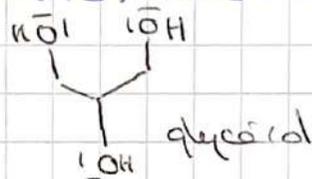
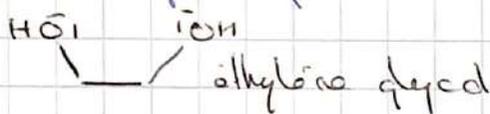


Chimie des sucres

I Présentation générale

Diols : composés comportant deux fonctions alcools dans lesquels deux groupements hydroxyles sont liés chacun à un carbone sp^3 .

Polyols : composés dans lesquels deux ou plusieurs hydroxyles non géminés constituent la fonction principale



Gémés : groupement fixé sur le même atome

Vicinaux : voisins = groupements en positions relatives n et $n+1$.

Sucres : terme très général - synonymes : saccharides, glucosides.

Hydrates de carbone de composition proche de $C_n(H_2O)_n$.

→ 2 types de "sucres"

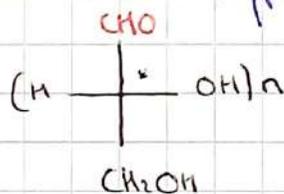
• oses = monosaccharides → non-hydratisable

• aldosides de type $(1n)$ - polysaccharide (≥ 10)

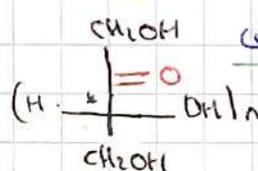
Oses : structures polyfonctionnelles comportent des fonctions aldéhyde (ou cétone) et des groupements hydroxyles.

On distingue deux types d'oses :

aldoses



glucoses

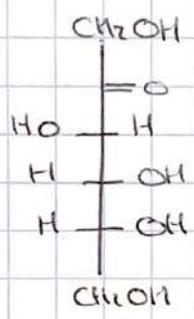
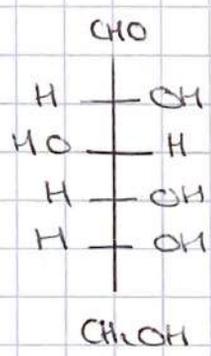


source \bullet conséquente dans le fond comm \bullet méen
 chiral \bullet (sucres, acides aminés, terpènes \bullet)

D-Glucose

D-Fructose

Saccharose = fructose + glucose

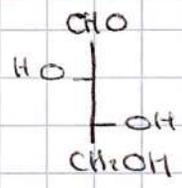


représentation de Fischer

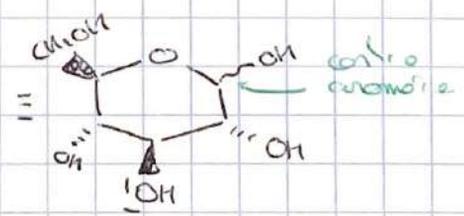
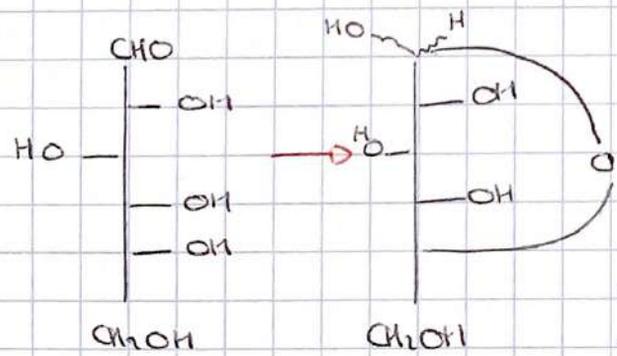
Erythroso



Thréose

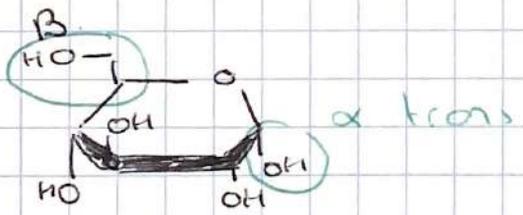
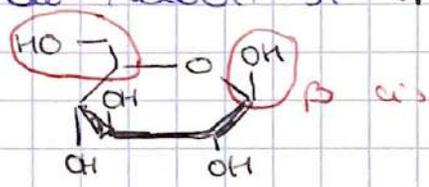


Hémiacétalisation spontanée



carbone hémiacétalique que appelle carbone anomérique.

Pour savoir si α ou β

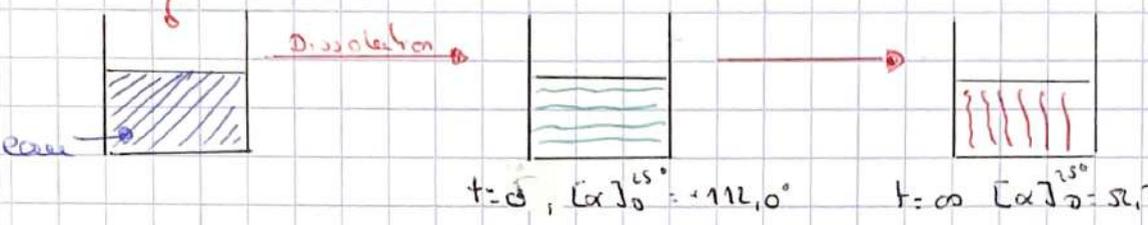


Expérience de mutarotation

observée uniquement sur les sucres réducteurs

$$[\alpha]_0^{25^\circ} = \frac{\alpha}{\rho \cdot l}$$

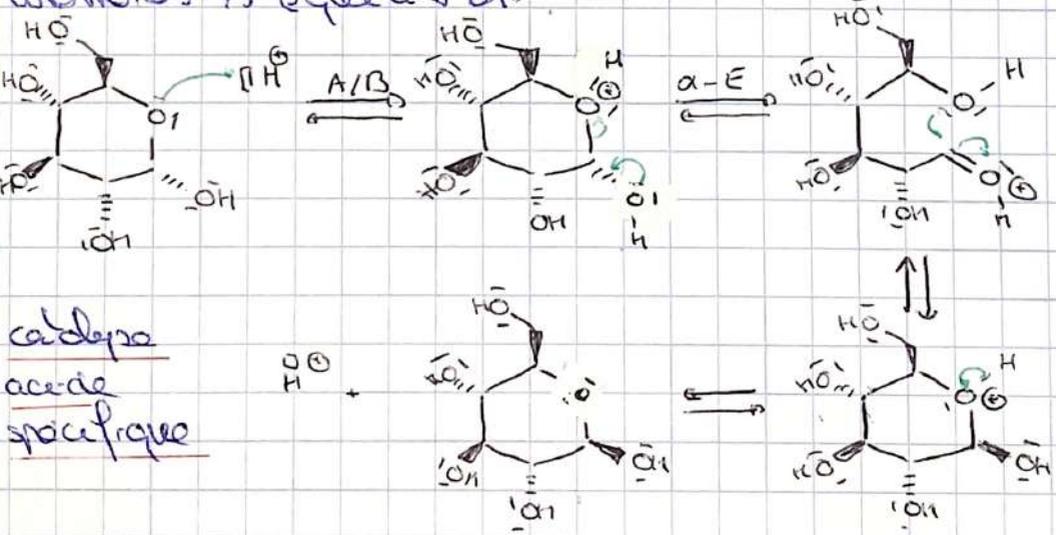
α - glucopyranose



⇒ on obtient la même valeur finale si on met des
 B) en équilibre instable.

Définition: mutarotation: évolution de pouvoir rotatoire spécifique d'une solution d'une fractionnement préparée.

origine: bimoléculaire réversible donc les anomères s'équilibrent.



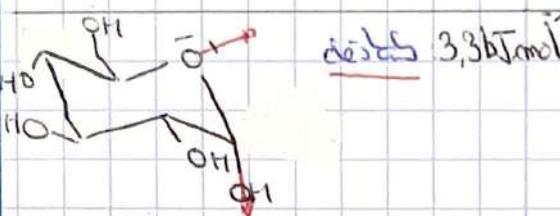
catalyse
acide
spécifique

catalyse acide spécifique: elle dépend de la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$. La loi de vitesse est: $v = k[H_3O^+][\text{substrat}]$

catalyse acide généralisée: la vitesse dépend à la fois de la concentration en $[H_3O^+]$ et en donneur d'acide faible $[AH]$. $v = k[H_3O^+][\text{substrat}] + k'[AH][\text{substrat}]$

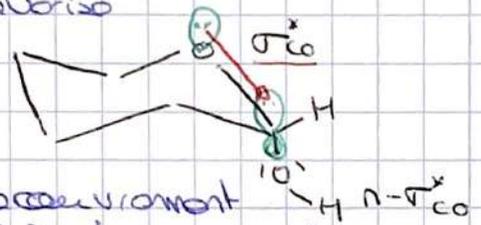
A l'état solide : α -glucopyranose = le plus stable thermodynamiquement

Isomère α



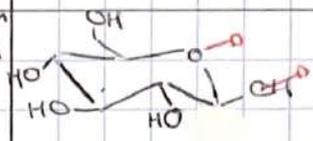
différence $3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

⊕ Faible répulsion dipolaire favorisée



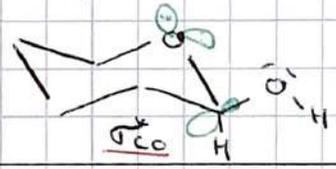
Raccourcissement stabilisation du système par hyperconjugaison
stab : $5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Isomère β



⊕ OH (hémiacétal) → position équatoriale ⊕ stable
 ⊕ polaire : mieux solvée par les solvants polaires

⊖ Répulsion dipolaire défavorisée



Règle de Karplus

<u>Système</u>	<u>constante de couplage</u>
H _{eq} - H _{eq}	1 à 4 Hz
H _{ax} - H _{eq}	1 à 4 Hz
H _{ax} - H _{ax}	8 à 10 Hz

