

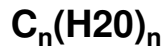
# **Les Glucides : biochimie structurale.**



## **I - Définition**

## Les hydrates de carbone

Composés chimiques contenant C, H et O  
Formules générales

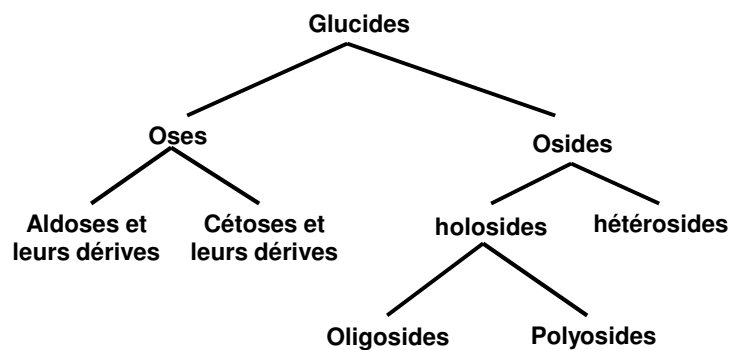


Ils contiennent tous soit C=O soit CHO

Leur classification est basée sur :

- Nb de carbone présent dans la chaîne de base
- localisation de la fonction réductrice
- Structure stéréochimique du composé
- Nb de maillon sucrés composant le sucre

## Les hydrates de carbone

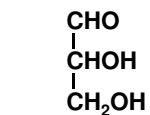


## II) Les Oses

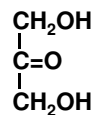
### I-1) Nomenclature

#### A) Classification en fonction du nombre de carbones qui constituent la chaîne carbonée.

Les oses les plus simples ont trois atomes de carbone :



Glycéraldéhyde



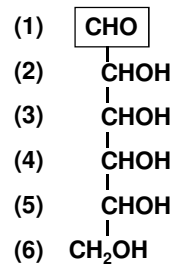
Dihydroxyacétone

Nb C		Nom générique
3	trioses	Aldotriosés, céotriosés
4	téoses	Aldotéoses, céotéoses
5	pentoses	Aldopentoses, céopentoses
6	hexoses	Aldohexoses, céohexoses
7	heptoses	Aldoheptoses, céoheptoses

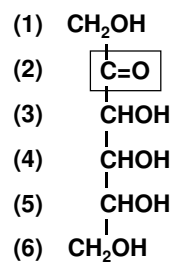
Les atomes de carbone d'un ose sont numérotés à partir du carbone le plus oxydé.

## Classification des Oses

### B) Classification en fonction de la fonction réductrice carbonylée.



**Aldose**  
Fonction Aldéhyde  
-CHO



**Cétose**  
Fonction Cétone  
C=O

### C) Classification en fonction de leur structure stéréochimique.

## Stéréoisomères

### Stéréoisométrie

Etude de l'arrangement spatial des molécules



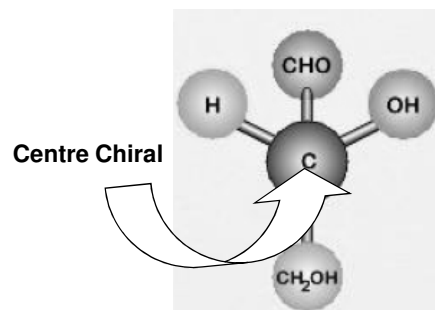
### Stéréoisomères

- Même ordre et type de liaison
- Arrangement spatial différent
- Propriété biochimiques différentes

(Ceci est également vrai pour les protéines)

## Chiralité et isométrie

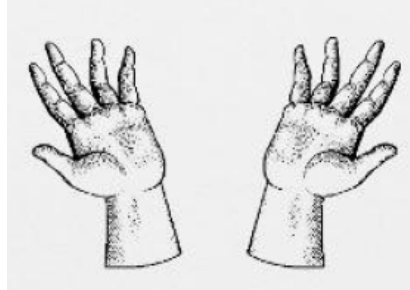
Objet chiral = tout objet qui ne peut pas être superposé à son image dans un miroir.  
(cette définition n'est pas spécifique aux sucres)



Les carbones portant quatre substituants différents sont dit carbones asymétriques et sont généralement notes C\*.

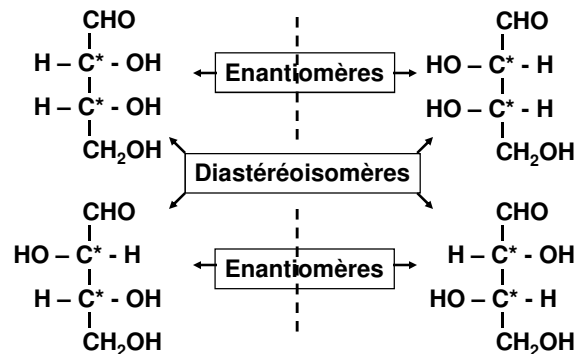
## Enantiomères

Sont Enantiomères deux molécules qui sont l'image l'une de l'autre par rapport à un axe de symétrie et qui ne peuvent se superposer.



## Diastéréoisomères

De façon générale pour  $n$   $C^*$ , nous aurons:  
 $2^n$  stéréoisomères  
 $2^{(n-1)}$  couples d'énantiomères



Les stéréoisomères de configuration qui diffèrent par une seule configuration d'un carbone asymétrique sont des épimères.

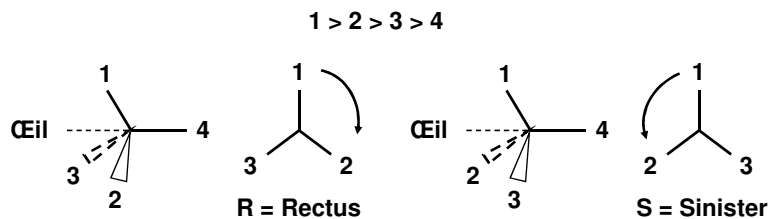
## Configuration absolue *R* et *S* d'un centre chiral

S'applique aux carbones asymétriques.

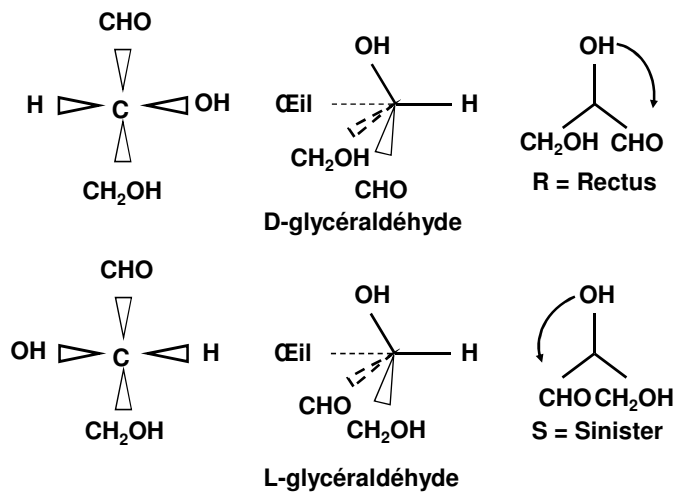
1) Classer les groupes liés à un atome de carbone asymétrique par ordre de priorité en utilisant les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog

**Règle 1:** un atome de numéro atomique plus élevé à la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible.

**Règle 2:** lorsque deux atomes, directement liés à l'atome central (atomes dits de premier rang) ont même priorité, on passe aux atomes qui leurs sont liés (atomes dits de second rang) et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.



## Exemple du Glycéraldéhyde

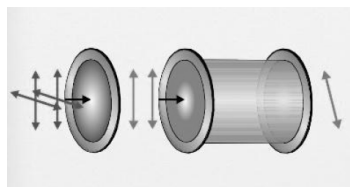


## Propriétés physiques : Pouvoir rotatoire

En solution, les formes énantiomères d'une molécule portant au moins un carbone asymétrique présentent des propriétés optiques différentes. Chacune d'entre elle dévie de manière spécifique le plan de polarité d'une onde monochromatique polarisée (activité optique).

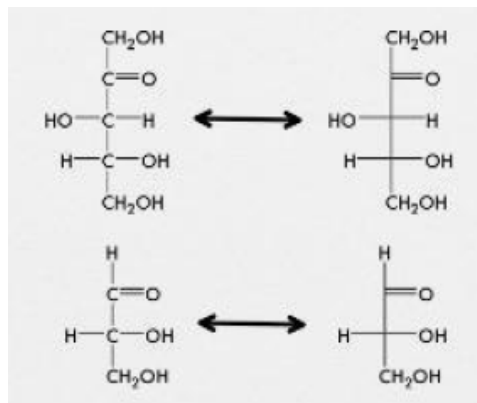
**Dextrogyre (+)**  
**Rotation vers la droite**

**Lévogyre (-)**  
**Rotation vers la gauche**



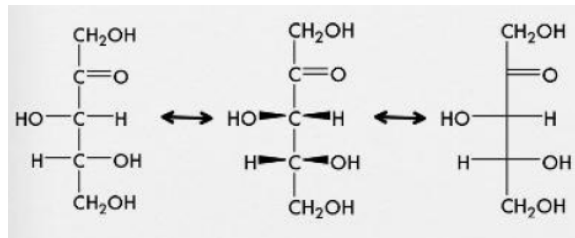
## I-2) Représentation de Fisher

Permet de schématiser chaque stéréoisomère en tenant compte de l'orientation des fonctions -OH



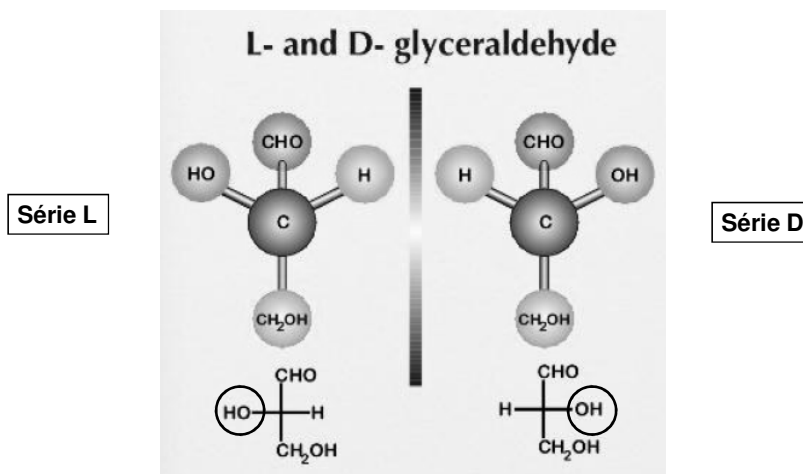


## Projection de Fisher



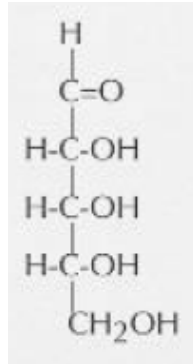
- La plus longue chaîne carbonée est alignée verticalement et en plaçant en haut le carbone terminal le plus oxydé
- Chaque intersection représente un carbone asymétrique
- Chaque liaison horizontale représente une liaison avec un groupement situé au dessus du plan de page
- Chaque liaison verticale représente une liaison avec un groupement situé en dessous du plan de page

## Sucres de série L ou de série D.

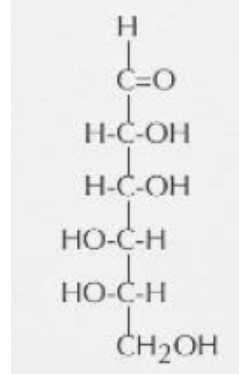


La position de la fonction alcool située au niveau du centre chiral affecté de l'indice le plus élevé (en bas de la représentation) détermine l'appartenance du sucre à la série D ou à la série L

## Exemples

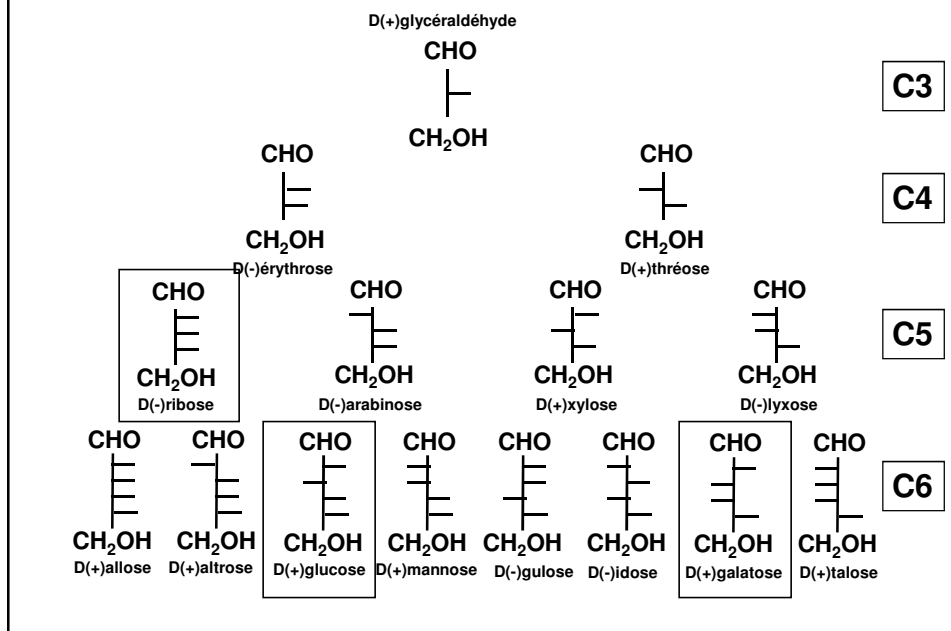


**D-ribose**  
**Pentose**  
**Aldéhyde**  
**Aldopentose**

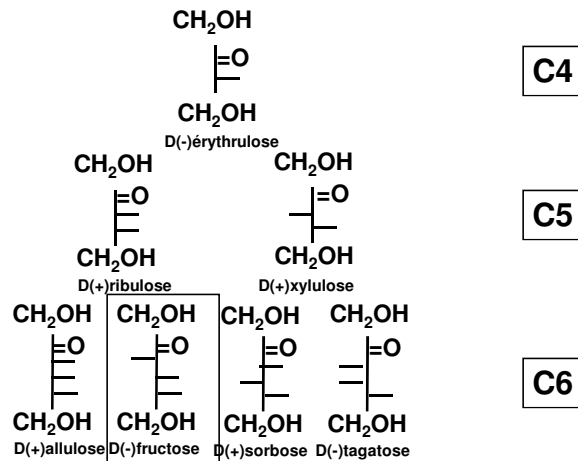


**L-mannose**  
**Hexose**  
**Aldéhyde**  
**Aldohexose**

## Filiation des aldoses



## Filiation des cétooses



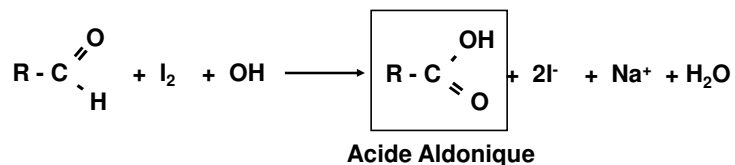
## Quelques monosaccharides à retenir

- Le D-glycéraldéhyde (le plus simple des carbohydrates)
- Le D-glucose (le plus important en terme de diététique)
- Le D-fructose (le plus sucré des sucres)
- Le D-galactose (composant important du lait)
- Le D-ribose (composant de l'ARN)

### I-3) propriétés chimiques des oses

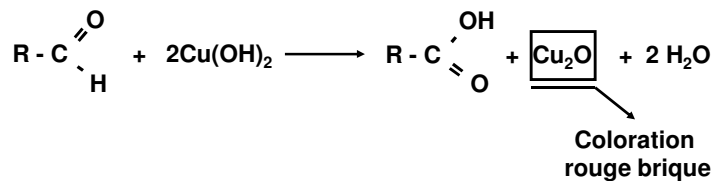
Elles sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles

#### A) Oxydation par l'iode en milieu basique

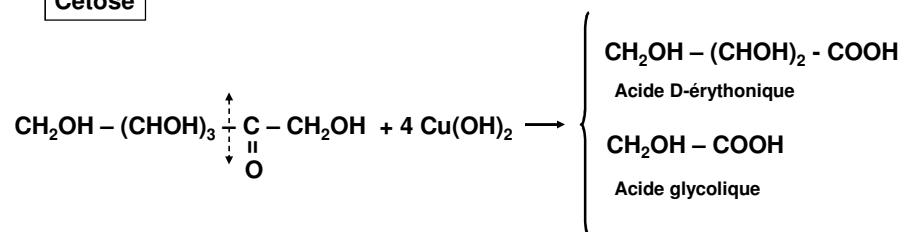


#### B) Oxydation avec la liqueur de Fehling en milieu basique

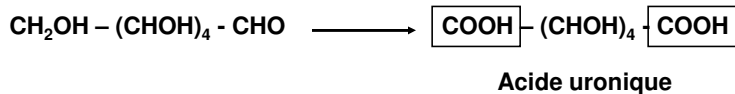
**Aldose**



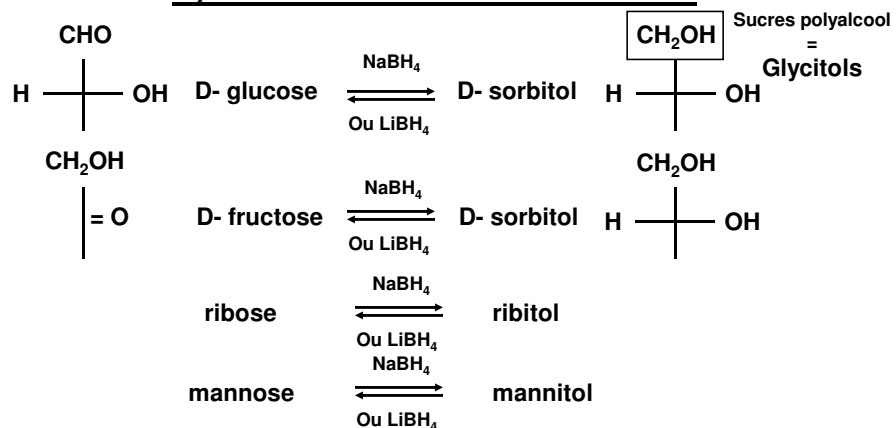
**Cétose**



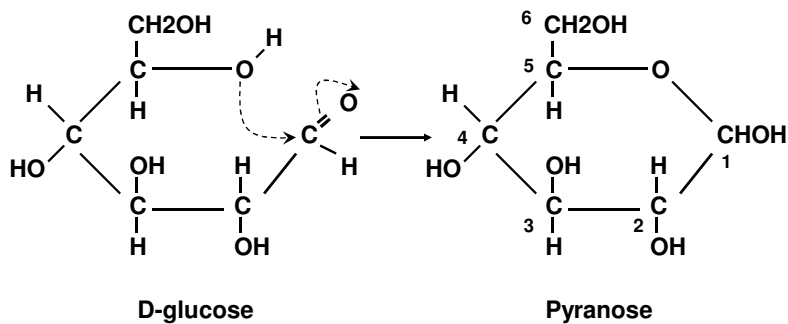
### C) Oxydation par l'acide nitrique



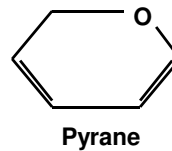
### D) Réaction de réduction des oses

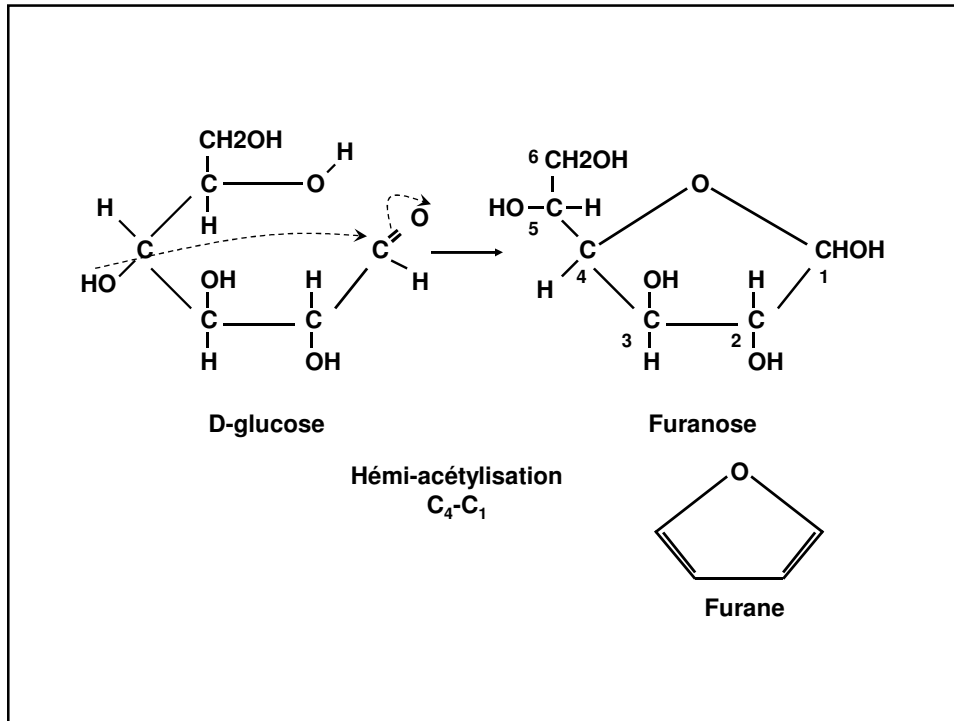


### I-4) structure cyclique des oses



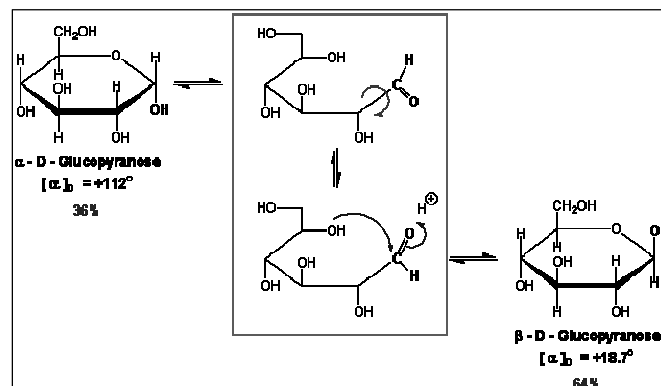
Hémi-acétylisation  
C<sub>5</sub>-C<sub>1</sub>



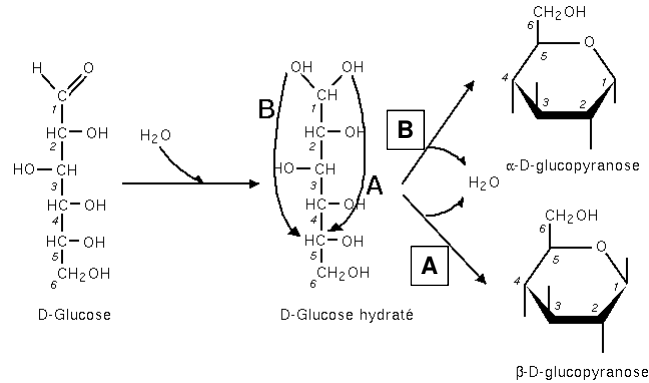


## Anomérie : mutarotation

Cette cyclisation rend le carbone C1 asymétrique. Les positions relatives dans l'espace des 4 substituants définissent 2 configurations de stéréo isomères, les anomères  $\alpha$  et  $\beta$ .  
Le carbone C1 est désigné sous le nom de carbone anomérique.

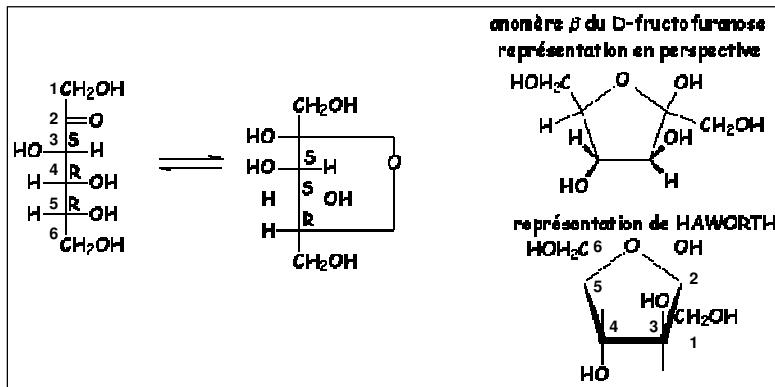


## I-5) Représentation de Haworth



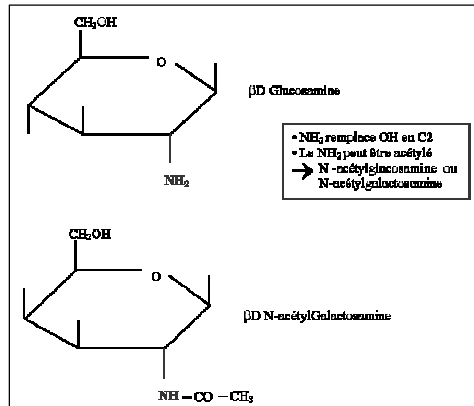
- Le cycle est perpendiculaire au plan de la feuille et ces liaisons en avant sont épaissies.
- Le carbone le plus oxydé est positionné à l'extrémité droite.
- La position de fonction hydroxyle est fonction de leur position dans la représentation de Fisher.

## Cyclisation d'un hexocétose



## I-6) Osamines

- Deux osamines ont un intérêt biologique : la Glucosamine et la Galactosamine [-OH en 2 remplacé par -NH<sub>2</sub>]
- Le -NH<sub>2</sub> est souvent acétylé pour donner une N-acétylglucosamine ou une N-acétylgalactosamine
- Les osamines sont des constituants des glycolipides, des glycosaminoglycane et des glycoprotéines.

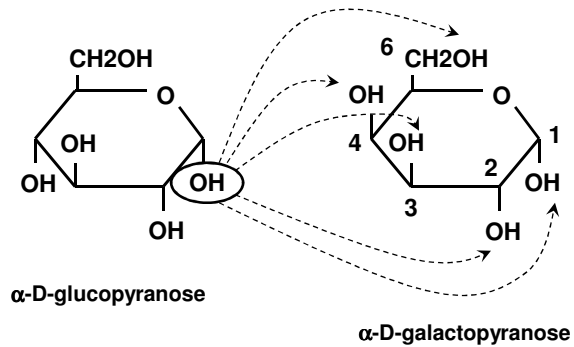


## III) Les oligosides



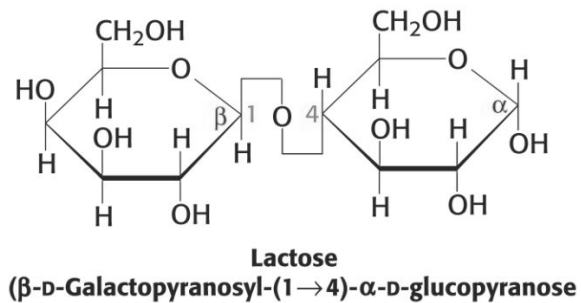
## Liaison O - glycosidique

La liaison osidique se fait entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porte par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses), avec un hydroxyle d'un autre ose.

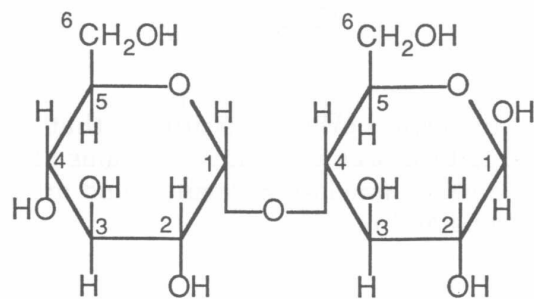


## Les diholosides

### A) Le lactose



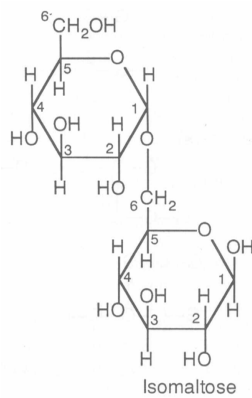
### **B) Le Maltose**



Maltose

$\alpha$ -D-glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  4)  $\beta$ -D-glucopyranose

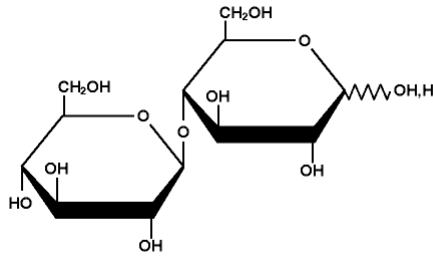
### **C) L'Isomaltose**



Isomaltose

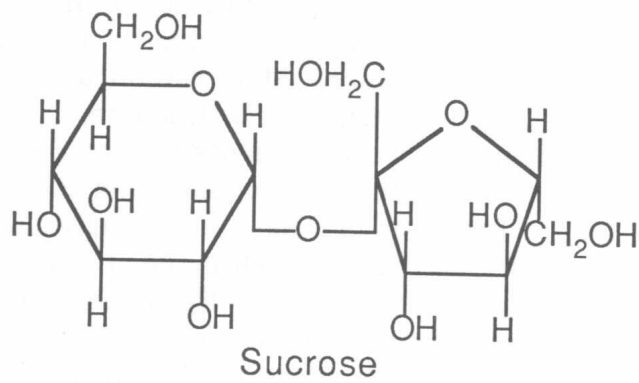
$\alpha$ -D-glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  6)  $\beta$ -D-glucopyranose

### D) Le cellobiose



$\beta$ -D-glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  4) D-glucopyranose

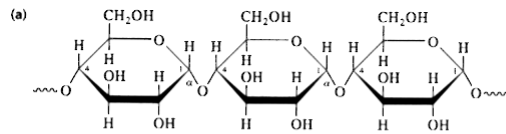
### E) Le saccharose



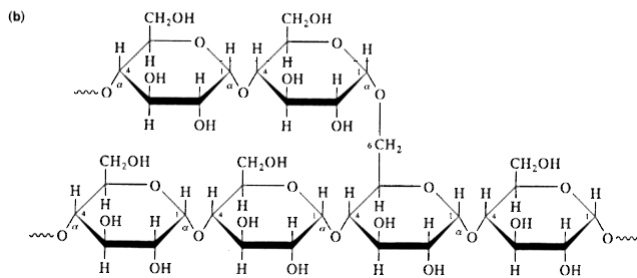
$\alpha$ -D-glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  2)  $\beta$ -D-fructofuranoside

# Les polyholosides

## A) L'amidon

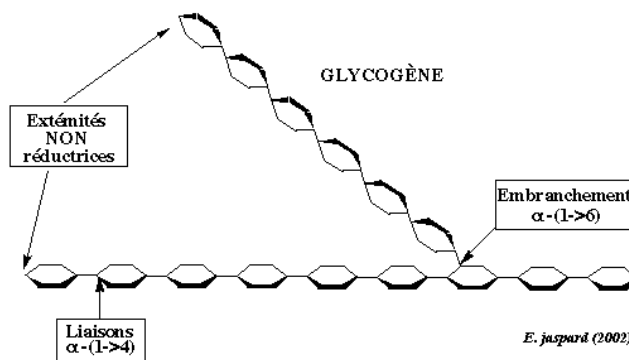


Amylose

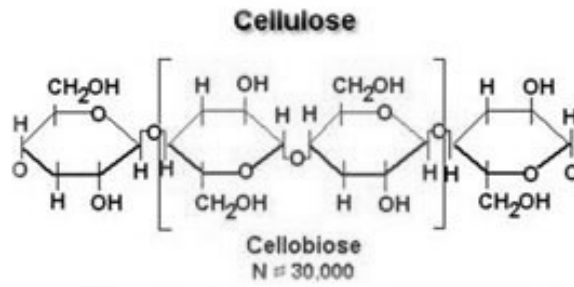


Amylopectine

## B) Le glycogène



### C) La cellulose



### D) La chitine

