

Chapitre 1 : Les oses

Structure des oses

Dr. Marie José STASIA

Introduction du cours

- Chapitre 1 : Les oses – Structure des oses
- Chapitre 2 : Les oses – Propriétés physicochimiques
- Chapitre 3 : Les osides (holosides) – Les oligosides
- Chapitre 4 : Les osides (holosides) – Les polyosides homogènes
- Chapitre 5 : Les osides – Les polyosides hétérogènes (holosides)
et les hétérosides

1. Objectifs du cours
2. Introduction
 - 2.1 Nomenclature de base
3. Isomérisation
4. Représentation des oses
 - 4.1 Représentation de Fischer
 - 4.2 Filiation des oses selon Fischer
5. Les formes cyclisées des oses
 - 5.1 Découverte du phénomène de mutarotation
 - 5.2 Mutarotation et anomérisation
 - 5.3 Cyclisation des oses
 - 5.4 Formes spatiales des hexoses cyclisés
6. Quelques monosaccharides courants
7. Messages essentiels du cours

1. Objectifs pédagogiques du cours

- *Objectif 1* : Connaître la structure, certaines caractéristiques et le rôle des principaux oses
- *Objectif 2* : Etre familier avec les différentes représentations des oses (linéaire et cyclique) et les différentes isoméries

2. Introduction

5

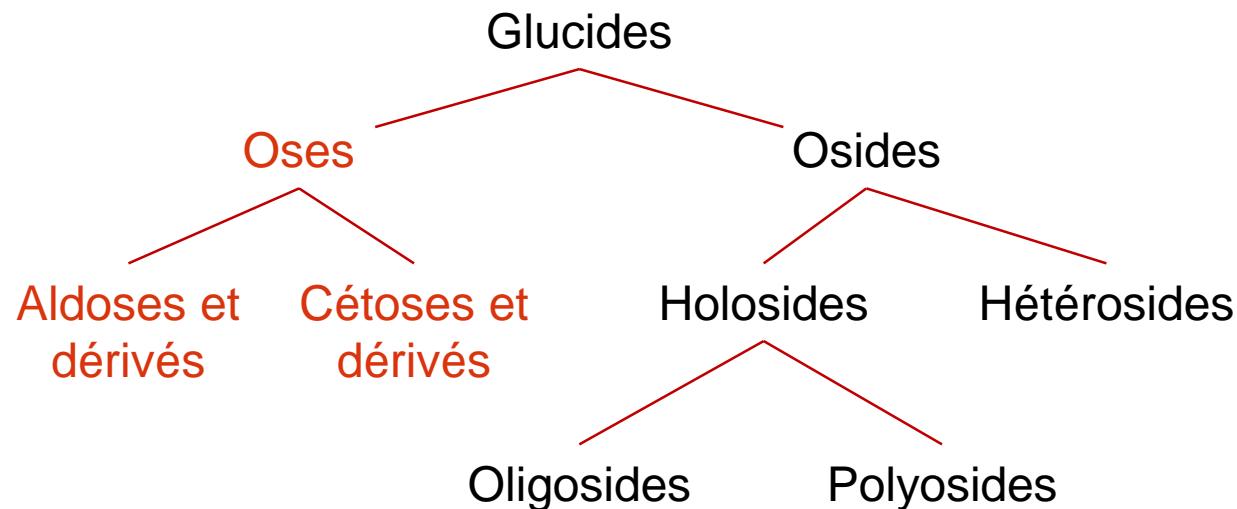
Les glucides ou hydrates de carbone, $C_n(H_2O)_n$

Ose ou sucre simple ou monosaccharide qui porte la plupart du temps de 3 à 7 atomes de carbone

-Non hydrolysable

-C'est un polyol qui porte au moins 2 fonctions alcool (primaire CH_2OH ou secondaire $CHOH$) et une fonction réductrice (aldéhyde CHO ou cétone CO)

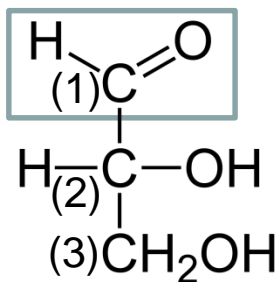
Classification:



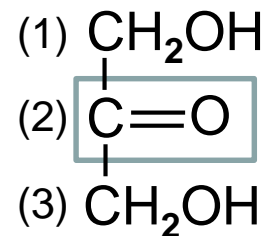
2. Introduction (suite)

• 2.1 Nomenclature de base:

- Les oses les plus simples ont 3 atomes de carbone :



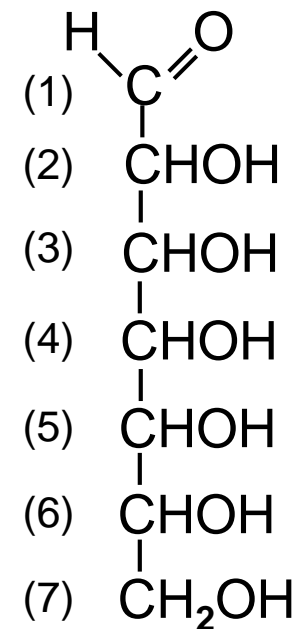
Glycéraldéhyde (*aldose*)



Dihydroxyacétone (*cétose*)

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

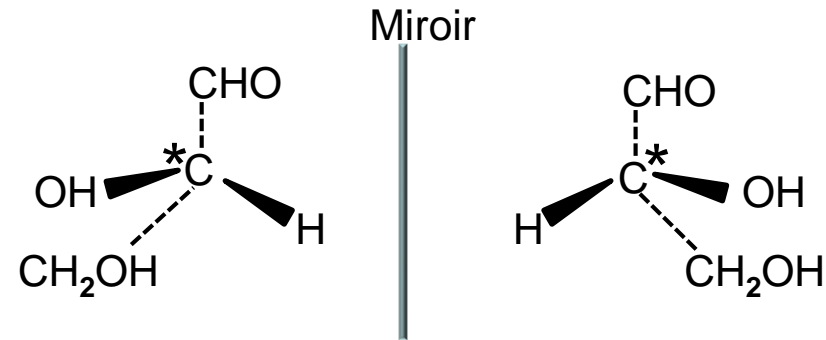
Nombre de C		Nom
3	trioses	aldotrioses, céto-trioses
4	tétraoses	aldotétraoses, céto-tétraoses
5	pentoses	aldopentoses, céto-pentoses
6	hexoses	aldohexoses, céto-hexoses
7	heptoses	aldoheptoses, céto-heptoses



3. Isomérisation

- ▶ A l'exception de la DHA, tous les oses comportent au moins un carbone asymétrique ou centre chiral c'est-à-dire qu'il porte quatre substituants différents

Ex du glycéraldéhyde



- ▶ Deux configurations non superposables, images l'une de l'autre dans un miroir, ce sont deux **stéréoisomères** particuliers appelés **énantiomères**
- ▶ Les énantiomères se différencient par une propriété physique: le pouvoir rotatoire:

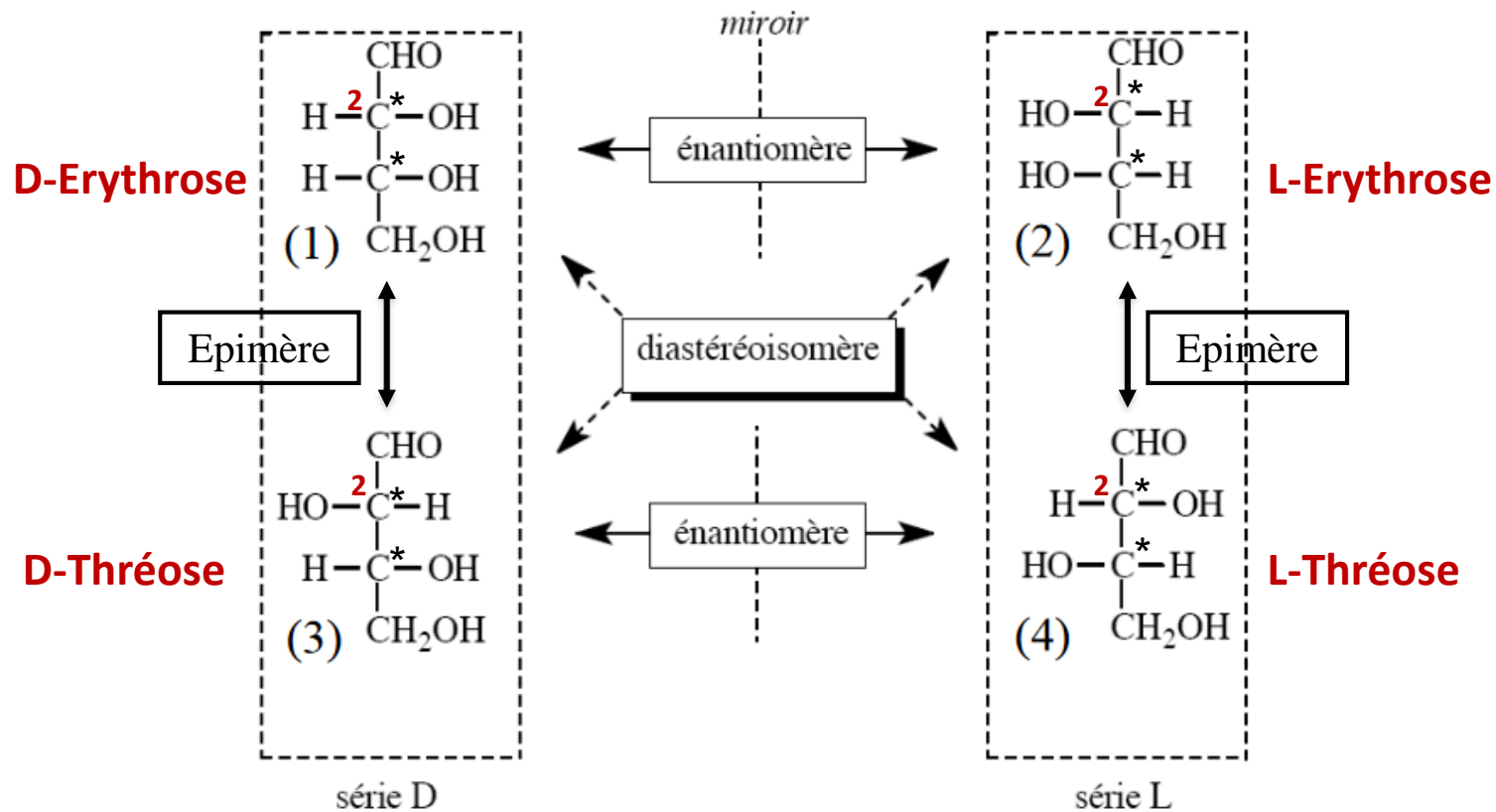


Ce sont des isomères optiques

- ▶ Mélange équimoléculaire des 2 isomères : Racémique inactif sur la lumière polarisée.

3. Isomérisie (suite)

Ex :

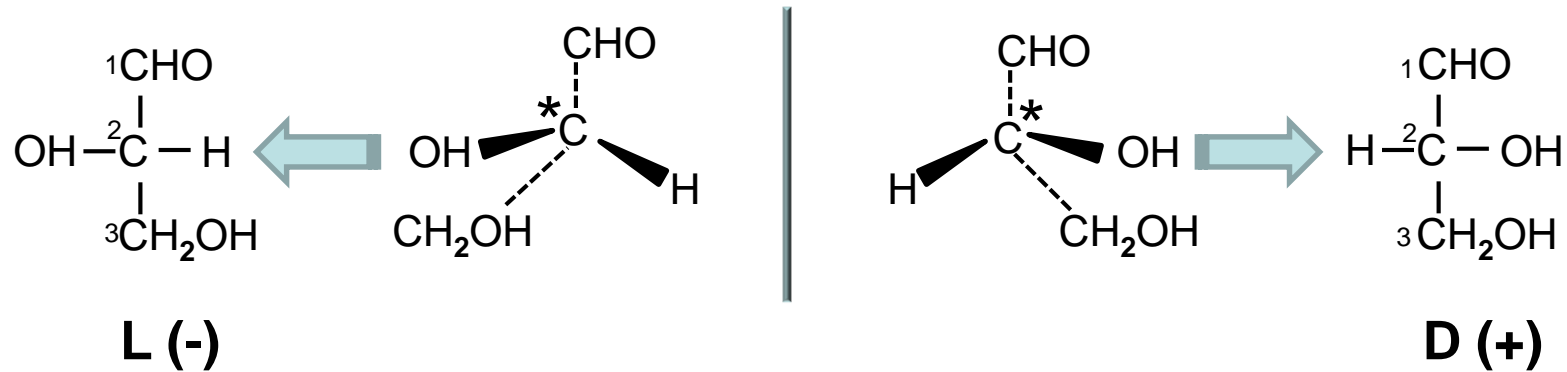


- En règle générale pour x C^* , il existe:
 - 2^x stéréoisomères différents, la moitié en configuration D, l'autre en configuration L
 - 2^{x-1} couples d'énantiomères
- Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères
- Deux diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone asymétrique sont appelés des épimères

4. La représentation des oses

9

- 4.1 Représentation de Fischer



Pour le glycéraldéhyde, le D-glycéraldéhyde est dextrogyre

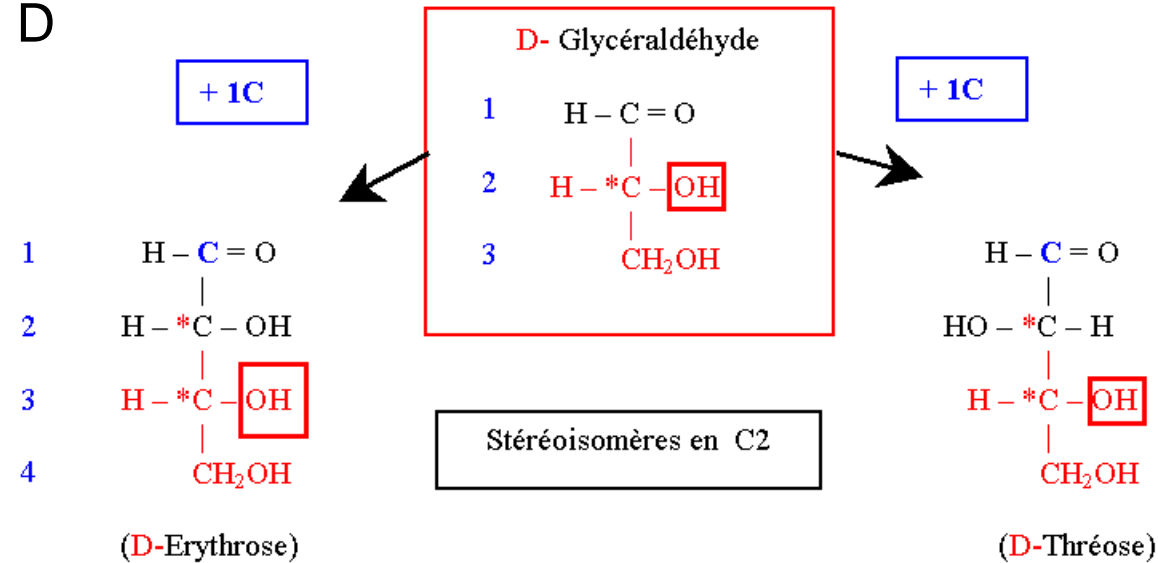
Les abréviations D et L ne font en aucun cas référence à la nature du pouvoir rotatoire, dextrogyre (+) ou lévogyre (-)

4. La représentation des oses (suite)

10

• 4.2 Filiation des oses selon Fischer

► Les aldoses série D

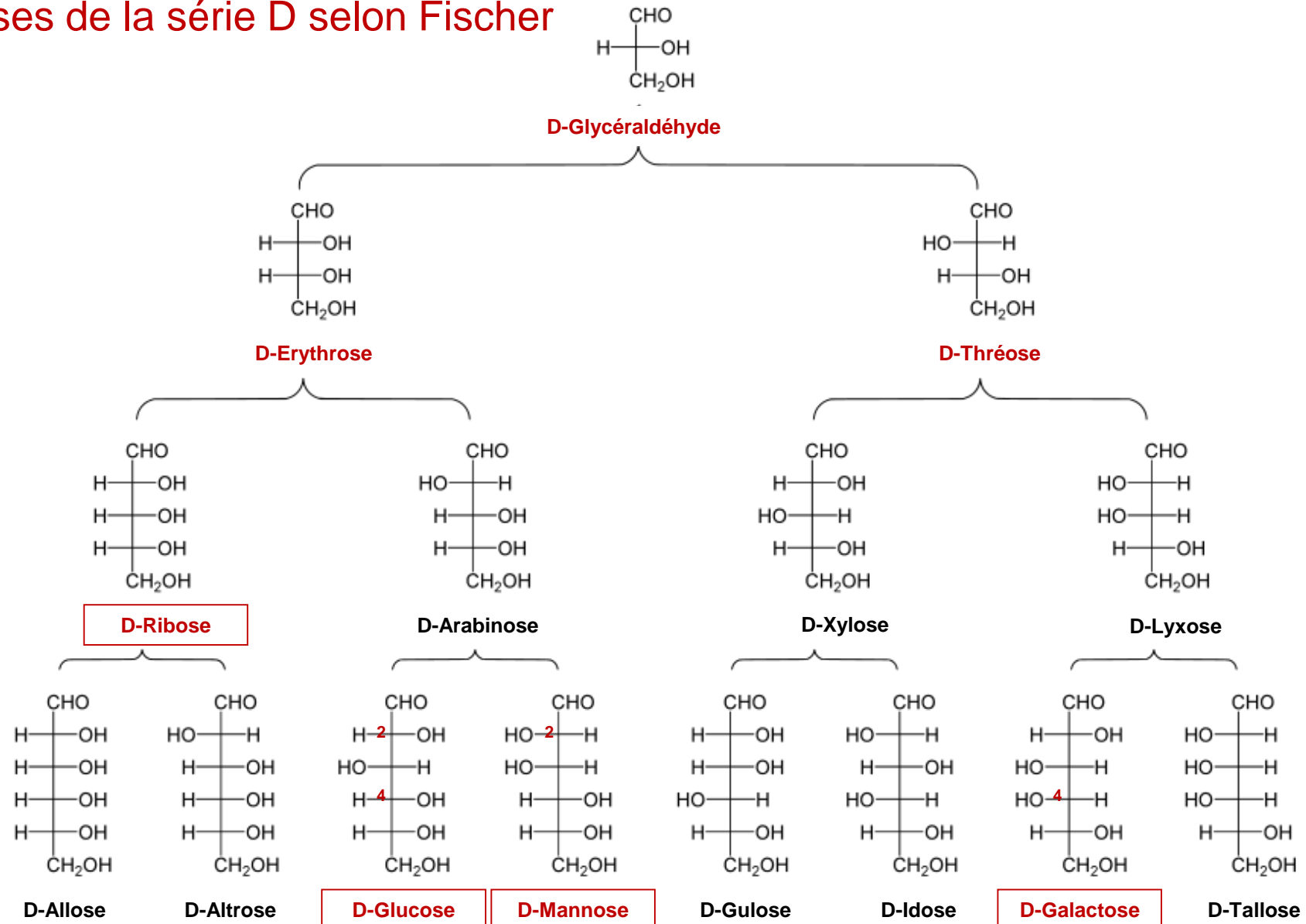


- Un triose donne 2 tétroses par addition d'un C supplémentaire
- Lorsque que 2 sucres ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone asymétrique, c'est-à-dire la position de OH, ils sont des épimères (ex D-Erythrose et D-Thréose)
- La même filiation peut se faire pour la série L

4. La représentation des oses (suite)

11

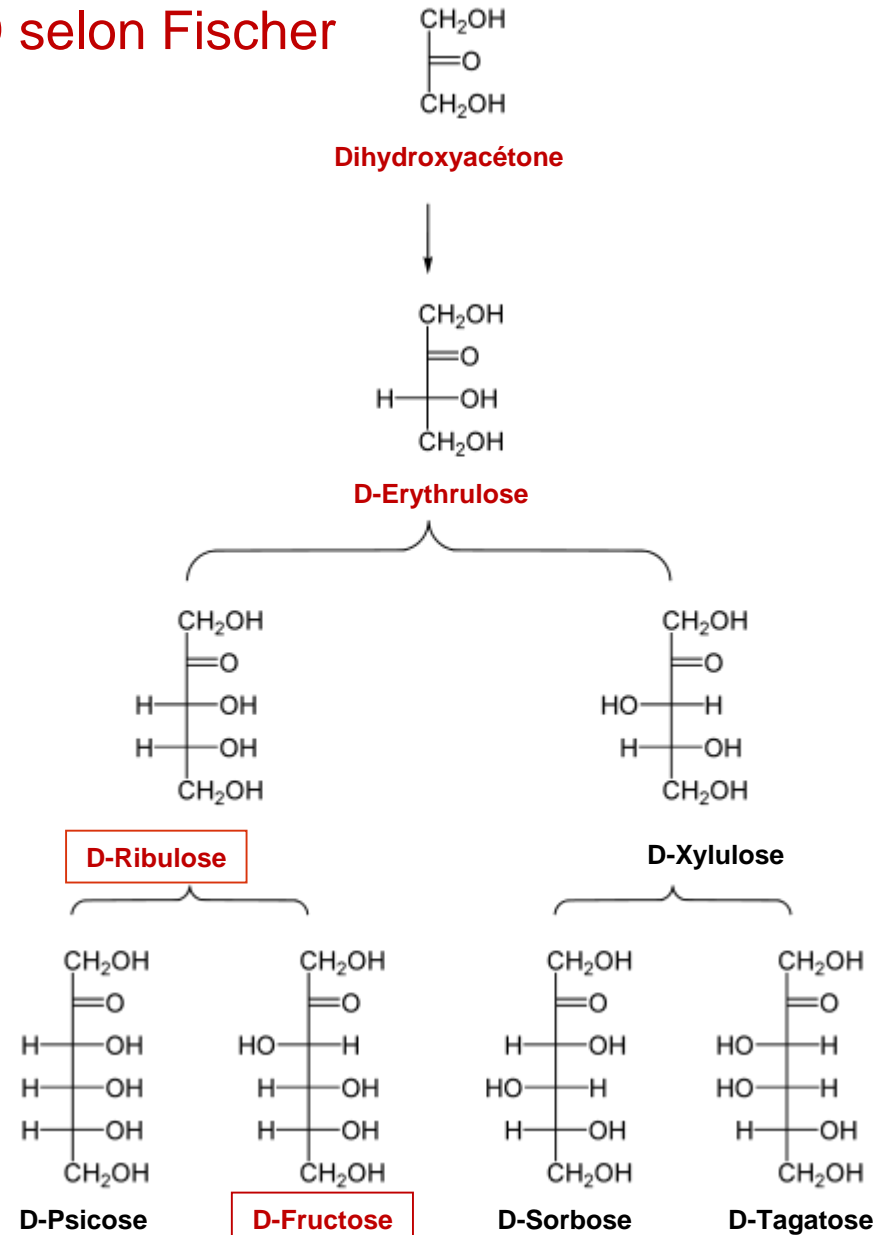
Filiation des aldoses de la série D selon Fischer



4. La représentation des oses (suite)

12

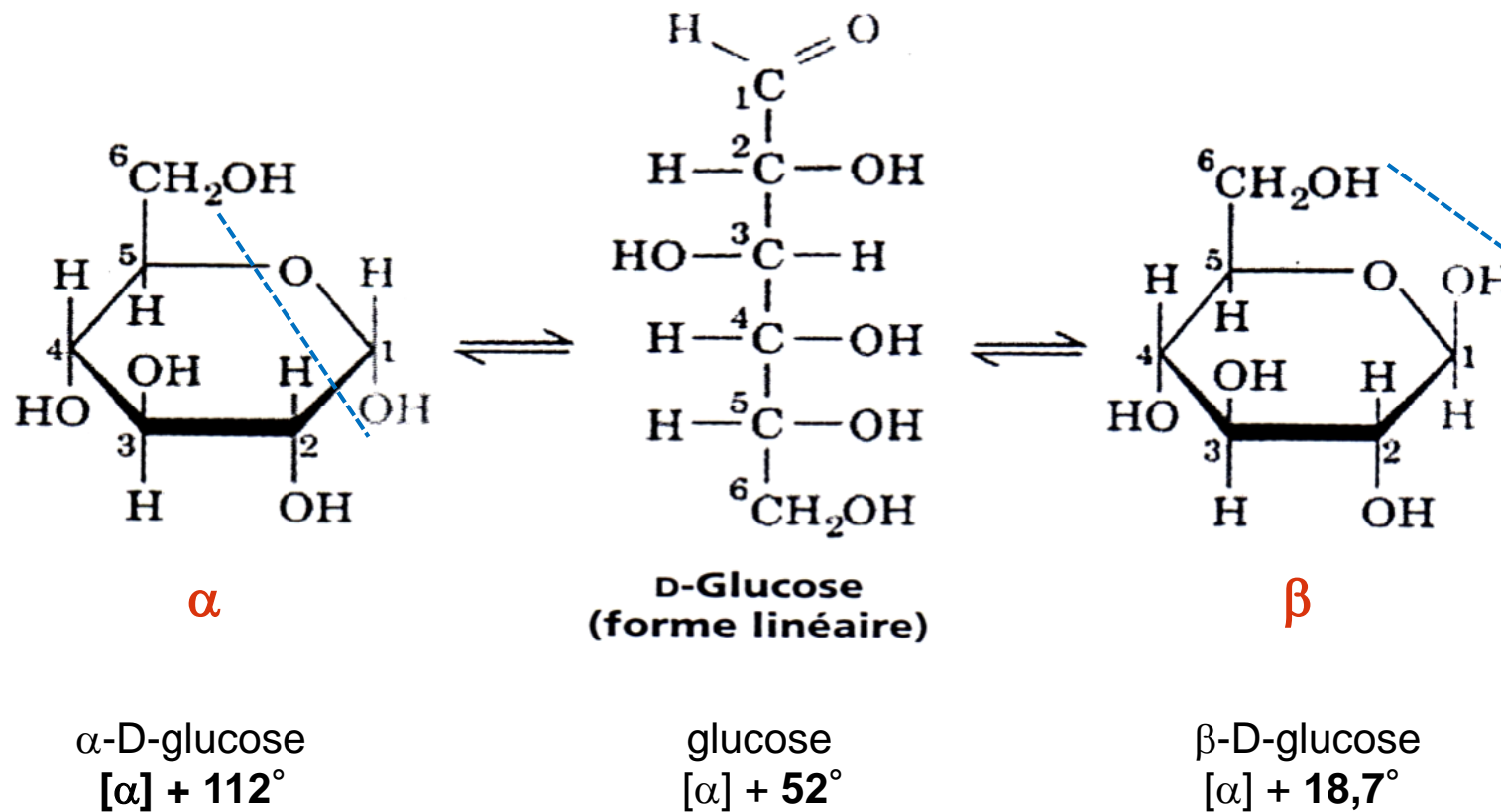
Filiation des cétooses de la série D selon Fischer



5. La cyclisation des oses

14

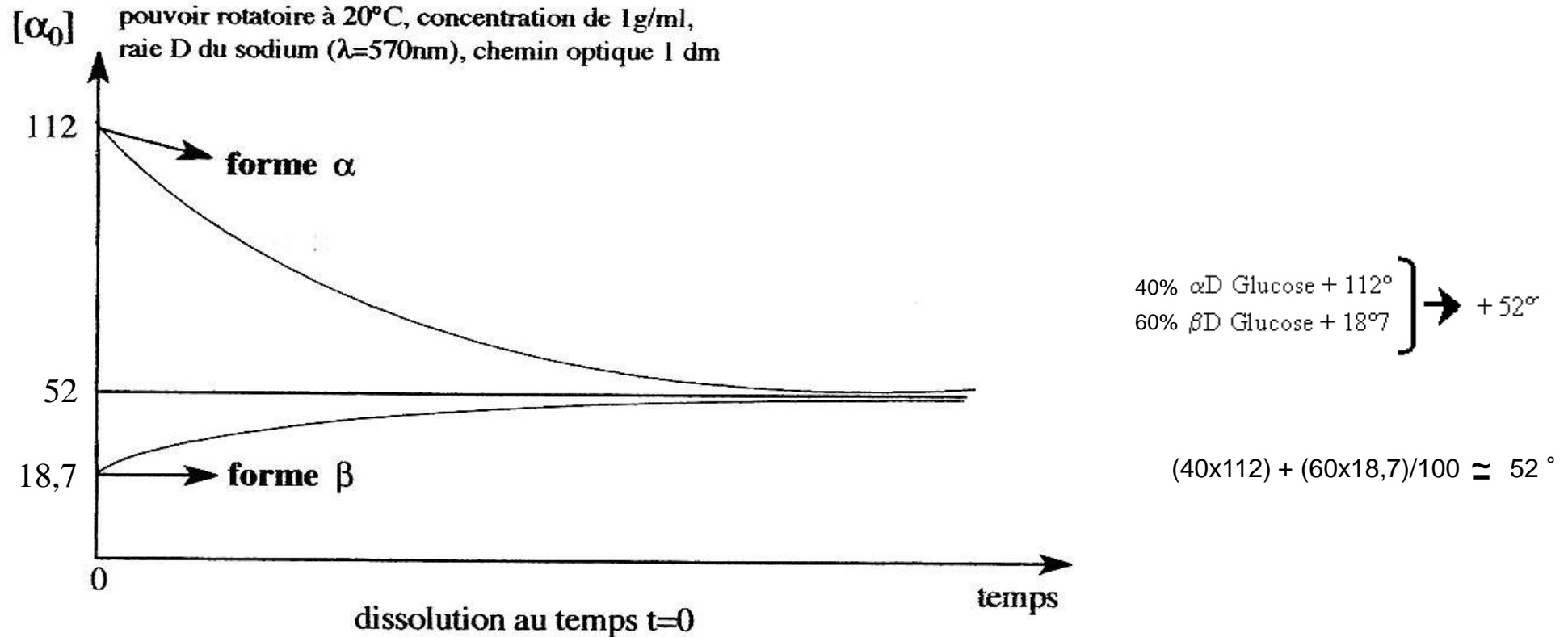
- 5.1 Mutarotation et anomérisation



5. La cyclisation des oses

13

- 5.2 Découverte du phénomène de mutarotation



Dans l'eau on obtient l'équilibre suivant:

α 40% linéaire β 60%

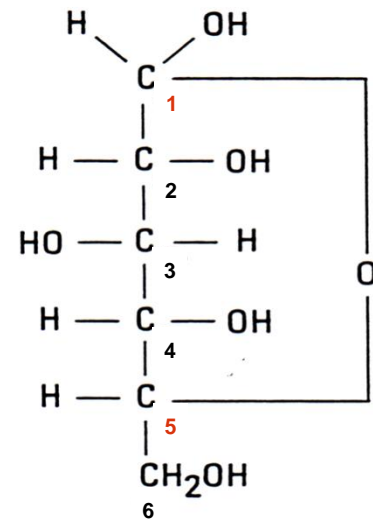
Dans la pyridine (solvant non donneur de proton) on a presque 100% de forme β

L'anomère obtenu dépend donc du type de solvant utilisé pour dissoudre l'ose

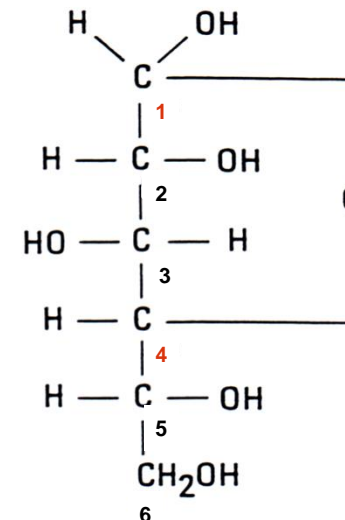
5. Cyclisation des oses

• 5.3 Cyclisation des hexoses

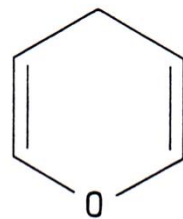
✓ 5.3.1 Les aldoses, exemple du glucose - Représentation de Fischer



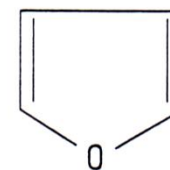
forme α du D glucopyranose



forme furanose



pyrane

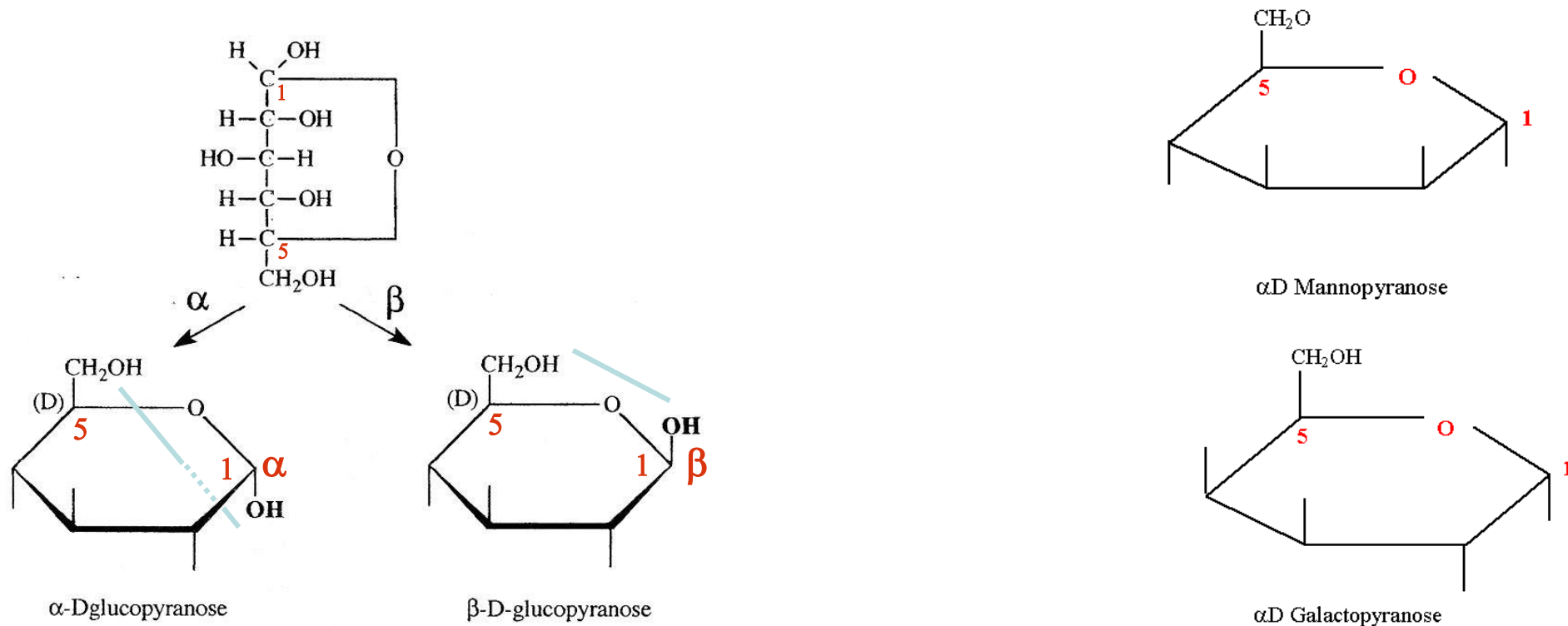


furane

5. Cyclisation des oses

• 5.3 Cyclisation des hexoses

✓ 5.3.2 Les aldoses, cyclisation C1-C5 (pyranose) - Représentation de Haworth



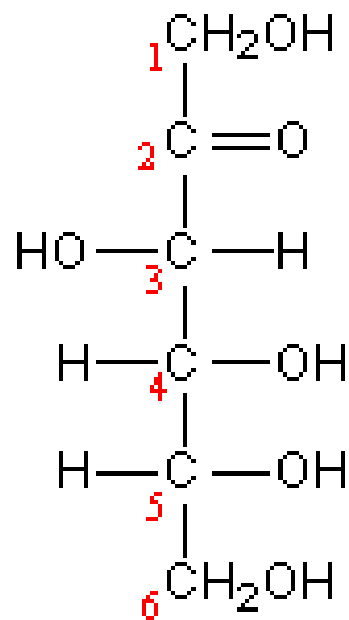
Moyen mnémotechnique: les fonctions à droite en Fischer sont en dessous du cycle de Haworth, les fonctions à gauche sont au-dessus.

5. Cyclisation des oses

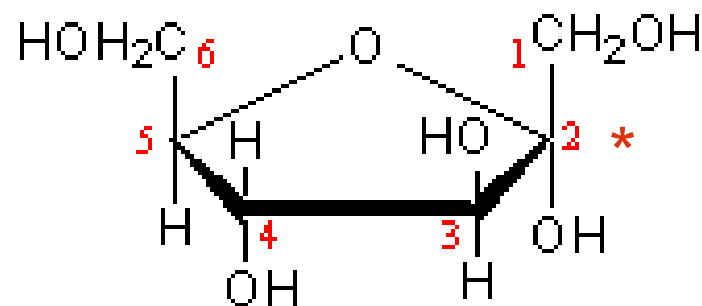
• 5.3 Cyclisation des hexoses

✓ 5.3.3 Les cetoses, exemple du fructose

- Représentation de Fisher et de Haworth



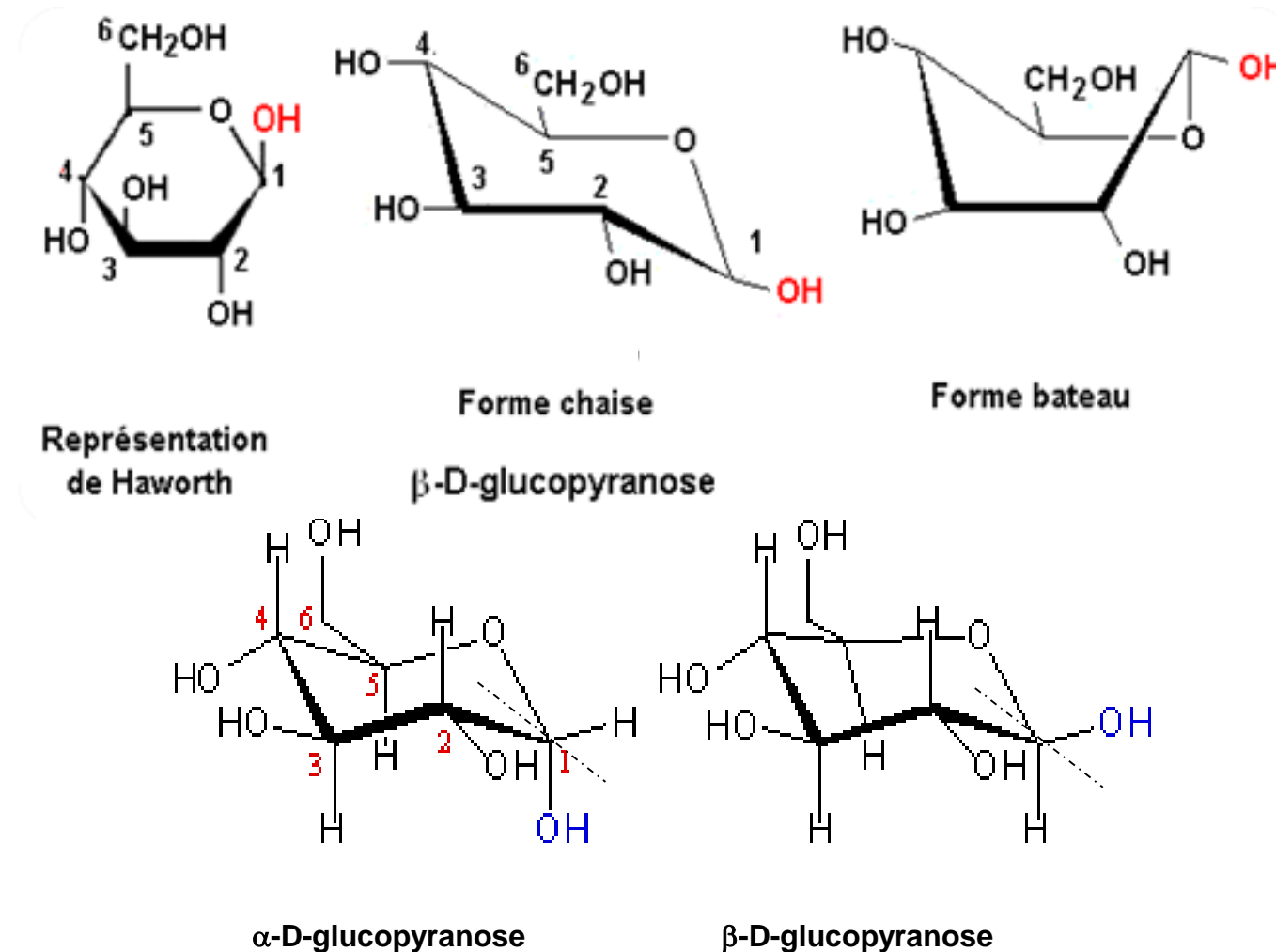
D-fructose (linear)



α -D-fructofuranose

5. Cyclisation des oses

- 5.4 Formes spatiales des hexoses cyclisées



6. Quelques monosaccharides courants

19

- Les aldoses célèbres

- ▶ **D-Ribose**

Il entre dans la structure des nucléotides (AMP, ADP, ATP, NAD, FAD....) ainsi que dans celles des acides nucléiques (bases puriques et pyrimidiques).

- ▶ **D-Glucose**

Le D-glucose est très répandu dans la nature. C'est le principal carburant de l'organisme, il alimente de nombreuses réactions du métabolisme intermédiaire cellulaire.

- ▶ **D-Mannose**

Il est présent dans les fruits dont les airelles (canneberges). Il peut prévenir certaines maladies bactériennes de la vessie et de certaines voies du système urinaire. C'est un constituant des glycoprotéines humaines. Il forme des polyosides dans les graines des légumineuses.

- ▶ **D-Galactose**

Il est un constituant du lactose et entre dans la composition de glycolipides et glycoprotéines essentiels du cerveau. Le miel en contient 3%. Il forme des polyosides comme des gommages naturelles dans de nombreuses graines.

- Une cétose célèbre

- ▶ **D-Fructose**

Il est abondant dans les fruits et le miel. C'est le sucre principal trouvé dans le liquide spermatique chez l'homme où il participe au mouvement des spermatozoïdes.

7. Messages essentiels du cours

- Message 1 : Les oses ont des propriétés chimiques particulières qui influencent leurs structures spatiales
- Message 2 : Leur rôle n'est pas simplement énergétique mais ils peuvent entrer dans la composition de molécules comme l'ADN ou le NADPH, participer à la glycosylation des protéines ou à la formation de glycolipides, essentiels à la vie

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.