

# TABLE DES MATIERES

<b>PREFACE</b>	<b>3</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>7</b>
<b>ABREVIATIONS</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I - STRUCTURE DES GLUCIDES</b>	<b>13</b>
<b>1 - Vue générale</b>	<b>13</b>
1.1 - Définition	13
1.2 - Origine	13
1.3 - Importance des glucides	14
1.4 - Les grandes divisions des glucides	14
<b>2 - Les monosaccharides et leurs dérivés</b>	<b>16</b>
2.1 - Les sucres simples	16
2.2 - Structure cyclique des oses	33
2.3 - Glycosides, oligo et polysaccharides	41
<b>3 - Conformations des oses</b>	<b>45</b>
3.1 - Les pyranoses	45
3.2 - Les furanoses	46
<b>4 - L'effet anomérique</b>	<b>48</b>
4.1 - Effet anomérique et conformations	48
4.2 - Effet exo-anomérique	54
<b>5 - Quelques éléments sur la biosynthèse des glucides</b>	<b>55</b>
<b>EXERCICES</b>	<b>58</b>
<b>CHAPITRE II - REACTIONS DES GLUCIDES NON PROTEGES</b>	<b>60</b>
<b>1 - Sucres réducteurs</b>	<b>60</b>
<b>2 - Oxydations des glucides</b>	<b>61</b>
2.1 - Tests caractéristiques	61
2.2 - Réactions d'oxydation des fonctions aldéhyde et alcool primaire des aldoses	62
<b>3 - Les réactions de réduction</b>	<b>65</b>
<b>4 - Déshydratations</b>	<b>66</b>

<b>5 - Passage aux homologues supérieurs ou inférieurs</b>	<b>68</b>
5.1 - Réaction de Kiliani – Fischer	68
5.2 - Dégradation de Wohl	69
5.3 - Dégradation de Ruff	71
<b>6 - Équilibre entre l'aldose et le cétose</b>	<b>71</b>
<b>7 - Réaction de glycosylation</b>	<b>73</b>
7.1 - Définition	73
7.2 - Réaction de O-glycosylation par la méthode de Fischer	73
7.3 - Réaction de N-glycosylation	74
<b>8 - Oxydation dégradative par les <i>per</i>-iodates</b>	<b>79</b>
8.1 - Rappel : l'oxydation des diols-1,2	79
8.2 - Applications à la chimie des glucides	79
<b>9 - Formation d'osazones</b>	<b>81</b>
<b>EXERCICES</b>	<b>85</b>
<b>CHAPITRE III - PROTECTION ET FONCTIONNALISATION SELECTIVE DES GLUCIDES</b>	<b>88</b>
<b>1- Introduction</b>	<b>87</b>
<b>2 - Formation d'esters</b>	<b>89</b>
2.1- Acétylation	89
2.2 - Benzoylation	90
2.3 - Déprotection par migration du groupe acétyle ou benzoyle	91
2.4 - Chloracétylation	92
2.5 - Les acylations enzymatiques	95
2.6 - Alkyl et arylsulfonates	96
<b>3 - Formation d'éthers</b>	<b>98</b>
3.1 - Méthylation	98
3.2 - Benzoylation	99
3.3 - Formation de <i>para</i> -méthoxybenzyléther	100
3.4 - Allylation	102
3.5 - Tritylation	103
3.6 - Formation d'éthers silylés	104
<b>4 - Formation de cétals ou d'acétals</b>	<b>106</b>

---

<b>5 - La réaction de Mitsunobu</b>	<b>110</b>
<b>6 - Les réactions de désoxygénation</b>	<b>112</b>
6.1 - Définition	112
6.2 - Désoxygénation par formation d'un groupe partant	113
6.3 - Désoxygénation radicalaire : réaction de Barton Mac Combie	114
<b>EXERCICES</b>	<b>117</b>
<b>CHAPITRE IV – GLYCOSIDES ET REACTIONS DE GLYCOSYLATION</b>	<b>121</b>
<b>1- Définitions</b>	<b>121</b>
<b>2 - Exemples de glycosides</b>	<b>121</b>
2.1 - O-glycosides	121
2.2 - N-glycosides	123
2.3 - C-glycosides	126
2.4 - S-glycosides	128
<b>3 - Les réactions de O-glycosylation</b>	<b>129</b>
3.1 - La méthode de Fischer	129
3.2 - La première réaction de glycosylation stœchiométrique : la méthode de Koenigs-Knorr	129
3.3 - Généralisation de la méthode de Koenigs-Knorr	131
3.4 - Formation de O-glycosides à partir de glycols	146
3.5 – Formation de glycosides par des méthodes chimioenzymatiques	155
<b>4 - Les réactions de N-glycosylation</b>	<b>160</b>
4.1 - Rappels	160
4.2 - Glycosylation directe sur un aldose non protégé	160
4.3 - Utilisation de sucres protégés	161
4.4 - Méthodes spécifiques de N-glycosylations pour la synthèse de nucléosides	162
<b>5 - Les réactions de C-glycosylation</b>	<b>166</b>
5.1 - Rappels	166
5.2 – Quelques méthodes de C-glycosylation	166
<b>EXERCICES</b>	<b>172</b>
<b>CHAPITRE V – OLIGO ET POLYSACCHARIDES</b>	<b>174</b>
<b>1 – Définitions (rappels et compléments)</b>	<b>174</b>

<b>2 - Exemples d'oligosaccharides</b>	<b>177</b>
2.1 – Les disaccharides	177
2.2 – Quelques autres oligosaccharides acycliques	181
<b>3 - Exemples de polysaccharides</b>	<b>184</b>
3.1 - Classification et nomenclature	184
3.2 - La cellulose	184
3.3 - L'amidon	188
3.4 – Les hémicelluloses	190
3.5 – Les pectines	192
3.6 - Le glycogène	193
3.7 - Deux exemples de polysaccharides fonctionnalisés	193
3.8 - Quelques exemples d'autres polysaccharides	195
<b>4 – Isoler et analyser des polysaccharides</b>	<b>196</b>
4.1 – Les traitements préalables	196
4.2 – L'extraction	197
4.3 - Analyse des compositions monosaccharidiques	197
4.4 - Détermination de la nature des liaisons glycosidiques	199
4.5 - Le degré de polymérisation	201
4.6 – Nature du cycle et stéréochimie au niveau des carbones anomériques	201
<b>5 - Synthèses</b>	<b>202</b>
5.1 – Principe général	202
5.2 – Quelques exemples	204
5.3 – Les méthodes enzymatiques	208
5.4 – Notions de base sur les synthèses d'oligosaccharides en phase solide	210
<b>EXERCICES</b>	<b>215</b>
<b>SOLUTIONS DES EXERCICES</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>223</b>
<b>Formes cycliques des hexoses Série D</b>	<b>223</b>
<b>Formes cycliques des pentoses Série D</b>	<b>224</b>
<b>Les principaux oligo et polysaccharides</b>	<b>224</b>
<b>INDEX</b>	<b>229</b>