

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

CHIMIE ORGANIQUE

Les glucides

Structures, réactions, oligo et polysaccharides
Cours et exercices corrigés

Pierre KRAUSZ

Vincent SOL

Robert GRANET

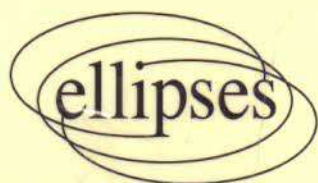


TABLE DES MATIERES

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

5 - Passage aux homologues supérieurs ou inférieurs	68
5.1 - Réaction de Kiliani – Fischer	68
5.2 - Dégradation de Wohl	69
5.3 - Dégradation de Ruff	71

6 - Équilibre entre l'aldose et le cétose	71
--	-----------

7 - Réaction de glycosylation	73
7.1 - Définition	73
7.2 - Réaction de O-glycosylation par la méthode de Fischer	73
7.3 - Réaction de N-glycosylation	74

8 - Oxydation dégradative par les <i>per</i>-iodates	79
8.1 - Rappel : l'oxydation des diols-1,2	79
8.2 - Applications à la chimie des glucides	79

9 - Formation d'osazones	81
---------------------------------	-----------

EXERCICES	85
------------------	-----------

CHAPITRE III - PROTECTION ET FONCTIONNALISATION SELECTIVE DES GLUCIDES

1- Introduction	87
------------------------	-----------

2 - Formation d'esters	89
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

3 - Formation d'éthers	98
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

4 - Formation de cétals ou d'acétals	106
---	------------

5 - La réaction de Mitsunobu	110
6 - Les réactions de désoxygénation	112
6.1 - Définition	112
6.2 - Désoxygénation par formation d'un groupe partant	113
6.3 - Désoxygénation radicalaire : réaction de Barton Mac Combie	114
EXERCICES	117
CHAPITRE IV – GLYCOSIDES ET REACTIONS DE GLYCOSYLATION	121
1- Définitions	121
2- Exemples de glycosides	121
2.1 - O-glycosides	121
2.2 - N-glycosides	123
2.3 - C-glycosides	126
2.4 - S-glycosides	128
3 - Les réactions de O-glycosylation	129
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
4 - Les réactions de N-glycosylation	160
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
5 - Les réactions de C-glycosylation	166
5.1 - Rappels	166
5.2 - Quelques méthodes de C-glycosylation	166
EXERCICES	172
CHAPITRE V – OLIGO ET POLYSACCHARIDES	174
1 – Définitions (rappels et compléments)	174

2 - Exemples d'oligosaccharides	177
2.1 – Les disaccharides	177
2.2 – Quelques autres oligosaccharides acycliques	181
3 - Exemples de polysaccharides	184
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
4 – Isoler et analyser des polysaccharides	196
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
5 - Synthèses	202
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
EXERCICES	215
SOLUTIONS DES EXERCICES	217
ANNEXES	223
Formes cycliques des hexoses Série D	223
Formes cycliques des pentoses Série D	224
Les principaux oligo et polysaccharides	224
INDEX	229