

CHAPITRE I

STRUCTURE DES GLUCIDES

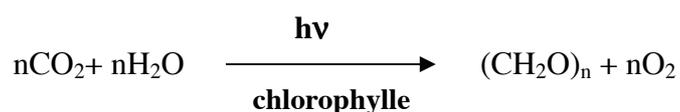
1 - VUE GENERALE

1.1 - Définition

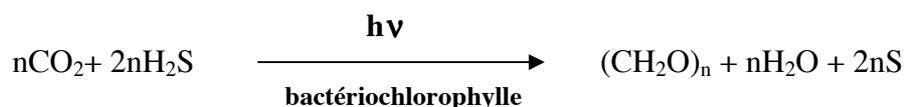
Les **glucides** ou **sucres** sont des composés naturels qui correspondent généralement à la formule brute $C_n(H_2O)_n$, c'est la raison pour laquelle on les appelle parfois **hydrates de carbone** (**carbohydrate** en anglais).

1.2 - Origine

Les glucides sont produits au cours de la photosynthèse à partir d'eau et de gaz carbonique. Cette réaction complexe est induite photochimiquement par un pigment vert : la chlorophylle. Le schéma général de ce processus photosynthétique peut être résumé par la réaction suivante :



Notons au passage que le règne végétal n'a pas le monopole des systèmes photosynthétiques. Par exemple, les bactéries sulfureuses pourpres sont porteuses d'un photosensibilisateur de structure assez proche de celle de la chlorophylle : la bactériochlorophylle. Cette dernière en présence de lumière et d'hydrogène sulfuré H_2S mène également à un glucide et à du soufre :



Ces processus complexes s'opèrent en présence de lumière visible (en particulier la lumière solaire) qui, absorbée par la chlorophylle met en jeu des transferts d'électrons et d'énergie pour conduire aux structures glucidiques. Il a été estimé que chaque année les végétaux terrestres transforment environ 10% de l'anhydride carbonique (CO₂) atmosphérique soit tout de même 6.10¹⁰ tonnes. Dans le règne végétal, deux substances sont issues de la transformation de la plus grande partie de l'anhydride carbonique – la **cellulose** et l'**amidon** – tous deux polymères du glucose. L'analyse structurale montre que les glucides sont des composés hydroxylés comportant une fonction **aldéhyde** ou **cétone** et qui existent la plupart du temps sous forme cyclique. Ce sont en général des composés très hydrosolubles à l'exception de certains polymères de glucides de haut poids moléculaire tels que la cellulose.

1.3 - Importance des glucides

La chimie des glucides constitue un développement majeur dans le domaine de la chimie organique depuis le début du 20^{ème} siècle pour quatre raisons fondamentales :

- Ces composés sont impliqués dans de nombreux processus biologiques (ADN, groupe sanguins...)
- Ce sont des composés chiraux facilement accessibles qui induisent une chimie stéréospécifique indispensable en particulier dans l'industrie pharmaceutique ou l'industrie de produits phytosanitaires.
- La cellulose et l'amidon sont des composés de base de nombreuses industries telles que l'industrie du papier, des textiles, des épaississants, des cosmétiques ainsi que l'industrie agroalimentaire...
- Les sucres sont soit en surproduction, soit présents sous forme de co-produits non utilisés d'où la nécessité de les modifier chimiquement afin de les valoriser.

1.4 - Les grandes divisions des glucides

Les glucides peuvent être divisés en quatre grandes classes :

- Les **monosaccharides** ou oses ou sucres simples qui sont des unités polyhydroxylées comprenant entre 3 et 10 atomes de carbone.
- Les **oligosaccharides** ou osides constitués d'une soudure de sucres simples (deux ou plus) par la fonction cétal de l'un et un groupe hydroxyle de l'autre. Deux sucres simples ainsi combinés forment un

disaccharide, trois un trisaccharide... Un tel enchaînement est un enchaînement glycosidique.

- Les **polysaccharides** - Ce sont de grands osides comprenant un enchaînement important de monosaccharides identiques ou non.
- Les **hétérosides** ou glycosides - Ce sont des oses ou des dérivés d'oses qui contiennent un enchaînement glycosidique lié à une partie non glucidique appelée **aglycone**.

Encadré I.1

Notion d'activité optique (bref rappel)

Pour certaines molécules soumises à un faisceau monochromatique de lumière polarisée, il y a rotation du plan de polarisation d'un angle α . On dit alors que la substance considérée est douée d'un pouvoir rotatoire ou encore qu'elle est optiquement active. Si, pour un observateur placé devant le faisceau lumineux, le plan de polarisation est dévié vers la droite, le composé est dit dextrogyre ou encore (+), l'angle de déviation α du plan de polarisation sera alors conventionnellement positif. Dans le cas contraire (plan de polarisation dévié vers la gauche), α est négatif et le composé est dit lévogyre ou encore (-). Quantitativement, α vérifie la loi de Biot:

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D l c}{100}$$

Dans cette relation, l est la longueur de la cuve (en dm), c la concentration en (gramme par 100 cm³ de solvant) et $[\alpha]_D$ est une constante caractéristique d'une substance donnée en degrés qui porte le nom de pouvoir rotatoire spécifique. Les mesures se font à la longueur d'onde de la raie D du sodium (589 nm).

Si deux isomères d'un composé dévient le plan de polarisation de la lumière polarisée, l'un d'un angle $+\alpha$, l'autre d'un angle $-\alpha$, ces deux composés sont dit énantiomères.

Un mélange équimoléculaire de deux énantiomères ne dévie pas le plan de polarisation ($[\alpha]_D=0$) et porte le nom de mélange racémique.

Deux molécules sont énantiomères si elles sont chirales, c'est à dire que leurs géométries sont images l'une de l'autre dans un miroir et qu'elles ne sont pas superposables.

2 - LES MONOSACCHARIDES ET LEURS DERIVES

2.1 - Les sucres simples

Un monosaccharide ou ose est un composé polyhydroxylé comprenant de trois à dix atomes de carbone. Les sucres simples présentent soit une fonction aldéhyde (on parle alors d'**aldose**) soit une fonction cétone (on parle alors de **cétose**).

a - Les aldoses

- Définition

La structure générale des aldoses est de la forme **HOH₂C-(CHOH)_m-CHO**.

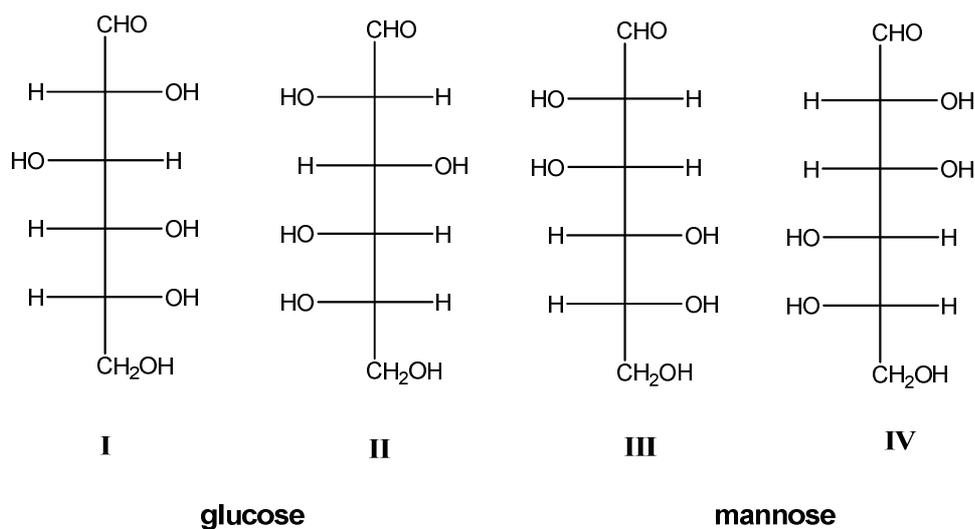
Un aldose possède donc une fonction aldéhyde associée à plusieurs groupements hydroxyles. On voit clairement qu'il y a m centres stéréogènes (m carbones asymétriques) et n = m+2 atomes de carbone en tout. Rappelons au passage que si un composé a m carbones asymétriques on aura 2^m au maximum stéréoisomères et 2^{m-1} couples d'énantiomères. Les aldoses naturels les plus courants ont entre trois et six atomes de carbone. Les aldoses naturels appartiennent le plus généralement à la série D, mais cette règle souffre de nombreuses exceptions.

Encadré I.2**Notion de série D et L**

Ce classement, ou plutôt cette nomenclature a été établie spécialement pour les glucides

Un sucre sera D ou L selon que son carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction aldéhyde portera le groupement hydroxyle à droite ou à gauche dans la représentation de Fisher (chaîne la plus longue verticale, fonction la plus oxydées vers le haut, les substituants dessinés horizontalement s'avancent vers le lecteur).

Ainsi sur la figure ci-dessous I est le D-glucose et II le L-glucose alors que III et IV représentent respectivement le D et le L-mannose.



I et II sont énantiomères ainsi que III et IV (images dans un miroir et non superposables) alors que les glucoses et les mannoses sont des diastéréoisomères ou plus précisément des **épimères** car ils ne diffèrent que par un seul carbone asymétrique.

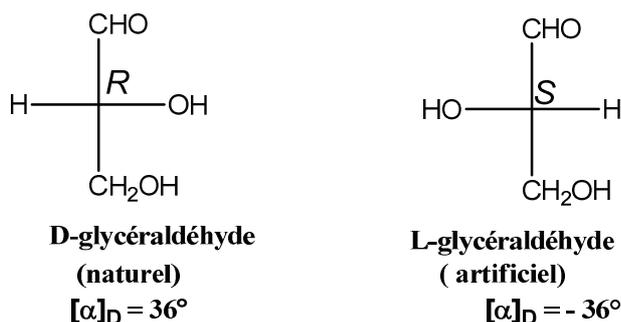
Seuls I et III sont naturels (série D).

Attention ! Il n'y a pas de lien entre l'appartenance à la série D ou L et le pouvoir rotatoire dextrogyre ou lévogyre.

Voici quelques données structurales sur les aldoses :

Le glycéraldéhyde

On va d'abord s'intéresser au glycéraldéhyde qui est le plus simple des aldoses. Il ne possède qu'un seul carbone asymétrique, on a donc deux énantiomères, *R* et *S*, représentés en Fischer de la manière suivante :



La fonction aldéhyde (fonction la plus oxydée) sera toujours placée en haut de la ligne verticale, le CH_2OH terminal, en bas.

Pour tous les oses, la position du OH du $(n-1)^{\text{ème}}$ 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.

Les tétroses

Il y a 4 (2^2) stéréoisomères (figure I.1), regroupés en deux couples d'énantiomères : les deux érythroses (D : *RR* et L : *SS*) et les deux thréoses (D : *SR* et L : *RS*) :

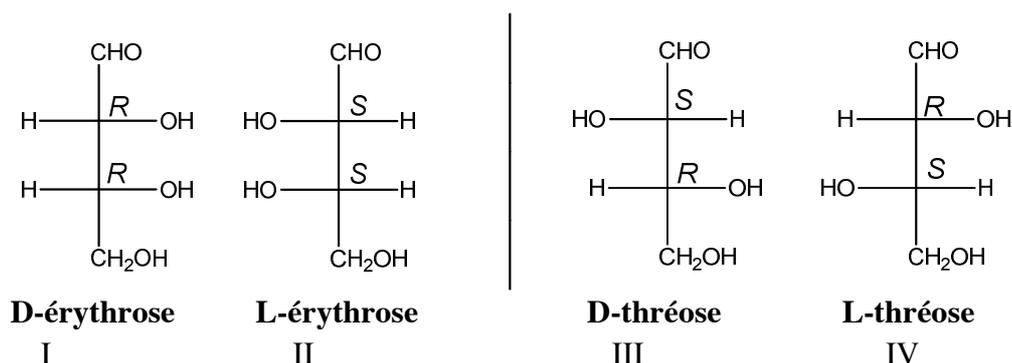


Figure I.1- Les tétroses

Attention : les couples I et II ainsi que les couples III et IV (figure I.2) sont des énantiomères possédant donc les mêmes propriétés à l'exception du pouvoir rotatoire, les autres couples sont des diastéréoisomères avec des propriétés physiques et chimiques différentes (voir cours de stéréochimie élémentaire).

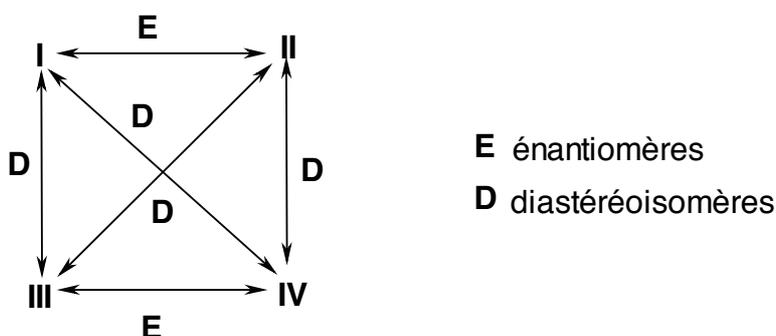


Figure I.2 - Relation de stéréoisomérisie avec deux carbones asymétriques.

Les pentoses

Ici il y a 8 (2^3) stéréoisomères soit 4 couples D, L: D (*RRR*) et L (*SSS*) ribose, D (*SRR*) et L (*RSS*) arabinose, D (*RSR*) et L (*SRS*) xylose, D (*SSR*) et L (*RRS*) lyxose. Nous avons représenté sur la figure I.3 les quatre pentoses naturels (série D).

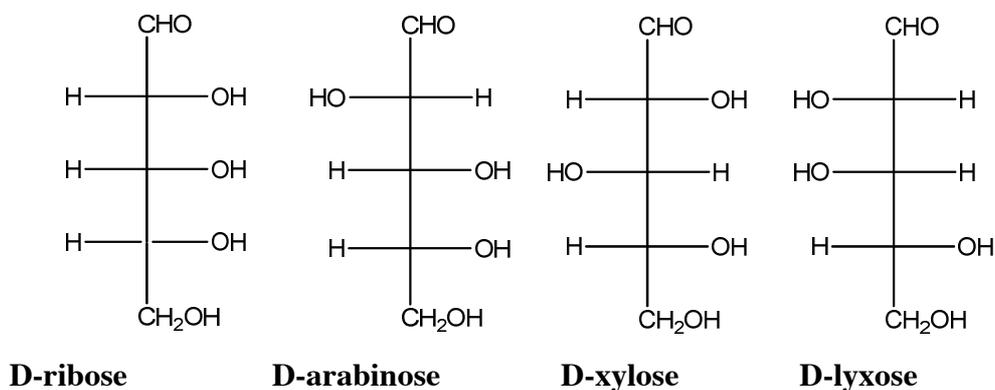


Figure I.3- Les quatre pentoses naturels

Le ribose et le 2-désoxyribose (figure I.4) sont des sucres essentiels car ils constituent les squelettes de polymères indispensables au fonctionnement des

êtres vivants tels que l'acide ribonucléique (ARN) et l'acide désoxyribonucléique (ADN).

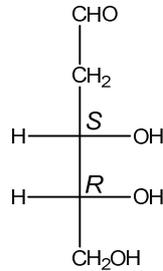


Figure I.4 - 2-désoxyribose

Les hexoses

Ce sont les oses les plus importants, au nombre de 16 (2^4) soit 8 couples D, L. Les isomères D (naturels) sont représentés ci-dessous (figure I.5) :

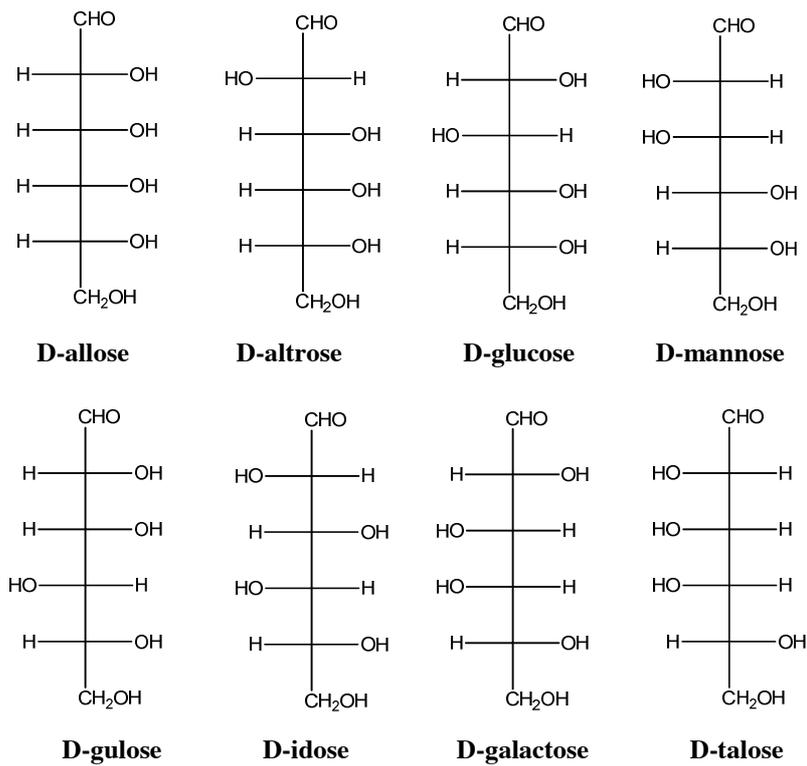


Figure I.5 - Les hexoses naturels.