

# LES GLUCIDES

Sous chapitre 2

## PROPRIETES DES OSES

### I. PROPRIETES PHYSIQUES DES OSES

Les oses sont des molécules très riches en groupement hydroxyle ce qui leur confère des **propriétés polaires** capables de multiples liaisons hydrogène :

- avec l'eau : ce sont des molécules **très hydrosolubles** (et solubilité variable dans les solvants organiques),
- avec d'autres biomolécules comme les protéines.

Leur structure est thermodégradable et aboutit à une caramélisation.

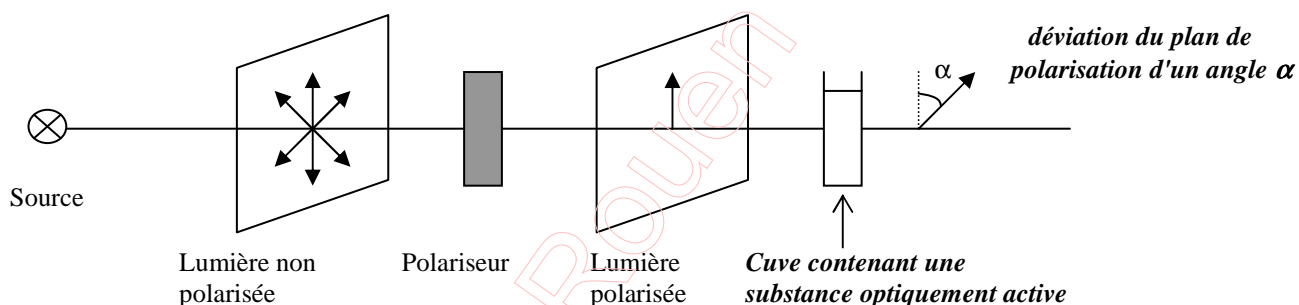
Les oses **n'absorbent pas dans le visible ou l'ultraviolet** mais ils présentent un spectre infrarouge caractéristique. Les propriétés optiques des solutions se limitent à la modification de l'indice de réfraction et au pouvoir rotatoire.

#### 1°) Pouvoir rotatoire

##### a) Définition

On dit qu'une substance est optiquement active ou douée d'un pouvoir rotatoire lorsqu'elle fait dévier le plan de polarisation de la lumière d'un angle  $\alpha$ .

→ cf cours de sciences physiques



Ce pouvoir rotatoire est lié à la présence d'un ou plusieurs carbone(s) asymétrique(s) au sein de la molécule. Tous les oses (sauf la dihydroxyacétone) étant des molécules chirales (présence de C\*), ils présentent donc tous un certain pouvoir rotatoire.

On distingue ainsi deux types de substances optiquement actives :

- celles qui font dévier le plan de polarisation de la lumière d'un angle  $\alpha$  vers la **droite** (dans le sens des aiguilles d'une montre) : par convention l'angle mesuré est **positif** et la substance est dite **dextrogyre**.
- celles qui font dévier le plan de polarisation de la lumière d'un angle  $\alpha$  vers la **gauche** (dans le sens inverse des aiguilles) : par convention l'angle mesuré est **négatif** et la substance est dite **lévogyre**.

Cette propriété des oses permet le dosage polarimétrique des oses (et des holosides) en solution pure grâce à la **loi de Biot**.

C'est une méthode de dosage très rapide et simple à mettre en œuvre, mais qui ne donne des résultats satisfaisants que si les solutions sont très concentrées ; cette méthode est très utilisée par exemple dans les industries sucrières. Il existe ainsi des polarimètres gradués directement en pourcentage de sucre, spécialement conçus pour les contrôles en industries sucrière et alimentaire.

#### **Attention : Configuration et pouvoir rotatoire sont indépendants**

Il n'existe aucun lien entre la forme D ou L (c'est à dire position droite ou gauche du -OH porté par le C<sub>n-1</sub> dans la représentation de Fischer) et le sens de déviation droite ou gauche du plan de polarisation de la lumière ; certains D-oses sont dextrogyres (d ou +), d'autres sont lévogyres (l ou -).

Exemples : D-glucose dextrogyre (anomères  $\alpha$  ou  $\beta$ )  
D-fructose lévogyre

Par contre, les deux énantiomères D et L d'un même ose présentent des pouvoirs rotatoires opposés : identiques en valeur absolue mais un des isomères est dextrogyre et l'autre est lévogyre.

Ainsi, on a déterminé que :

- le D-glucose est dextrogyre : on le note D + glucose,
- le L-glucose est lévogyre : on le note L – glucose.

### **b) Loi de Biot**

L'angle  $\alpha$  est fonction de la nature de la substance, de sa concentration et de la longueur du trajet optique.

Il répond à une loi linéaire appelée loi de Biot :

$$\alpha_{\text{d'une solution}} = \alpha_{\text{soluté}}^{\circ} \times \ell \times C_{\text{soluté dans solution}}$$

$\alpha_{\text{d'une solution}}$  : pouvoir rotatoire de la solution

→ angle de déviation du plan de polarisation de la lumière qui a traversé la solution contenant la substance optiquement active

$\ell$  : longueur du trajet optique c'est-à-dire de la solution traversée

$C_{\text{soluté dans solution}}$  : concentration de la substance optiquement active dans la solution

$\alpha_{\text{soluté}}^{\circ}$  : pouvoir rotatoire spécifique de la substance optiquement active

→ C'est une constante caractéristique de la substance optiquement active et qui dépend, en plus de la nature du soluté, de la nature du solvant, de la température et de la longueur d'onde à laquelle est réalisée la mesure.

$\alpha_{\text{soluté}}^{\circ}$  aussi noté  $[\alpha]_{20}^D$  D pour la  $\lambda$  de la raie jaune du sodium  
20 pour 20°C

Exemples de systèmes d'unités classiquement utilisés :

$\alpha_{\text{soluté}}^{\circ}$  en  $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$  → d'où  $\alpha$  en  $^{\circ}$ ,  $\ell$  en dm et C en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\alpha_{\text{soluté}}^{\circ}$  en  $^{\circ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$  (ou  $^{\circ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^2$ ) → d'où  $\alpha$  en  $^{\circ}$ ,  $\ell$  en dm et C en  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Exemples de valeurs de pouvoirs rotatoires spécifiques :

D-glucose à l'équilibre  $\alpha^{\circ} = + 52,5$   $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$

$\alpha$ D-glucose  $\alpha^{\circ} = + 112,2$   $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$

$\beta$ D-glucose  $\alpha^{\circ} = + 18,7$   $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$

D-fructose à l'équilibre  $\alpha^{\circ} = - 92,4$   $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$

Remarque : Les 2 anomères du glucose ont des pouvoirs rotatoires différents ; ils sont tous les 2 dextrogyres, ils ne sont pas énantiomères.

### **c) Loi d'additivité des pouvoirs rotatoires**

Lorsqu'une solution contient 2 composés optiquement actifs, les angles de déviation du plan de polarisation de la lumière dus à chaque substance optiquement active s'additionnent : le pouvoir rotatoire mesuré est donc égal à la somme des pouvoirs rotatoires de chacune des 2 substances :

$$\alpha_{\text{solution}} = \alpha_{\text{du au composé A}} + \alpha_{\text{du au composé B}}$$

$$\alpha_{\text{solution}} = \alpha_{\text{A}}^{\circ} \times \ell \times C_{\text{A dans solution}} + \alpha_{\text{B}}^{\circ} \times \ell \times C_{\text{B dans solution}}$$

On peut appliquer cette relation par exemple à l'étude de la cinétique d'hydrolyse du saccharose en glucose et fructose

### **Cas particulier de 2 énantiomères**

Puisque les deux énantiomères D et L d'un même ose présentent des pouvoirs rotatoires opposés, un mélange équimoléculaire de deux énantiomères optiquement actifs est optiquement inactif (pouvoir rotatoire nul) et s'appelle **mélange racémique**.

exemple : mélange équimoléculaire des énantiomères D et L du glucose

$$\alpha_{\text{mélange}} = \alpha_{\text{du au D-glucose}} + \alpha_{\text{du au L-glucose}}$$

$$\alpha_{\text{mélange}} = \alpha_{\text{D-glu}}^{\circ} \times \ell \times C_{\text{D-glu dans solution}} + \alpha_{\text{L-glu}}^{\circ} \times \ell \times C_{\text{L-glu dans solution}}$$

avec  $C_{\text{D-glu dans solution}} = C_{\text{L-glu dans solution}}$

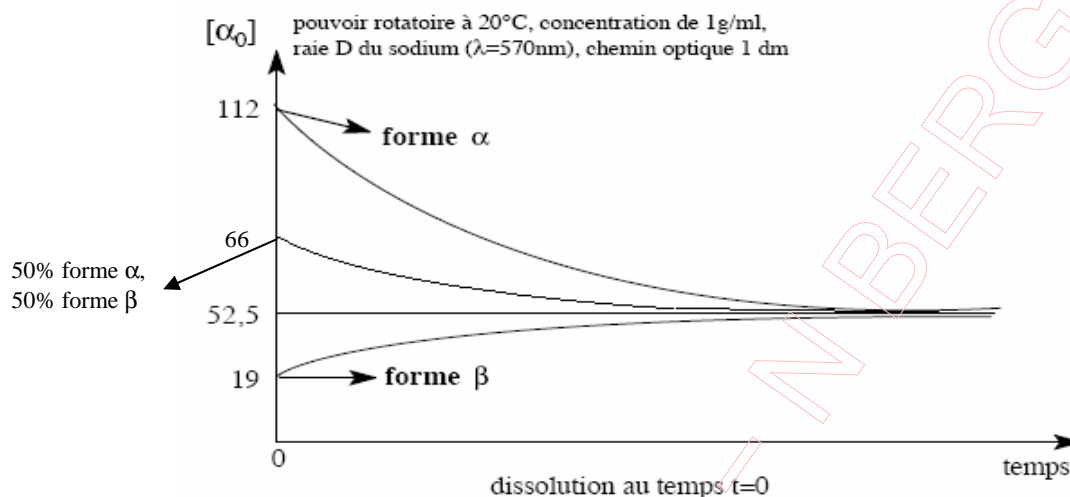
et  $\alpha_{\text{D-glu}}^{\circ} = - \alpha_{\text{L-glu}}^{\circ}$

→  $\alpha_{\text{mélange}} = 0$

## d ) Phénomène de mutarotation

### Expériences :

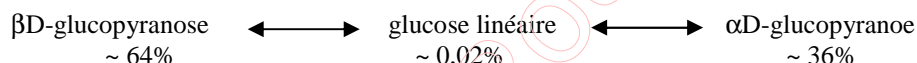
- A partir de l'hydrolyse de l'amidon, en conditions particulières, on obtient une solution de  $\alpha$ D-glucose pur ( $\alpha^\circ = + 112,2 \text{ }^\circ\text{.g}^{-1}\text{.cm}^3\text{.dm}^{-1}$ ) dont le pouvoir rotatoire n'est pas stable mais diminue.
- A partir de l'hydrolyse de la cellulose, en conditions particulières, on obtient une solution de  $\beta$ D-glucose pur ( $\alpha^\circ = + 18,7 \text{ }^\circ\text{.g}^{-1}\text{.cm}^3\text{.dm}^{-1}$ ) dont le pouvoir rotatoire n'est pas stable mais augmente.
- Lorsque l'on dissout dans l'eau de glucose cristallisé linéaire, cela conduit à la cyclisation du glucose avec formation des 2 anomères  $\alpha$  et  $\beta$  dans des proportions équivalentes (on a alors  $\alpha^\circ_{\text{moyen}} = (112,2 + 18,7) / 2 = + 65,5 \text{ }^\circ\text{.g}^{-1}\text{.cm}^3\text{.dm}^{-1}$ ) ; on constate que le pouvoir rotatoire de cette solution fraîchement préparée diminue.



Cette évolution du pouvoir rotatoire d'une solution d'ose est appelé phénomène de **mutarotation**.

Cette variation du pouvoir rotatoire accompagne la **conversion anomère  $\alpha \longleftrightarrow$  anomère  $\beta$**  jusqu'à ce que l'équilibre entre ces 2 formes soit atteint.

Ainsi, pour le glucose en solution aqueuse, il existe un **équilibre** :



On a alors dans la solution des proportions précises des 2 formes anomères, d'où un pouvoir rotatoire spécifique « moyen » pour une solution de glucose à l'équilibre :  $\alpha^\circ = + 52,5 \text{ }^\circ\text{.g}^{-1}\text{.cm}^3\text{.dm}^{-1}$  qui est obtenu à partir de ces proportions.

$$\begin{aligned} \alpha^\circ_{\text{Dglucose en solution à l'équilibre}} &\sim 64\% \alpha^\circ_{\beta\text{D-glu}} + 36\% \alpha^\circ_{\alpha\text{D-glu}} \\ \alpha^\circ_{\text{Dglucose}} &\sim 0,64 \times 18,7 + 0,36 \times 112,2 \\ &= + 52,5 \text{ }^\circ\text{.g}^{-1}\text{.cm}^3\text{.dm}^{-1} \end{aligned}$$

Le pouvoir rotatoire spécifique d'un ose ou oside qui présente un phénomène de mutarotation est toujours celui mesuré à l'équilibre.

En pratique, cela signifie qu'il faudra attendre un certain temps avant de pouvoir faire la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution d'ose fraîchement préparée, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre entre les formes anomères.

## 2° ) Indice de réfraction

L'indice de réfraction de l'eau par rapport à l'air est de 1,333 à 20°C.

Si on dissout un ose ou un oside dans l'eau, l'indice de réfraction augmente : l'indice de réfraction d'une solution de sucre augmente avec la concentration.

→ cf cours de sciences physiques

- Pour des solutions pas trop concentrées et contenant un seul soluté

On peut considérer que l'indice de réfraction est proportionnel à la concentration en soluté selon la relation :

$$n = n_0 + k \cdot C$$

$n_0$  = indice de réfraction du solvant

$k$  = constante qui dépend de la température et de la nature du soluté

- Cas général

Il existe des solutions pour lesquelles la variation de l'indice ne suit pas une loi linéaire : i faut alors procéder à une interpolation qui consiste à comparer l'indice de réfraction de la solution à doser à ceux de deux solutions de concentrations connues qui encadrent la solution dosée.

Indice de réfraction	Concentration de la solution

L'écart d'indice ( $n_x - n_1$ ) correspond à l'écart de concentration ( $C_x - C_1$ )

L'écart d'indice ( $n_2 - n_1$ ) correspond à l'écart de concentration ( $C_2 - C_1$ )

$$\rightarrow (n_x - n_1) / (n_2 - n_1) = (C_x - C_1) / (C_2 - C_1)$$

$$\rightarrow C_x = C_1 + [(n_x - n_1) (C_2 - C_1) / (n_2 - n_1)]$$

Cela est valable dans un petit intervalle de concentration, c'est à dire pour ( $C_2 - C_1$ ) pas trop grand.

- Applications

Dans le cas des sucres, la variation de l'indice dépend peu de leur nature : la mesure de l'indice permet ainsi de déterminer la concentration de la totalité des sucres.

Comme la polarimétrie, le réfractométrie est une méthode de dosage très rapide et simple à mettre en œuvre, mais qui ne donne des résultats satisfaisants que si les solutions sont très concentrées ; cette méthode est donc aussi très utilisées dans les industries sucrières et il existe ainsi des réfractomètres gradués directement en pourcentage de sucre.

## II . PROPRIETES CHIMIQUES DES OSES

On peut distinguer :

- les propriétés dues à la fonction hémiacétalique,
- les propriétés dues aux fonctions alcools,
- les propriétés dues à l'influence réciproques des ces 2 types de fonctions.

### 1° ) Pouvoir réducteur des oses

Tous les oses possèdent une fonction réductrice :

- fonction aldéhyde pour les aldoses, ou fonction hémiacétalique dans la forme cyclique,
- fonction cétone pour les cétooses, ou fonction hémiacétalique dans la forme cyclique.

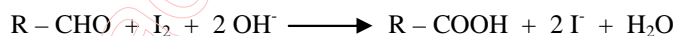
Ce sont donc des réducteurs qui vont **subir une oxydation** au cours de leur réaction.

#### a ) Oxydations ménagées

On parle d'une oxydation ménagée lorsqu'elle ne porte que sur une seule des fonctions de l'ose.

##### ➤ Oxydation de la fonction aldéhyde en fonction acide carboxylique

L'iode  $I_2$  ou le brome  $Br_2$  en milieu faiblement alcalin et à froid oxyde spécifiquement la fonction aldéhyde des aldoses (mais pas la fonction cétone des cétooses) en fonction acide carboxylique. L'aldose est ainsi transformé en **acide aldonique**.



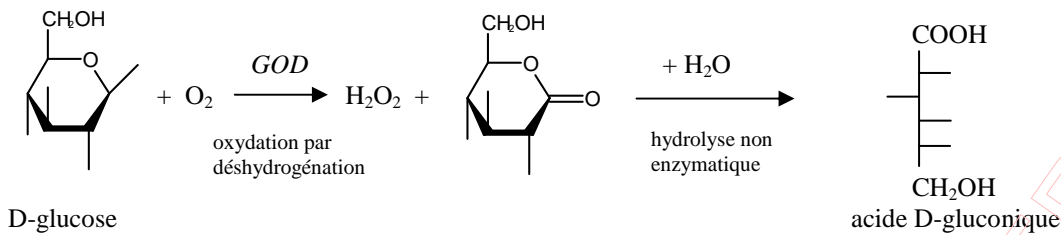
Ainsi, le glucose donne l'acide gluconique, le mannose l'acide mannonique, le galactose l'acide galactonique...

**Remarque** : Cette oxydation du glucose peut également être obtenue physiologiquement par une réaction catalysée par une enzyme spécifique du glucose : la glucose oxydase ou GOD ou la glucose déshydrogénase.

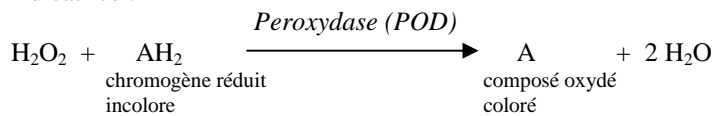
Il se forme un composé intermédiaire instable : la gluconolactone, qui va subir ensuite une hydrolyse spontanée permettant l'ouverture du cycle et libérant l'acide gluconique.

Ces réactions sont très utilisées au laboratoire pour permettre le dosage enzymatique du glucose.

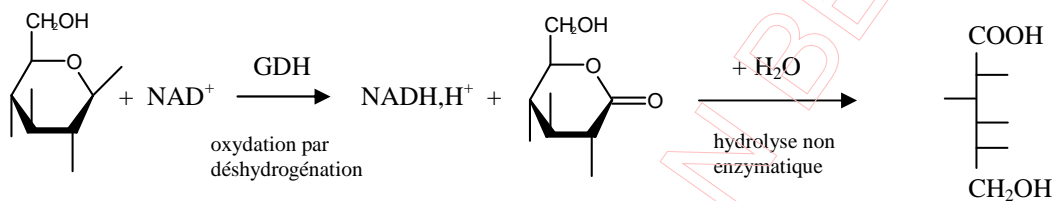
→ Méthode à la GOD / POD



La technique consiste à suivre l'apparition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par méthode spectrophotométrique après couplage à une réaction indicatrice :



→ Méthode à la glucose déshydrogénase (GDH)



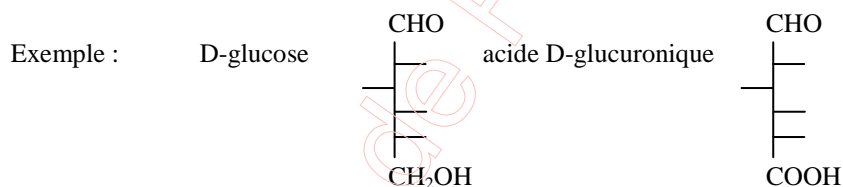
La réaction est suivie grâce aux propriétés spectrales particulières du coenzyme sous forme réduite NADH, H<sup>+</sup> qui absorbe spécifiquement à 340 nm.

L'intérêt de ces méthodes enzymatiques de dosage du glucose est leur spécificité : l'enzyme ne réagira qu'avec le glucose, même si celui-ci est présent dans un milieu complexe, y compris en mélange avec d'autres oses.

➤ Oxydation de la fonction alcool primaire en fonction acide carboxylique

Cette oxydation est obtenue seulement si la fonction aldéhyde ou cétone très réactive est masquée. On obtient ainsi un **acide uronique**.

Ainsi, le glucose donne l'acide glucuronique, le galactose donne l'acide galacturonique...



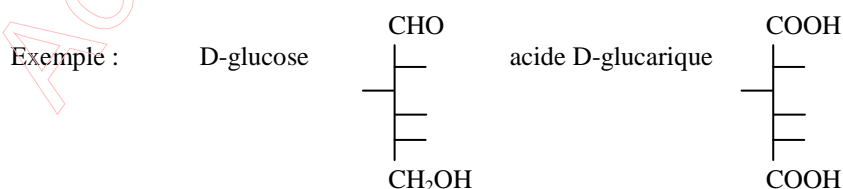
**b) Action d'oxydants forts**

En présence d'oxydants puissants, en milieu acide et à chaud, l'oxydation de l'ose peut porter sur plusieurs fonctions, oxydées en même temps.

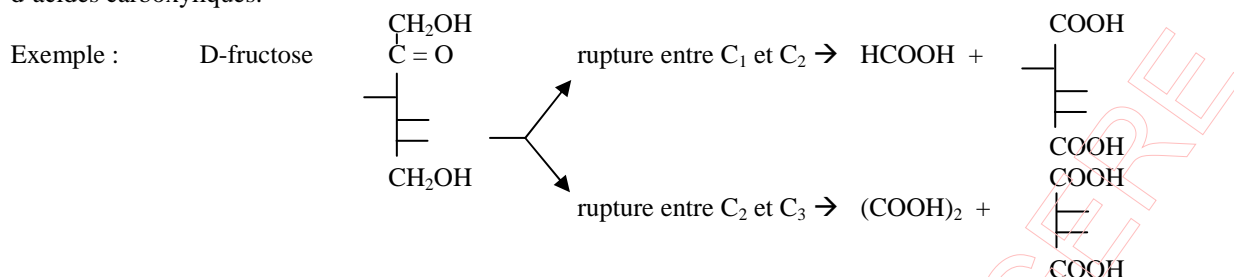
➤ Oxydation par l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à chaud

Cas des aldoses : Il y a oxydation simultanée des 2 fonctions terminales de la molécule, ce qui donne un diacide carboxylique appelé **acide aldarique**.

Ainsi, le glucose donne l'acide glucarique, le galactose donne l'acide galactarique...



Cas des cétones : Il y a rupture de la chaîne carbonée au niveau de la fonction cétone et formation d'un mélange d'acides carboxyliques.



➤ Oxydation par l'acide périodique HIO<sub>4</sub>

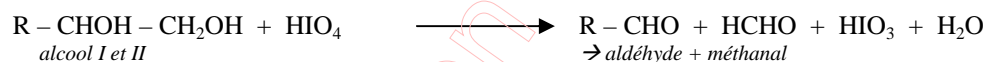
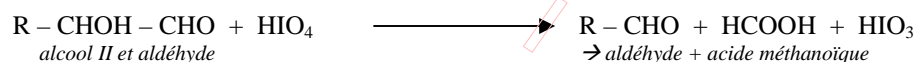
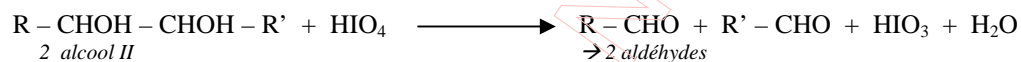
A température ordinaire, l'acide périodique oxyde les molécules qui possèdent :

- deux groupements hydroxyles -OH libres et contigus,
- un groupement hydroxyle et une fonction aldéhyde (ou hémiacétalique) -CHO libres et contigus.

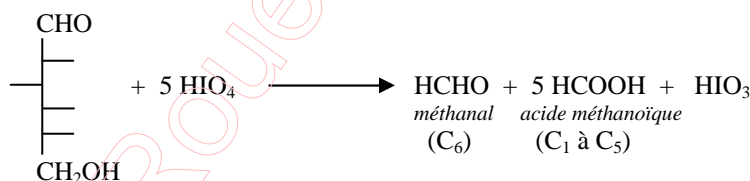
Cela provoque la rupture de la liaison C-C entre ces 2 groupements ; si cette rupture conduit à la libération d'un résidu monocarboné, on obtient alors :

- du méthanal à partir des fonctions alcool primaire,
- de l'acide méthanoïque à partir des fonctions alcool secondaire et aldéhyde (ou hémiacétalique).

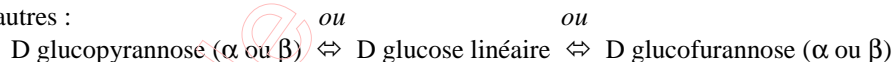
Action de HIO<sub>4</sub>



Exemple du D-glucose :



Or on sait que en solution le glucose existe à la fois sous forme linéaire et sous forme cyclique, en équilibre les unes avec les autres :



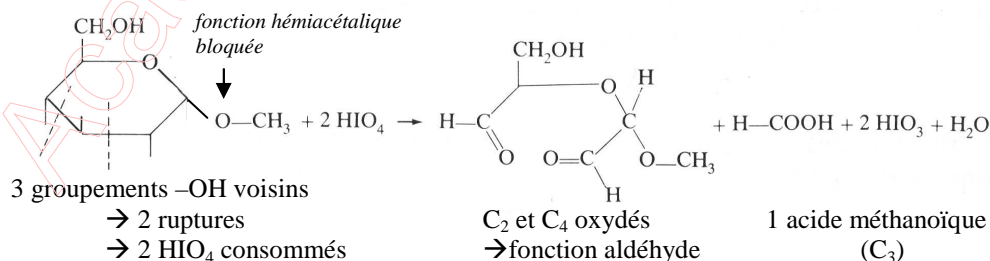
L'action de l'acide périodique portant préférentiellement sur le glucose aldéhydique linéaire, sa disparition va entraîner le déplacement progressif des équilibres des formes cycliques vers la forme linéaire, jusqu'à ce que tout l'ose soit passé soit forme linéaire et oxydé

Le bilan de l'oxydation est donc le même que ci-dessus.

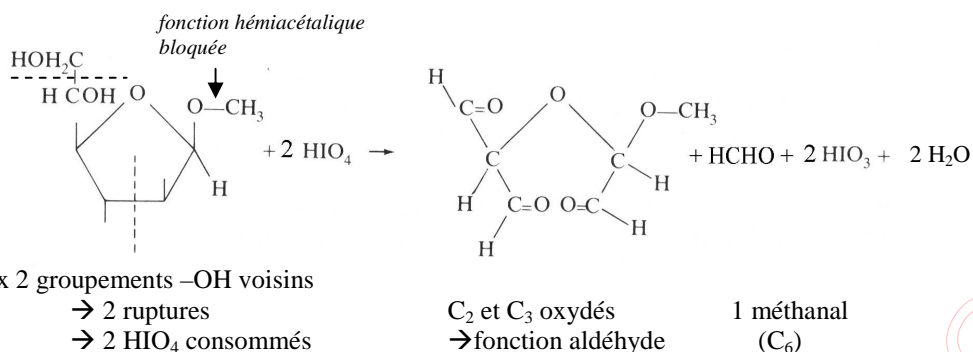
Par contre, si la fonction hémiacétalique de la forme cyclique est bloquée (par méthylation par exemple), le passage par la forme linéaire ne peut plus se faire et l'oxydation périodique portera véritablement sur la forme cyclique. L'oxydation périodique permet ainsi de contribuer à la **détermination de la nature du cycle**.

➔ Application de l'oxydation périodique à la détermination de la structure cyclique d'un ose

- si le D-glucose est sous **forme pyranique** :



- si le D-glucose est sous **forme furanique** :



Les résultats de l'oxydation périodique étant différents, cela permet de **conclure sur la nature du cycle de l'ose**.  
 Dans le cas étudié du D-glucose  $\rightarrow$  2  $HIO_4$  consommés et 1 acide méthanoïque libéré : D-glucopyranose,  
 $\rightarrow$  2  $HIO_4$  consommés et 1 méthanal libéré : D-glucofuranose.

Cette analyse apporte également des renseignements permettant de déterminer la structure des osides.

### c) Pouvoir réducteur en présence d'oxydants doux, en milieu basique et à chaud

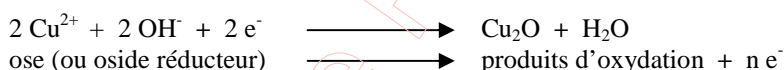
Cette oxydation est une réaction complexe, la stoechiométrie est mal connue (nombre d'électrons libérés non connu et variable) et dépend des conditions opératoires (nature de l'oxydant, concentration, pH, température et durée du chauffage).



Cette réaction peut avoir lieu en présence de nombreuses substances oxydantes : complexes métalliques (cuivriques, ferriques, mercuriques...) ou composés organiques (acide picrique, acide 3,5-dinitrosalicylique...). Elle est à l'origine de nombreuses méthodes de dosage.

#### ➤ Réduction des complexes cuivriques : méthodes cuprimétriques

On utilise la liqueur de Fehling ou de Bertrand, mélange de sulfate cuivrique, de soude et de tartrate double de sodium et de potassium (qui évite la précipitation des ions cuivriques en milieu basique). Les solutions d'oses réduisent la liqueur de Fehling en donnant un précipité rouge d'oxyde cuivreux.



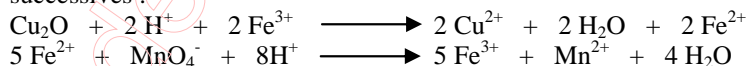
Sur cette réaction sont fondées de nombreuses méthodes cuprimétriques de dosage des oses et osides réducteurs.

#### - Méthode par comparaison = méthode de Fehling

On évalue le volume de solution de l'ose nécessaire pour permettre la décoloration d'une prise d'essai de la liqueur de Fehling (apportant les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ) et on compare les résultats obtenus pour l'essai et pour une solution étalon du même ose dans les mêmes conditions.

#### - Méthode à relation empirique = méthode de Bertrand

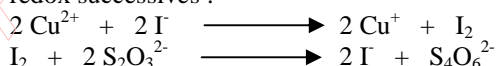
On récupère quantitativement le précipité d'oxyde cuivreux que l'on dose ensuite par 2 réactions rédox successives :



On reporte le résultat obtenu dans une table de correspondance donnant la masse d'ose ayant réagi, établie pour le même ose que celui dosé et dans les mêmes conditions opératoires.

#### - Autre méthode à relation empirique : méthode de Luff-Schoorl

Dans ce cas, c'est l'excès d'ions cuivriques restant après la réaction avec l'ose que l'on dose par 2 réactions rédox successives :



On reporte le résultat obtenu dans une table de correspondance donnant la masse d'ose ayant réagi, établie pour le même ose que celui dosé et dans les mêmes conditions opératoires.



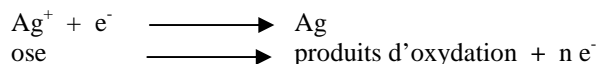
- Méthodes colorimétriques

→ méthode de Somogyi Nelson : L'oxyde cuivreux formé réduit ensuite un réactif arsénio-molybdique et il se forme un complexe soluble coloré en bleu permettant un dosage spectrophotométrique.

→ méthode de Brown : L'oxyde cuivreux réagit avec la néocuproïne ce qui donne un composé jaune orangé stable permettant un dosage spectrophotométrique.

➤ Réduction du nitrate d'argent ammoniacal ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ )

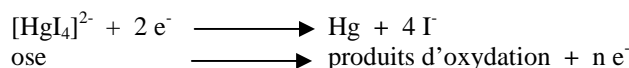
Cette réaction est utilisée comme test de caractérisation des oses ; elle est à la base de l'épreuve de Tollens dite « test du miroir d'argent ».



L'argent métallique formé se dépose sur les parois du tube en formant un miroir.

➤ Réduction de l'iodo-mercurate : méthodes mercurimétriques

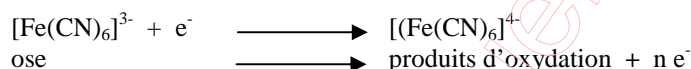
Cette réaction est à la base du dosage du glucose selon la méthode de Baudoin-Lewin.



Le mercure formé est ensuite réoxydé par une solution d'iode apportée en excès connu, et l'excès est restant est dosé par du thiosulfate. Il s'agit d'une méthode à relation empirique donnant la correspondance entre la quantité de thiosulfate utilisé et la masse de glucose contenu dans l'échantillon dosé.

➤ Réduction du ferricyanure : méthodes ferriques ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ )

Cette réaction est à la base du dosage du glucose selon la méthode de Hagedorn-Jensen.



L'excès de ferricyanure restant après la réaction avec le glucose est ensuite réduit par les ions iodure, avec libération d'iode ensuite dosé par le thiosulfate.

On reporte le résultat obtenu dans une table de correspondance entre la quantité de thiosulfate utilisé et la masse de glucose contenu dans l'échantillon dosé.

➤ Réduction de composés organiques

- Acide picrique

L'acide picrique de couleur jaune, est réduit en milieu alcalin et à chaud en acide picramique rouge.

Il existe une adaptation de cette réaction au dosage du glucose, c'est la méthode de Lewis et Benedict.

- Acide 3,5 dinitrosalicylique

L'acide 3,5 dinitrosalicylique de couleur jaune est réduit en milieu alcalin et à chaud en acide 3-amino 5-nitro salicylique de couleur rouge orangé, qui absorbe spécifiquement à 530 nm. Il existe une méthode de dosage spectrophotométrique des oses et osides réducteurs fondée sur cette réaction.

**2°) Autres propriétés de la fonction hémiacétalique**

**a) Réduction**

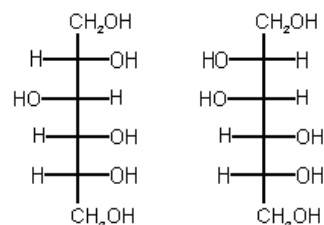
Il est possible de réduire la fonction aldéhyde ou cétone en fonction alcool : on obtient ainsi un polyalcool correspondant à l'aldose de départ, ou 2 polyalcools épimères pour un cétose.

Cette réduction peut être obtenue par méthode chimique grâce à des réducteurs puissants (borohydrures alcalins comme  $\text{LiBH}_4$  ou  $\text{NaBH}_4$ ) ou par méthode enzymatique.

Exemples

D-glucose .....► D-sorbitol

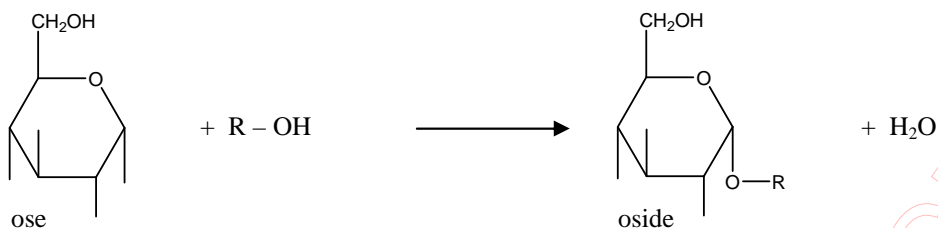
D-fructose .....► 50% D-sorbitol + 50% D-mannitol





### b) Réaction de condensation

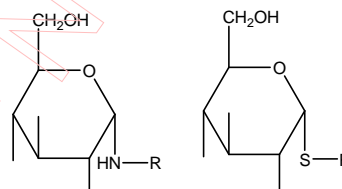
La fonction hémiacétalique d'un ose peut se condenser avec un groupement  $-OH$  d'une autre molécule : on obtient une **liaison osidique**. La molécule obtenue est appelée **oside**.



- Si le  $-OH$  qui se condense avec la fonction hémiacétalique appartient à un autre ose, l'oside formé est un **holoside**.
- Si le  $-OH$  qui se condense avec la fonction hémiacétalique appartient à un composé non glucidique, l'oside formé est un **hétéroside** ou **O-hétéroside**.

Il est important de noter que la formation de cette liaison s'accompagne de la **perte du pouvoir réducteur** de l'ose et **blocage de la configuration** du cycle en position  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Cette condensation peut aussi avoir lieu avec des groupements amine ( $-NH_2$ ) ou thiol ( $-SH$ ) : on obtient alors des hétérosides qualifiés de **N-hétéroside** ou **S-hétéroside**.

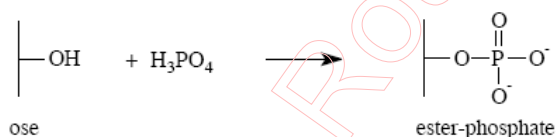


### 3°) Propriétés dues aux fonctions alcool

#### a) Estérification par des acides

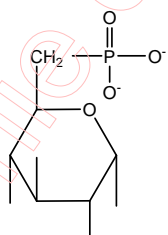
Toutes les fonctions alcools des oses peuvent être estérifiées par des acides.

Le cas le plus rencontré est l'estérification par l'acide phosphorique : on obtient des dérivés phosphorylés, très importants dans le métabolisme glucidique.



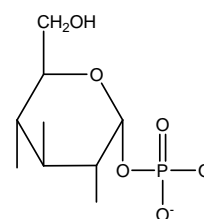
**Attention** : Ne pas confondre les oses phosphorylés au niveau d'une fonction alcool ou de la fonction hémiacétalique : la nature de la liaison n'est pas la même.

Exemples : 6-phosphoglucose (glucose 6 phosphate)



liaison ester (phosphoester)  
 $\rightarrow$  entre la fonction alcool du  $C_6$   
 et une fonction acide du phosphoryl

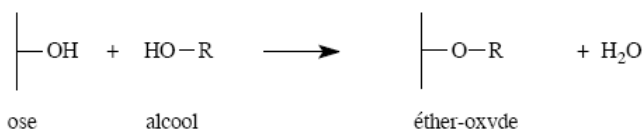
1-phosphoglucose (glucose 1 phosphate)



liaison phosphohémiacétal  
 $\rightarrow$  entre fonction la hémiacétalique du  $C_1$   
 et une fonction acide du phosphoryl

#### b) Ethérification et méthylation

Les fonctions alcool peuvent se condenser avec d'autres groupements hydroxyles  $-OH$  pour donner des éthers-oxydes.

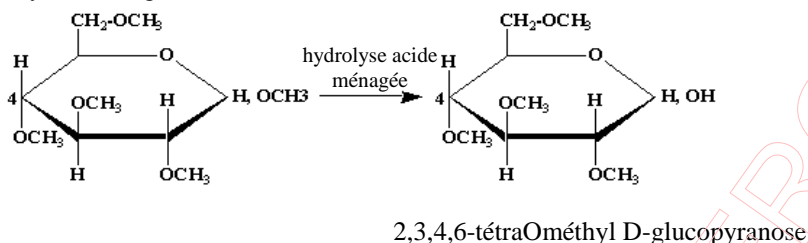


Les agents méthylants tels que l'iodure de méthyle  $\text{ICH}_3$  agissent en substituant tous les hydrogènes des groupements hydroxyles par un  $-\text{CH}_3$  formant ainsi un groupement éther.

On dit qu'il y a perméthylation de l'ose.

Si le groupement réducteur de l'ose est libre, il réagira lui aussi en formant un dérivé O-méthylé ; cependant, cette liaison n'est pas une liaison éther et n'a pas la même stabilité en milieu acide où elle est facilement hydrolysée.

Exemple : perméthylation du glucose



La méthylation est une technique importante qui permet notamment de déterminer le mode d'enchaînement des oses constitutifs d'un oside.

### c) Formation de complexes avec le bore

Ils permettent d'effectuer des électrophorèses des oses, ce qui n'est pas possible sans cela puisque les oses ne sont pas chargés naturellement.

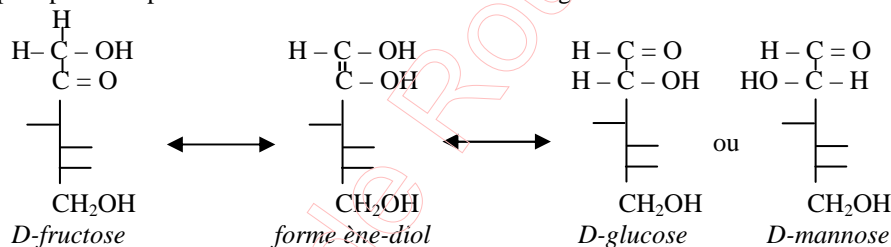
L'anomérisation de l'ose influencera la formation des complexes avec le bore et donc leur mobilité électrophorétique.

### 4°) Autres propriétés

#### a) Isomérisation en milieu alcalin

En milieu faiblement alcalin, il peut se produire des isomérisations entre  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  : isomérisation aldose/cétose, ainsi que des épimérisations, qui passent par une forme intermédiaire ène-diol instable.

On peut par exemple obtenir une isomérisation fructose/glucose/mannose :

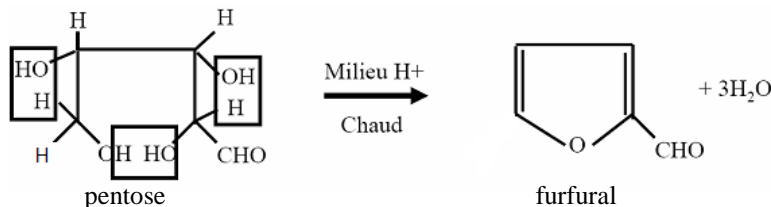


#### b) Déshydratation en milieu acide fort et à chaud

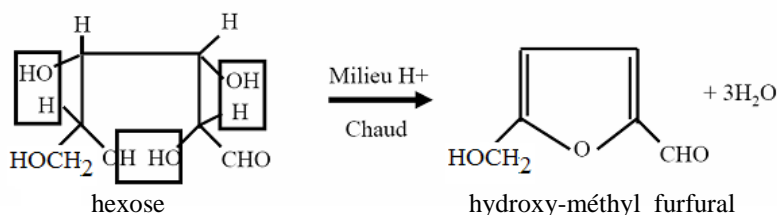
En milieu acide fort, concentré et à chaud, les oses possédant au moins 5 carbones subissent une déshydratation interne avec cyclisation ; le produit obtenu est un composé furfuralique (furfural ou un de ses dérivés).

Cette réaction est observée notamment avec les pentoses et les hexoses.

- Cas des pentoses :



- Cas des hexoses :



Ces dérivés furfuraliques ont la propriété de pouvoir se condenser avec des phénols (résorcinol, orcinol,  $\alpha$ -naphthol...) ou des amines cycliques pour former des composés colorés dont la couleur est fonction de l'ose de départ. Selon les conditions d'utilisation de ces réactions, elles permettront soit une analyse qualitative (ex : révélation de la présence d'oses sur une CCM), soit une analyse quantitative (ex : sous forme d'un dosage colorimétrique).

Exemples de réactions couramment utilisées :

➤ **Réaction de Molish**

Elle permet la caractérisation de **tous les glucides** (à partir de 5 carbones). Le furfural formé réagit avec l' $\alpha$ -naphthol en milieu sulfurique et à chaud pour donner un composé coloré en brun violet se prêtant à une analyse qualitative (par exemple : chromatographie sur couche mince en gel de silice).

➤ **Réaction de Bial**

Cette réaction permet la caractérisation des **pentoses**. En milieu acide chlorhydrique et à chaud, les pentoses sont furfuralisés et se condensent à avec l'orcinol donnant une coloration verte.

➤ **Réaction de Sélivanoff**

Cette réaction permet la caractérisation des **cétoses**. En milieu acide chlorhydrique et à chaud, les cétooses sont déshydratés rapidement (alors que les aldoses réagiront très lentement) et se condensent à avec le résorcinol donnant une coloration rouge qui apparaît en moins de 5 minutes.

➤ **Réaction de l'ortho-toluidine**

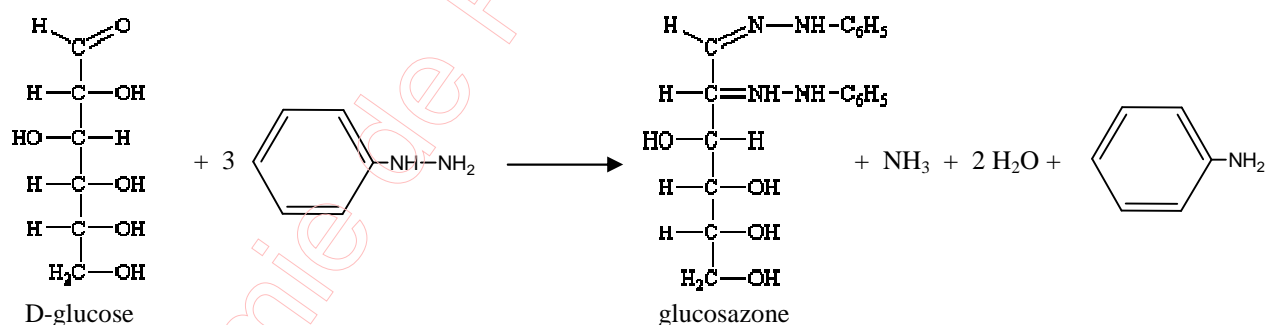
En milieu acétique concentré et à chaud, les **aldohexoses** sont furfuralisés et se condensent à l'ortho-toluidine en donnant une coloration verte qui peut donner lieu à un dosage colorimétrique.

Cette méthode de dosage colorimétrique est actuellement abandonnée à cause des propriétés cancérogènes de l'ortho-toluidine.

**c ) Formation d'osazones**

A chaud, en milieu acide acétique, les oses se combinent à la phénylhydrazine pour donner des osazones. La réaction met en jeu le groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) et la fonction alcool voisine donc les carbones  $C_1$  et  $C_2$ .

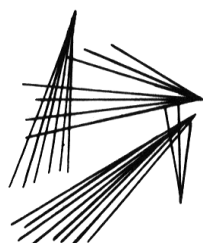
Dans un premier temps une molécule de phénylhydrazine réagit avec le groupement carbonyle pour former un phényl hydrazone, puis la réaction s'étend à la fonction alcool du carbone voisin, si on ajoute deux moles de phénylhydrazine supplémentaires ; on obtient ainsi une double phényl hydrazone sur les deux premiers carbones, encore appelée osazone.



Ces osazones sont des produits qui cristallisent facilement et dont les caractéristiques (aspect des cristaux et point de fusion) peuvent permettre d'identifier les oses.

Cependant, certains oses (glucose, mannose, fructose) donnent la même osazone réduisant ainsi fortement l'intérêt de cette méthode (qui de plus est dangereuse à cause de la toxicité du réactif à la phénylhydrazine) ; cette méthode d'identification des oses a été longtemps utilisée mais est actuellement tombée en désuétude.

Cristaux de glucosazone



Cristaux de lactosazone

