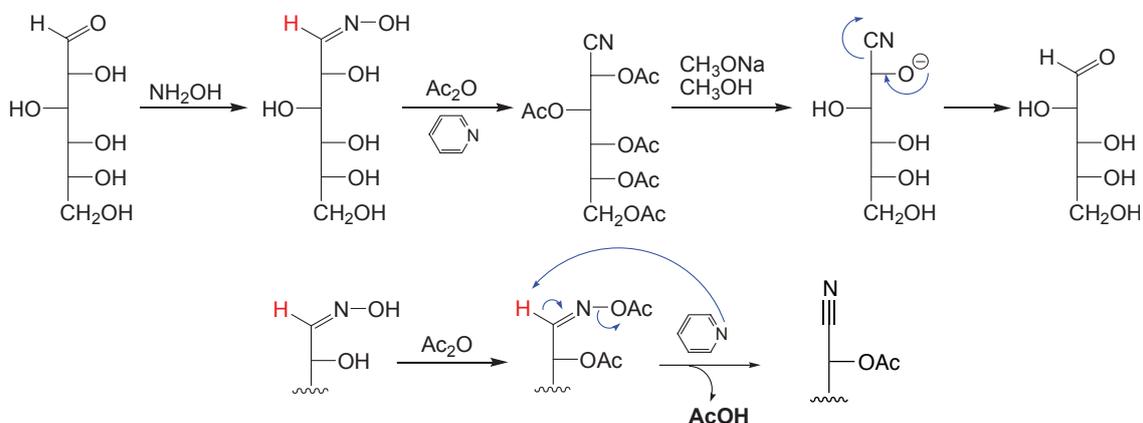
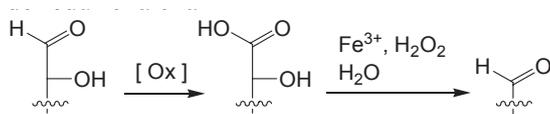
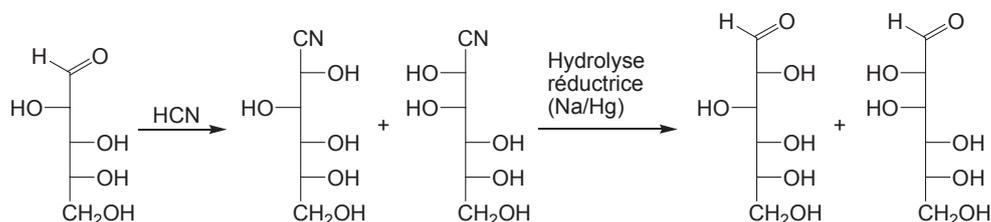


FIGURE 10 – Mécanisme de la dégradation de WOHL (Source : *Chimie organique T1*, N. RABASSO)

**Dégradation de RUFF (Otto RUFF 1871-1939) :** Elle permet elle aussi de réduire la chaîne par élimination d'un atome de carbone. C'est une décarboxylation oxydante : en effet, la fonction alcool en  $\alpha$  de l'aldéhyde est alors oxydée en aldéhyde, avec formation de  $\text{CO}_2$ .



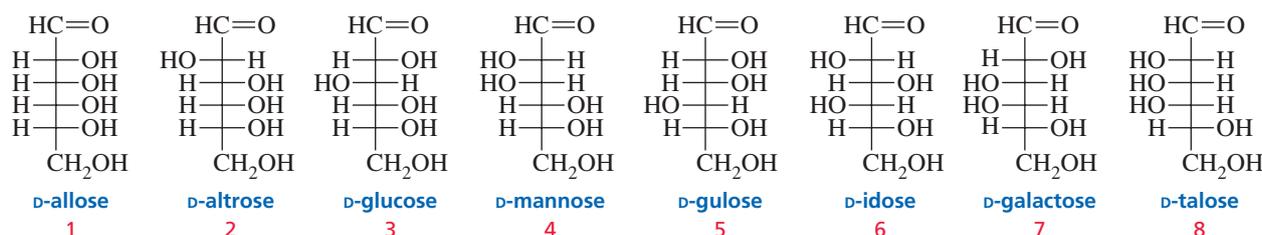
**Réaction de KILIANI-FISCHER (Heinrich KILIANI 1855-1945) :** Elle permet un agrandissement de chaîne carbonée, c'est l'inverse de la dégradation de WOHL. Dans la première étape, l'aldose est traité par du cyanure de sodium et de l'acide chlorhydrique. L'ajout de cyanure au groupement carbonyle crée un nouveau centre stéréogène, par conséquent deux produits sont obtenus, qui diffèrent par la configuration du carbone C2. Deux aldéhydes sont ensuite obtenus par hydrolyse réductrice.



Nous allons maintenant voir par quel raisonnement ces réactions ont permis à FISCHER d'établir la structure du glucose.

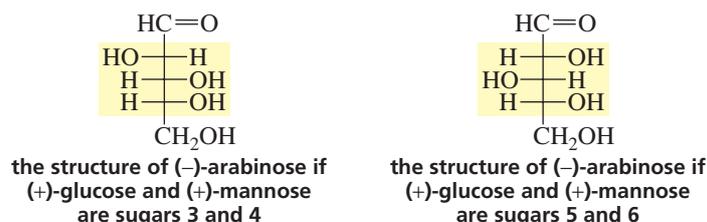
### 2.3 Détermination de la structure du glucose (pour la culture, d'après *Chimie Organique*, P. Y. BRUICE)

En 1891, Emil FISCHER a déterminé la stœchiométrie du glucose en utilisant un des plus beaux exemples de raisonnement dans l'histoire de la chimie. On choisit le (+)-glucose pour l'étude car c'est plus commun dans la nature. Il savait que le (+)-glucose était un aldohexose mais il en existe 16 structures différentes, soit 8 paires d'énantiomères. FISCHER considéra les 8 stéréoisomères qui avaient un C-5 à droite (D) :



FISCHER utilisait les informations suivantes :

- Réaction de KILIANI-FISCHER sur le (-)-arabinose, on obtient le (+)-glucose et le (+)-mannose. Ce sont donc deux épimères, donc ils ont la même configuration C-3, C-4 et C-5. Ce sont donc une des paires : sucres 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6, ou 7 et 8.
- Le (+)-glucose et le (+)-mannose sont oxydés par l'acide nitrique pour donner des acides aldariques optiquement actifs. Les acides correspondant aux sucres 1 et 7 ne le seraient pas en raison d'un plan de symétrie. Il ne reste plus que 3 et 4 ou 5 et 6.
- Réaction de KILIANI-FISCHER sur le (-)-arabinose, on obtient le (+)-glucose et le (+)-mannose, il n'y a que deux possibilités pour la structure du (-)-arabinose. Donc si le (+)-glucose et le (+)-mannose sont les sucres 3 et 4, alors le (-)-arabinose a la structure de gauche, si c'est 5 et 6, le (-)-arabinose a la structure de droite.



Quand le (-)-arabinose est oxydé par l'acide nitrique, l'acide aldarique obtenu est optiquement actif. Donc il n'a pas de plan de symétrie. C'est donc la structure de gauche qui correspond et par conséquent, le (+)-glucose et le (+)-mannose sont les sucres 3 et 4

4. Dernière étape, lequel des deux sucres et le (+)-glucose? FISCHER a dû développer une méthode chimique pour interchanger l'aldéhyde et les alcools primaires d'un aldohexose. Quand on réalise cette conversion sur le (+)-glucose, on obtient un aldohexose différent. En le faisant sur le (+)-mannose, on obtient le (+)-glucose. Le (+)-glucose est donc le sucre 3.

Avec le même raisonnement, FISCHER parvint à déduire la structure des autres sucres et reçut un prix NOBEL en 1902 pour ce travail.

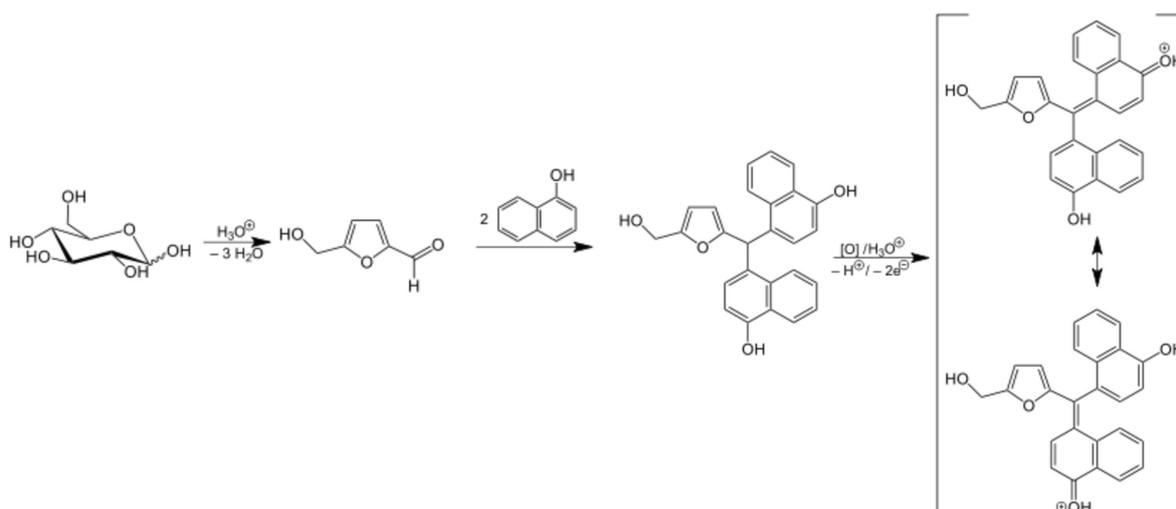
Outre cette réactivité particulière de la fonction aldéhyde, les sucres présentent de nombreux groupements hydroxy ayant la réactivité typique des alcools.

### 3 RÉACTIVITÉ DES GROUPEMENTS HYDROXY

#### 3.1 Déshydratation en milieu acide

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural. Les furfurals et dérivés se condensent ensuite avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.

**Réaction de MOLISCH :** met en évidence la présence dans une solution de tous les glucides. Les pentoses sont déshydratés en furfural, alors que les hexoses sont déshydratés en 5-hydroxyméthylfurfural. Ces aldéhydes, si présents, vont alors se condenser avec deux molécules de naphthol pour former un composé de couleur violette.



**Protocole :** 2 mL de la solution testée sont versés dans un tube à essai. Deux gouttes du réactif de MOLISCH (solution de naphthol dans de l'éthanol) sont ajoutées, puis le mélange est versé lentement dans un tube contenant 2 mL d'acide sulfurique concentré afin de former deux phases. La formation d'un produit violet à l'interface indique un test positif :

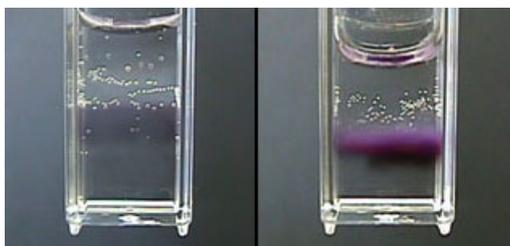
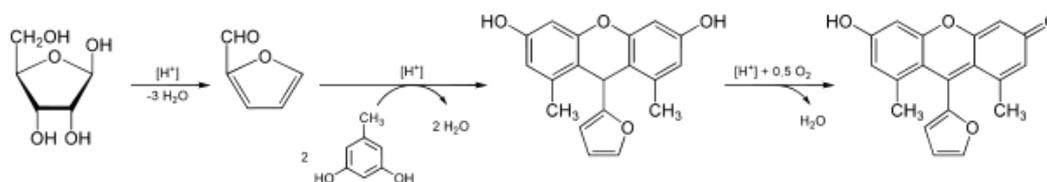


FIGURE 11 – Un test négatif (gauche) et positif (droite) (Source : <http://www.harpercollege.edu/tm-ps/chm/100/dgodambe/thedisk/carbo/molisch/molisch.htm>, consulté le 24.04.2016)

**Réaction de BIAL :** test chimique de détection des pentoses. En milieu acide, les pentoses se déshydratent pour former du furfural qui se condense avec l'orcinol pour donner un précipité bleu.

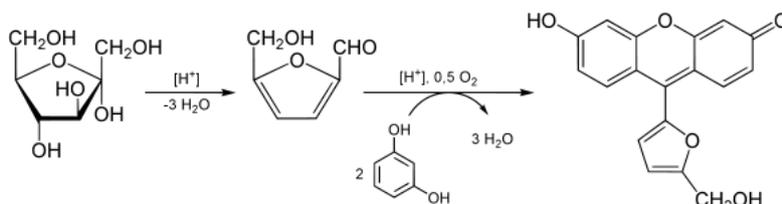


Protocole : 2 mL de la solution testée sont versés dans un tube à essai. Deux gouttes du réactif de BIAL (solution d'orcinol, HCl et chlorure de fer) sont ajoutées, puis la solution est chauffée. Un précipité bleu est formé si le test est positif. Toute autre couleur indique un test négatif. À noter que les hexoses réagissent pour former des produits vert, rouge ou marron.



FIGURE 12 – Deux tests négatifs (gauche et milieu) et un positif (droite) (Source : <http://www.harpercollege.edu/tm-ps/chm/100/dgodambe/thedisk/carbo/bial/bials.htm>, consulté le 24.04.2016)

**Réaction de SELIWANOFF :** test permettant de distinguer aldoses et cétooses, car chauffés en milieu acide, ces derniers se déshydratent plus rapidement. Le furfural obtenu après déshydratation des cétooses réagit avec le résorcinol pour produire une couleur rouge cerise foncé. Les aldoses peuvent réagir légèrement pour produire une couleur rose pâle.



Protocole : 0,5 mL de la solution testée est versé dans un tube à essai. 2 mL du réactif de SELIWANOFF (solution d'orcinol et de HCl) sont ajoutés, puis la solution est chauffée. Un produit rouge est formé si le test est positif.

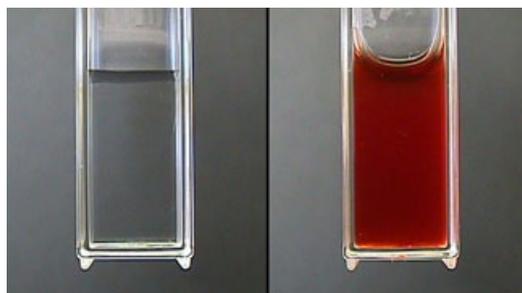


FIGURE 13 – Un test négatif (gauche) et positif (droite) (Source : <http://www.harpercollege.edu/tm-ps/chm/100/dgodambe/thedisk/carbo/seli/seli.htm>, consulté le 24.04.2016)

### 3.2 Réactions de protection

**Estérification :** Les alcools réagissent facilement avec les dérivés d'acides carboxyliques activés tels que les anhydrides ou les chlorures d'acyle pour produire un ester (voir cours sur les dérivés d'acides carboxyliques). Vu que les esters sont non nucléophiles et stables sous de nombreuses conditions, ils sont souvent utilisés comme groupements protecteurs.

Les acétates sont les plus utilisés car tous les groupements hydroxy peuvent être estérifiés par agitation avec de l'anhydride acétique et une base, qui catalyse la réaction. Il est aussi possible de catalyser la réaction par un acide de LEWIS.

La réaction peut être faite avec de l'anhydride éthanoïque dans la pyridine (figure 14). Dans ces conditions, l'équilibre de mutarotation entre les deux formes du glucose 4.4 et 4.1 est lent par rapport à la réaction d'estérification, donc on obtient un mélange des deux anomères 4.5 et 4.6.

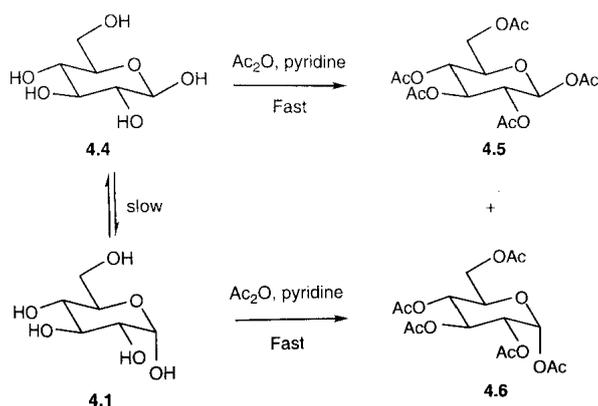


FIGURE 14 – Acétylation du glucose par l'anhydride acétique et pyridine (Source : *Carbohydrate Chemistry*, B. G. DAVIS & A. J. FAIRBANKS, OCP 99)

Le résultat est différent si on remplace la pyridine par de l'acétate de sodium (figure 15). L'acétate de sodium est une base relativement faible, la réaction est donc assez lente à température ambiante. On chauffe donc vers 100°C et on obtient majoritairement le produit  $\beta$  4.5. On peut le rationaliser par le fait qu'à hautes températures, la mutarotation est plus rapide que l'estérification. L'hydroxy  $\beta$  étant plus nucléophile que le  $\alpha$ , il réagira préférentiellement.

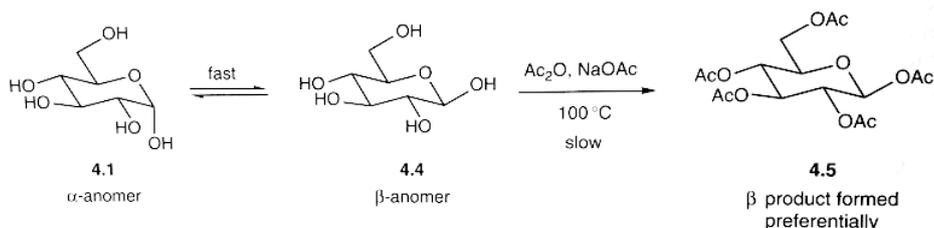


FIGURE 15 – Acétylation du glucose par l'anhydride acétique et acétate de sodium (Source : OCP 99)

Enfin, en catalysant la même réaction par un acide de LEWIS tel que le chlorure de zinc, qui catalyse l'équilibre entre les deux produits finaux  $\alpha$  et  $\beta$  le produit majoritaire sera le  $\alpha$  4.6. étant donné que l'anomère  $\alpha$  est stabilisé thermodynamiquement.

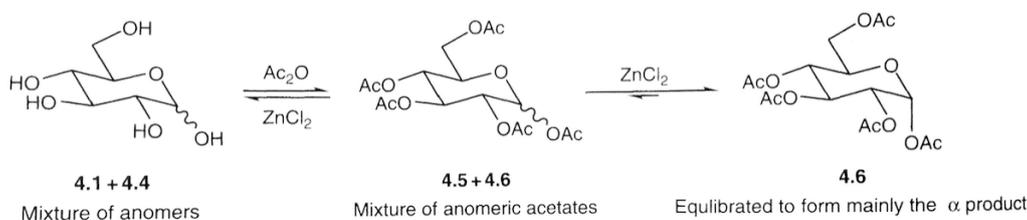


FIGURE 16 – Acétylation du glucose par l'anhydride acétique et chlorure de zinc (Source : OCP 99)

**Acétalisation :** On forme majoritairement le produit thermodynamique. Ce genre de réaction permet en une étape d'accéder à des molécules possédant un seul groupement hydroxy libre.

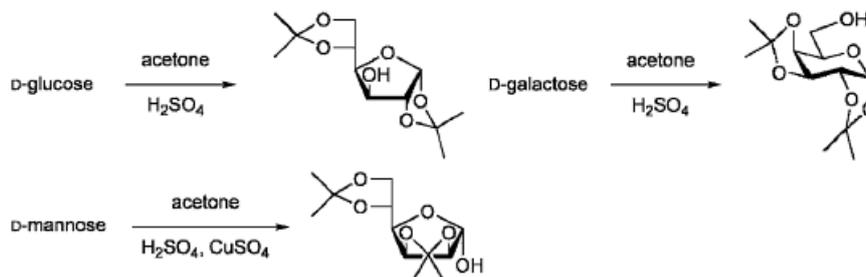


FIGURE 17 – Réaction d'acétalisation (Source : *Carbohydrates*, R. V. STICK & S. J. WILLIAMS)

Deux exemples sont présentés ici, mais les réactions de protection sont nombreuses : éthers benzyliques et dérivés, éthers silylés, esters sulfoniques... Ces réactions ne sont pas spécifiques à la chimie des sucres, se référer aux cours correspondants. Les sucres présentent en revanche une réactivité particulière : celle de l'hydroxy anomérique.

### 3.3 Réactions sur le centre anomérique

**Glycosidation de FISCHER :** C'est une réaction d'acétalisation qui a lieu entre le sucre et notamment l'hydroxy en position anomérique, et un alcool.

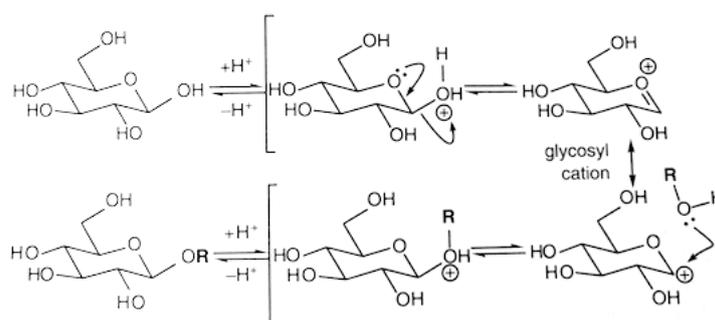


FIGURE 18 – Mécanisme de glycosidation de FISCHER (Source : OCP 99)

Si la réaction est réalisée sur un mélange de deux anomères, c'est l'anomère  $\alpha$  qui est majoritairement obtenu car la réaction étant sous contrôle thermodynamique, on forme le produit le plus stable. En raison de l'effet anomère, le produit le plus stable est l'anomère  $\alpha$ .

**Halogénéation du centre anomérique :** Après avoir acétylé toutes les fonctions hydroxy, il est possible de substituer sélectivement la fonction anomérique par un bromure, qui peut ensuite engendrer de nombreuses réactions !

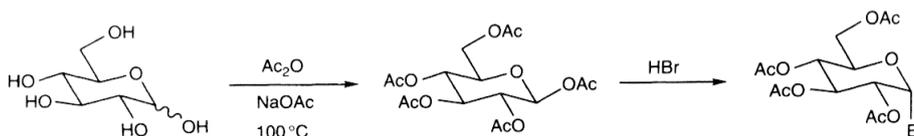


FIGURE 19 – Halogénéation du carbone anomérique (Source : OCP 99)

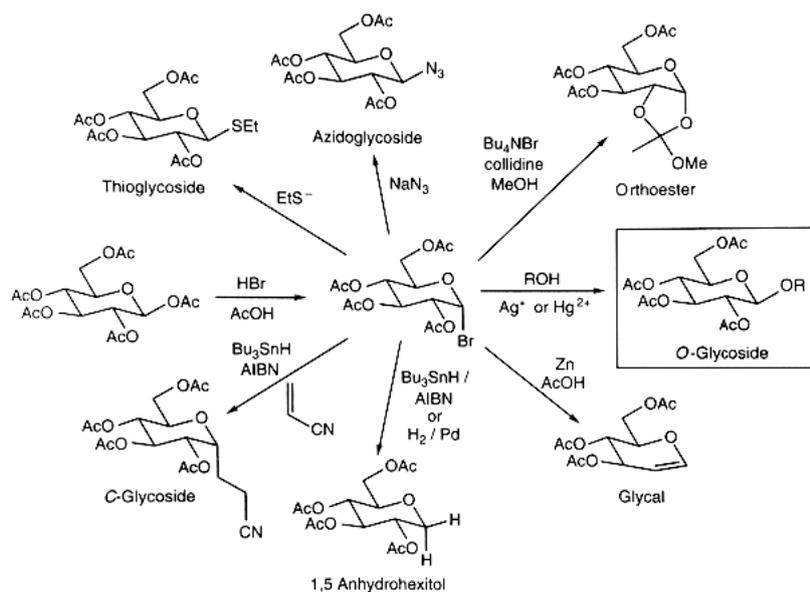


FIGURE 20 – Synthèses et réactions représentatives des bromures de glycoside

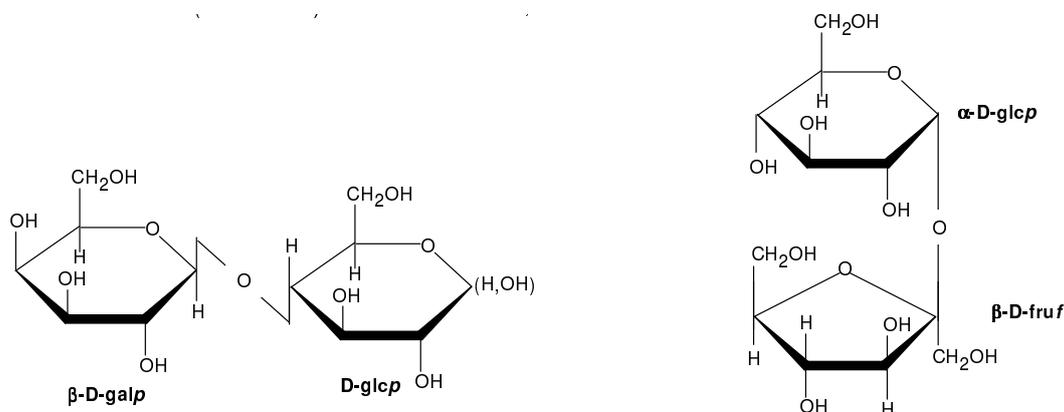
On voit ici tout l'intérêt de la chimie des sucres : en élaborant une stratégie cohérente il est possible d'avoir le dérivé de sucre qui nous intéresse. À partir de telles stratégies sur les monosaccharides, il est possible d'envisager la formation de disaccharides, trisaccharides, polysaccharides...

## 4 OLIGOSIDES

Les oligosaccharides sont des enchaînements covalents de deux à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **liaison O-glycosidique**.

### 4.1 Liaison O-glycosidique

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses, à savoir entre l'hydroxy réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique et un hydroxy d'un autre ose. Elle aboutit à la formation d'un disaccharide (ou dioside) qui est un oligosaccharide formé de 2 oses, un trisaccharide (ou trioside), formé de 3 oses, etc. La liaison glycosidique va bloquer la forme anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique dans une conformation : soit  $\alpha$ , soit  $\beta$ . Si le groupement hydroxy de l'hémiacétal initial est en configuration  $\alpha/\beta$ , la liaison osidique est  $\alpha/\beta$ .



Dans le **lactose**, la liaison O-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose

FIGURE 21 – Exemples de disaccharides (Source : Y. BAKRI)

## 4.2 Diversités d'enchaînement

Il existe plusieurs manières différentes de lier deux oses A et B en un disaccharide : A peut-être lié par son carbone anomérique  $\alpha$  ou  $\beta$  à chacune des 4 fonctions alcool de B, A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\beta$ - $\alpha$  ou  $\beta$ - $\beta$ .

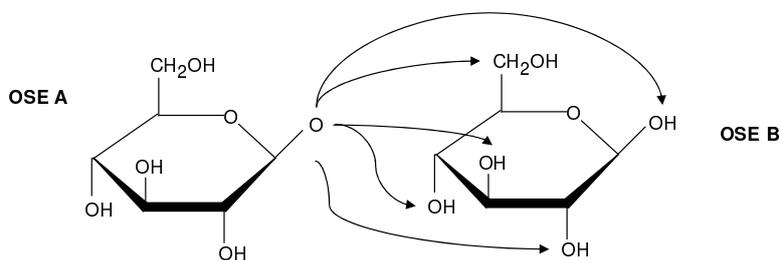


FIGURE 22 – Différentes possibilités de liaison entre deux oses A et B (Source : Y. BAKRI)

## 4.3 Conventions et nomenclature

La liaison osidique est définie non seulement par les oses, mais également par l'anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique que l'on place à gauche, et par le numéro de l'atome de l'autre ose. Génériquement le nom sera :

- x...osyl ((anomère) 1  $\rightarrow$  n) y...ose (n est différent du carbone anomérique)
- x...osyl ((anomère) 1  $\rightarrow$  (anomère) 1) y...oside

On trouve aussi la nomenclature suivante où le suffixe osyl est remplacé par le suffixe osido :

- x...osido ((anomère) 1  $\rightarrow$  n) y...ose (n est différent du carbone anomérique)
- x...osido ((anomère) 1  $\rightarrow$  (anomère) 1) y...oside

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétoose, remplacer 1 par 2.

Pour simplifier les écritures de polysaccharides, des écritures condensées conventionnelles ont été définies :

Glc	Glucose	Gal	Galactose
Man	Mannose	Fru	Fructose
Fuc	Fucose	Rha	Rhamnose
GlcN	Glucosamine	GlcNac	N-acétylglucosamine
GalN	galactosamine	GalNac	N-acétylgalactosamine
NeuAc	acide-N-acétylneuraminique	GlcUA	acide glucuronique

**Exemples :**

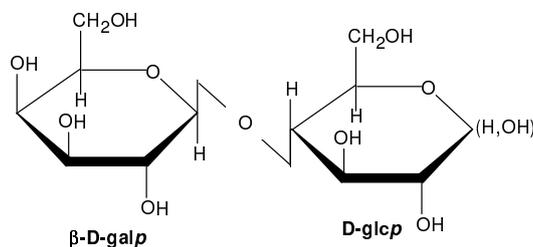


FIGURE 23 – Structure du lactose

Pour le lactose, le nom systématique complet est : D-Galactopyranosyl-( $\beta$ 1  $\rightarrow$  4)-D-glucopyranose. Le nom abrégé est : D-Galp-( $\beta$ 1  $\rightarrow$  4)-D-Glcp

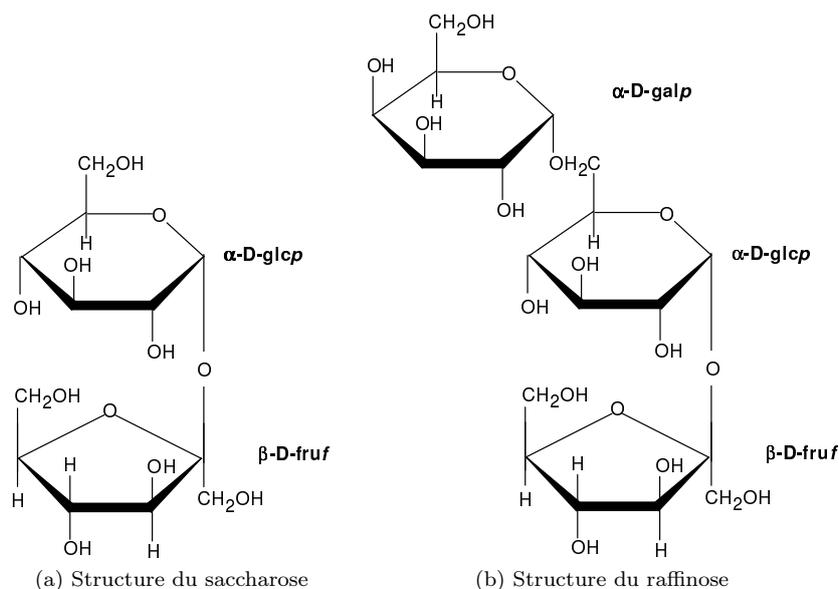


FIGURE 24

Pour le saccharose, le nom systématique complet est : D-glucopyranoside-( $\alpha 1 \rightarrow \beta 2$ )-D-Fructofuranosyl. Le nom abrégé est : D-Glcp-( $\alpha 1 \rightarrow \beta 2$ )-D-Fruf

Donner le nom systématique complet et abrégé du raffinose :

## CONCLUSION

Nous avons ici étudié les oses, qui sont des polyols originaux présentant de nombreux centres stéréogènes et une réactivité particulière. L'utilisation des sucres peut mener à des molécules intéressantes du point de vue de la stratégie de synthèse, d'autant plus que ce sont des molécules issues du fonds commun chiral, qui permettent la synthèse de molécules chirales (exemple de la vitamine C).

Les sucres sont des composés très présents dans le monde du vivant et dont le couplage est beaucoup plus complexe que pour les protéines. C'est un défi pour les chercheurs de reproduire ce que fait la nature en terme de régiosélectivité notamment pour la reconnaissance cellulaire de molécules très complexes (exemple du tamiflu). En outre, les oses sont au centre d'un des plus gros enjeux scientifiques du XXI<sup>e</sup> siècle qui est le stockage de l'énergie solaire par les plantes en énergie chimique dans les sucres.

Les oses ne sont bien sûr pas les seules biomolécules intéressantes : les acides aminés, qui constituent les protéines indispensables à notre corps, sont aussi couramment utilisés en synthèse pour obtenir des peptides ou des molécules chirales intéressantes en synthèse.