

# Propriétés physico-chimiques des oses

---

**Dr. BENSAAD.S**

**Année universitaire : 2023/2024**

**Objectifs du cours :**

- Citer les propriétés physiques des oses
- Citer les propriétés chimiques des oses dues à la présence des fonctions carbonyliques et hydroxyliques

**I. Propriétés physiques des oses :****1) solubilité :**

Riches en groupement hydroxyle (OH), propriétés polaires capables de multiples liaisons hydrogènes :

-avec l'eau : très hydrosolubles jusqu'à 540 g/l.

-solubilité variable dans les solvants organiques (solubles dans le méthanol ; insolubles dans l'éther)

-avec d'autres biomolécules : protéines

**2) caramélisation :**

Présentant une structure thermo-dégradable (caramélisation).

Le glucose par exemple quand il est chauffé, fond vers 150 °C, mais commence aussi tôt à se caraméliser.

Cette propriété interdit leur séparation par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

**3) Propriétés optiques :**

-Les oses n'absorbent pas dans le visible ou l'UV mais ils présentent un **spectre infrarouge caractéristique utilisé pour l'identification des sucres.**

-pouvoir rotatoire (voir la loi de Biot qui permet le dosage polarimétrique des oses)

**Phénomène de mutarotation :**

-c'est la variation du pouvoir rotatoire observée lors de la préparation d'une solution aqueuse d'ose.

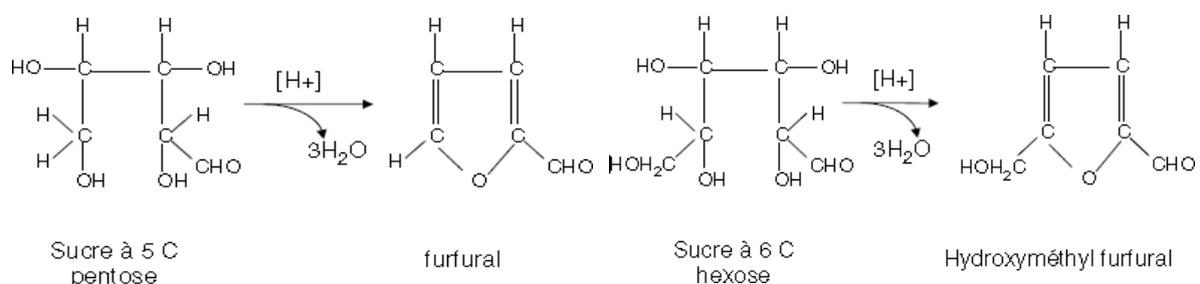
Exemple : une solution de  $\alpha$ -D glucose présente d'abord un pouvoir rotatoire de +112° tandis que la solution de  $\beta$ -D glucose présente une valeur de +19°.

-ces pouvoirs rotatoires changent spontanément et atteignent après un certain temps une valeur de +52°, il s'établit par mutarotation un équilibre entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$

**II. Propriétés chimiques :****II.1) Stabilité chimique :****a) En milieu acide :**

En milieu acide dilué les oses sont stables.

En milieu acide concentré et à chaud, les oses subissent une déshydratation interne avec cyclisation donnant des dérivés furfuraliques.

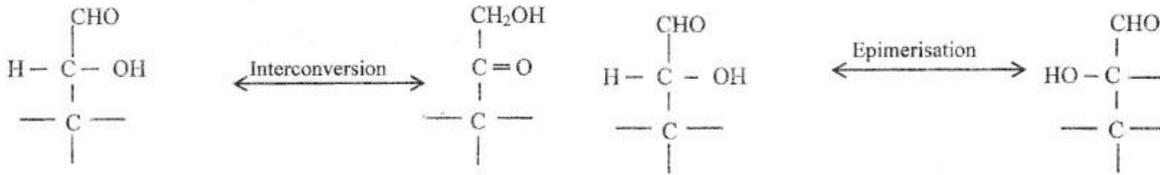


Les dérivés de type furfuraliques ont la propriété de se condenser avec des phénols, des amines aromatiques ou des hétérocycles azotés pour donner naissance à des produits colorés dont la coloration est caractéristique de l'ose initial.

Remarque : cette réaction est utilisée pour le dosage et l'identification des oses dans les liquides biologiques (méthode colorimétrique)

**b) En milieu alcalin :**

À froid : les oses donnent soit une interconversion soit une épimérisation.



A chaud : les oses sont totalement dégradés

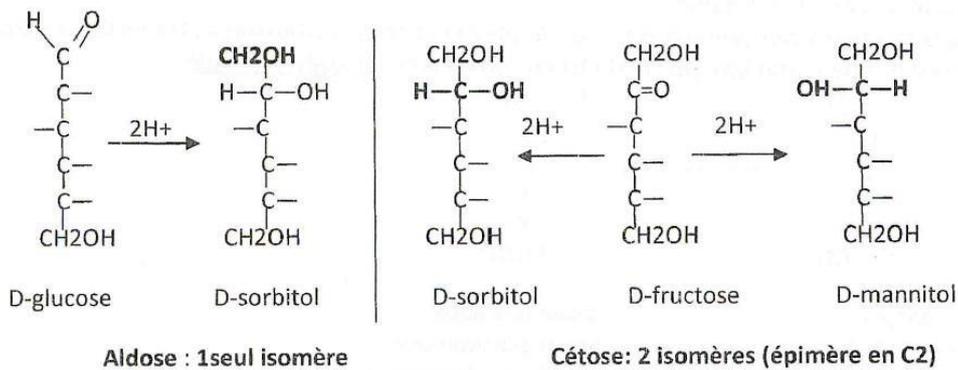
**II.2) propriétés chimiques dues à la présence de la fonction carbonyle :**

**a) Réduction des oses :** Elle donne des polyalcools, 2 voies :

Enzymatique (réversible) : par des réductases.

Chimique (irréversible) : - Hydrogénation catalytique sur noir de platine ou du Nickel  
 -Par l'action des borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>)

Exemple : glucose et fructose :



**Réaction avec la liqueur de Fehling :**

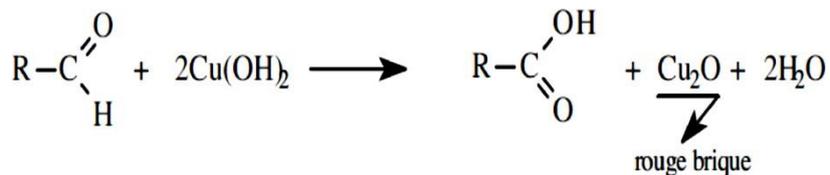
C'est une réaction très utilisée pour la recherche des oses dans les liquides biologiques (urines principalement) ; notion de recherche **des sucres réducteurs**.

C'est une réaction de réduction qui utilise les sels cuivriques,

Les ions Cu<sup>2+</sup> contenus dans la liqueur de Fehling de couleur bleue sont transformés en milieu alcalin et à chaud en ions Cu<sup>+</sup> par le sucre réducteur (glucose par exemple).

Ces ions s'associent avec l'oxygène pour former de l'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O) qui donne alors un précipité rouge brique.

Aldose :

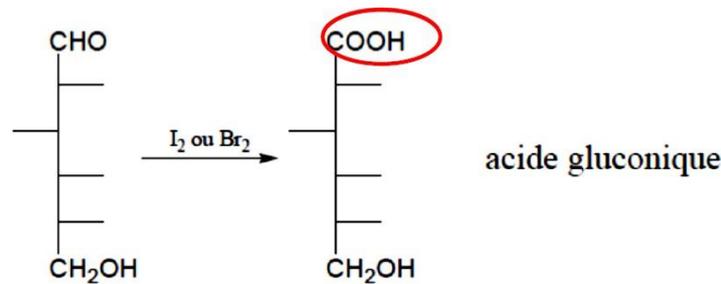


Dans le cas des cétooses on aura la coupure de la molécule entre la fonction cétonique C=O et le carbone C3.

**b) Oxydation des oses :****Aldoses :**

**b.1) Par les oxydants doux :** comme le brome, l'iode en milieu alcalin, l'acide nitrique dilué oxydent la fonction aldéhydrique des aldoses en groupements carboxylique et conduisent à la formation d'acides aldoniques.

- \* le glucose donne l'acide gluconique
- \* le mannose donne l'acide mannonique
- \* le galactose donne l'acide galactonique

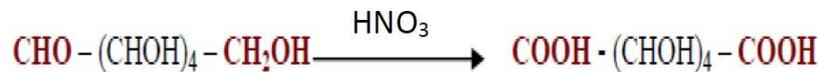
**Cétooses :**

Ils ne sont pas oxydés par l'iode en milieu basique

**b.2) Par les oxydants forts :** une oxydation plus poussée donne les acides aldariques qui sont des diacides possédant une fonction carboxylique sur les carbones 1 et 6:

- le glucose donne l'acide glucarique
- le galactose donne l'acide galactarique

Ex : l'oxydation par l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à chaud :



Les cétooses sont dégradés dans ces conditions. La chaîne est rompue au niveau de la fonction cétone. On obtient un composé ayant un carbone de moins par rapport l'ose initial.

**b.3) Oxydation après protection (par méthylation) de la fonction aldéhydrique :**

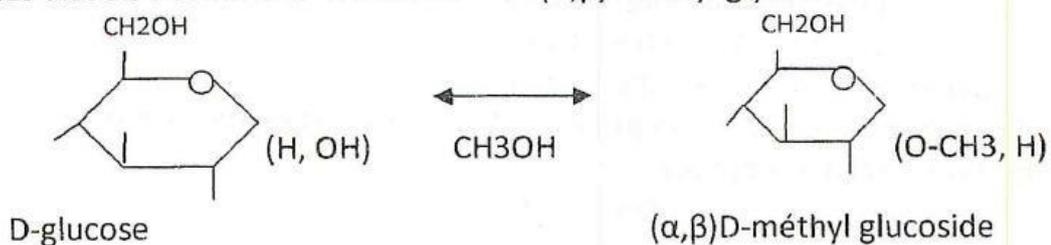
On obtient les acides uroniques oxydés uniquement sur la fonction alcool primaire C6 :

- le glucose donne l'acide glucuronique: c'est le précurseur de la voie de synthèse de la vitamine C ou acide L-ascorbique.
- le galactose donne l'acide galacturonique

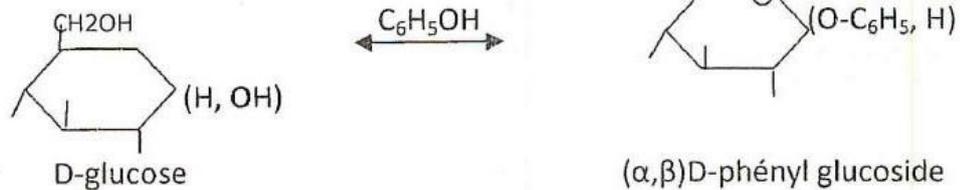
Ces deux composés sont les constituants des glycosaminoglycanes, qui jouent un rôle essentiel dans la détoxification hépatique, c'est la glucuroconjugaison.

**c) Réaction d'addition et de substitution :****c.1) Substitution : Action des alcools et des phénols :**

Avec les alcools : comme le méthanol  $\rightarrow$  ( $\alpha, \beta$ ) méthyl glycoside.



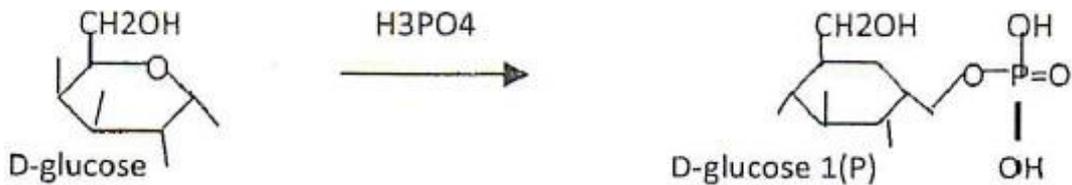
Avec le phénol :



Au niveau du C1, il se forme une liaison osidique ou O-glycosidique, ce sont des O-Hétérosides.

**c.2) Addition : Action des acides :**

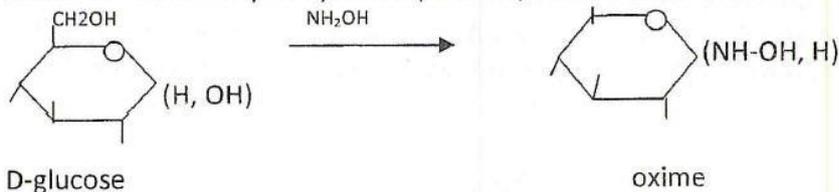
- Action de l'acide cyanhydrique ou la synthèse de KILIANI FISCHER : permet l'allongement de la chaîne glucidique.
- Action de l'acide orthophosphorique : Formation de l'acide osylphosphorique, Ex : acide α D-glucosyl 1-phosphate.



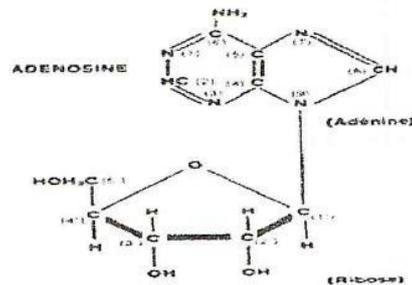
**c.3) Action des amines :**

Formation d'une liaison N osidique entre l'azote et le C<sub>1</sub> de l'ose (N-hétérosides)

- ❖ Oxime : l'ose avec hydroxylamine ( $NH_2OH$ ) on formation d'oxime :



- ❖ Nucléoside: l'ose avec base exp: Adénosine=ribose+adénine.

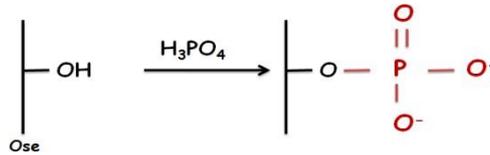


**c.4) Action des thiols :**

En milieu acide, le groupement aldéhydique des aldoses se combine avec des thiols ( $R-SH$ ) et donne des mercaptals, ces derniers en présence de chlorure de mercure subissent une hémicétylation intramoléculaire et donne naissance à des hétérosides sulfurés ou S-Hétérosides.

**II.3. Propriétés chimiques dues à la présence des fonctions alcooliques :****a. Formation d'esters :**

Alcool + Acide  $\rightleftharpoons$  Ester + Eau (acides minéraux ou organiques)

**a.1. Estérification par des acides minéraux :****Esters phosphoriques:**

Ils sont très abondants à l'état naturel, puisque dans le métabolisme intermédiaire, les oses réagissent presque toujours à l'état d'esters phosphoriques

Ex : esters monophosphoriques des oses ex : Glucose 6 phosphate ; cycliques : AMPc

Esters diphosphoriques : Fructose 1-6 diphosphate

Esters polyphosphoriques : ATP.

**Esters boriques :**

Facilite la séparation des oses par électrophorèse.

**Esters nitriques** : vasodilatateurs.

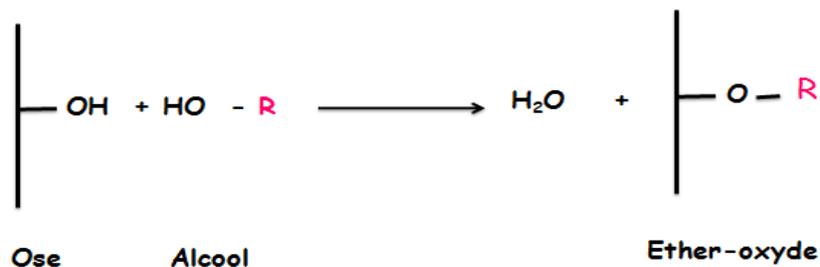
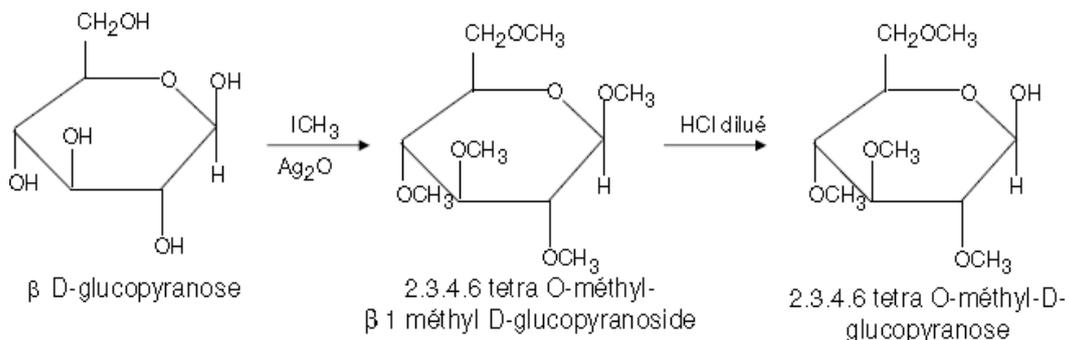
**Esters sulfuriques** : retrouvés dans des glycosaminoglycane du tissu conjonctif.

**a.2. Estérification par des acides organiques :**

On retrouve le plus souvent des esters acétiques et benzoïques.

**b. Formation d'éthers :**

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

**c. Méthylation :**

Les agents méthylants ( $\text{ICH}_3$ ) substituent tous les hydrogènes des groupements OH par un  $\text{CH}_3$  formant un groupement éther, on dit qu'il y a **perméthylation de l'ose**.

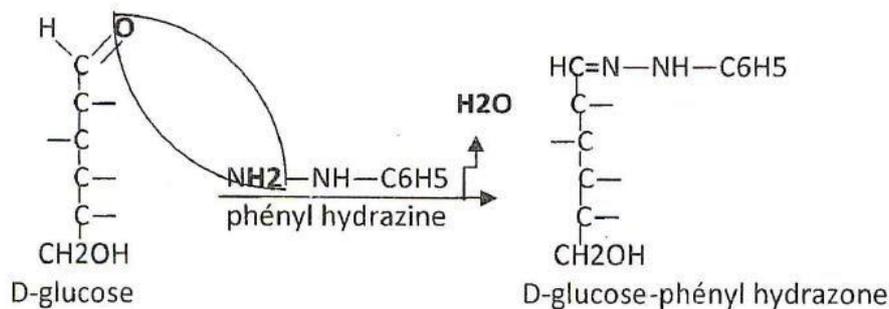
La méthylation permet de déterminer le mode d'enchaînement des oses constitutifs d'un oside.

#### II.4. Propriétés chimiques dues à la présence d'un groupement carbonyle et d'une fonction alcoolique portés par deux atomes de carbone contigus :

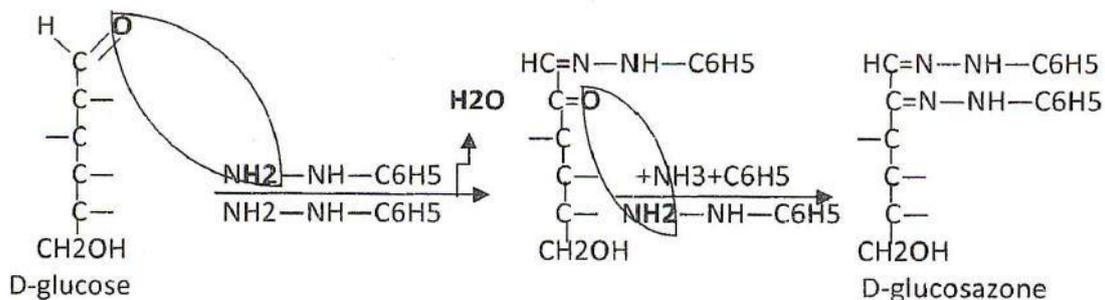
Conduit à la formation de deux types de composés d'addition :

##### ➤ Phénylhydrazones et osazones :

A froid : réaction de l'ose avec une seule molécule de phénylhydrazine  $\longrightarrow$  D-glucose phénylhydrazone



A chaud : réaction de l'ose avec 2 molécules de phénylhydrazine  $\longrightarrow$  D-glucosazone (OSAZONE)



Ces osazones sont des composés de couleur jaune avec un spectre IR caractéristique : propriété utilisée pour l'extraction des oses.

Ils cristallisent facilement et dont les caractéristiques (aspects des cristaux et point de fusion) permettent l'identification des oses.

Deux aldoses épimères en C2 et le cétose qui leur correspond donneront la même osazone.

Ex: glucose, mannose et fructose ce qui réduit l'intérêt de cette méthode qui a été longtemps utilisée.

A chaud, le traitement d'une osazone par le sulfate de cuivre donne une ozatriazole.

Avantage:

Les ozatriazoles ont l'avantage d'avoir un point de fusion très précis (ce que n'ont pas les osazones); ce qui permet une caractérisation facile du sucre d'origine.