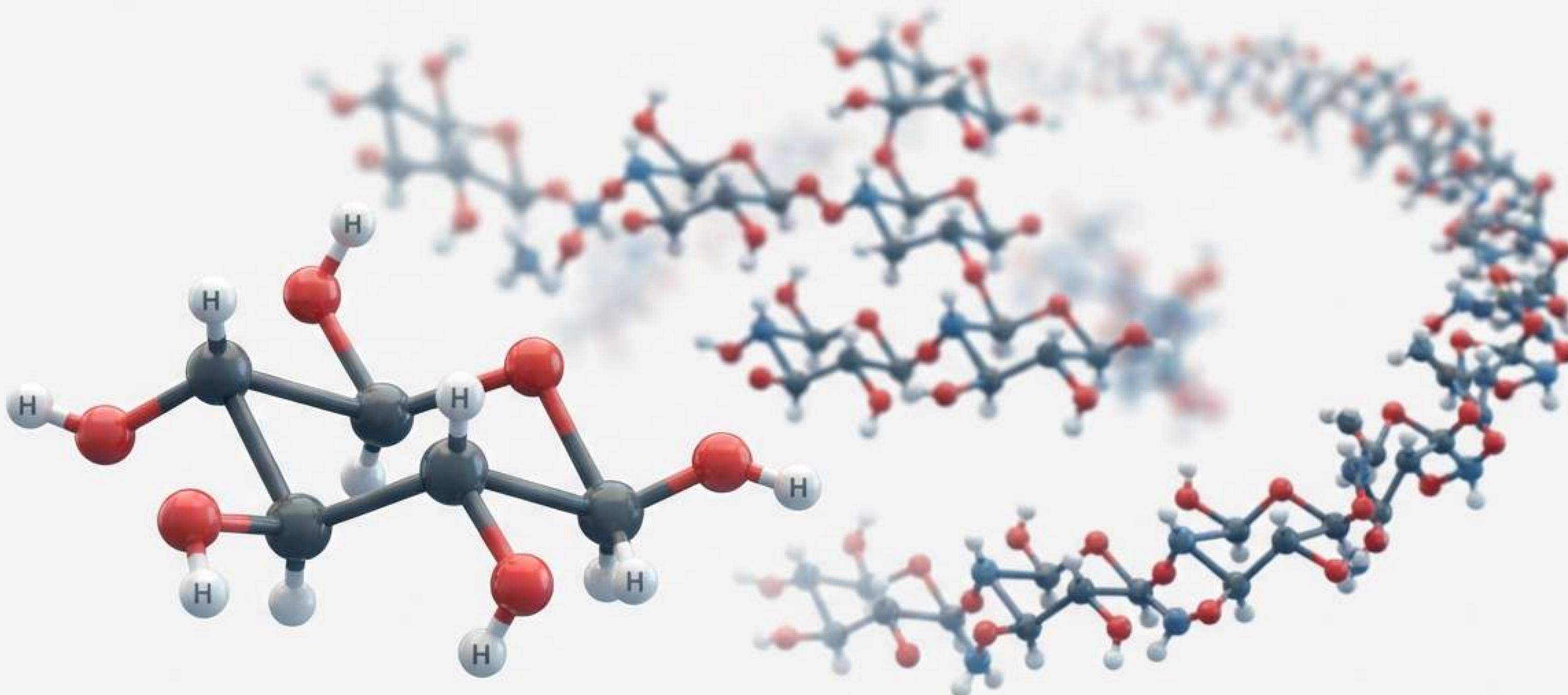
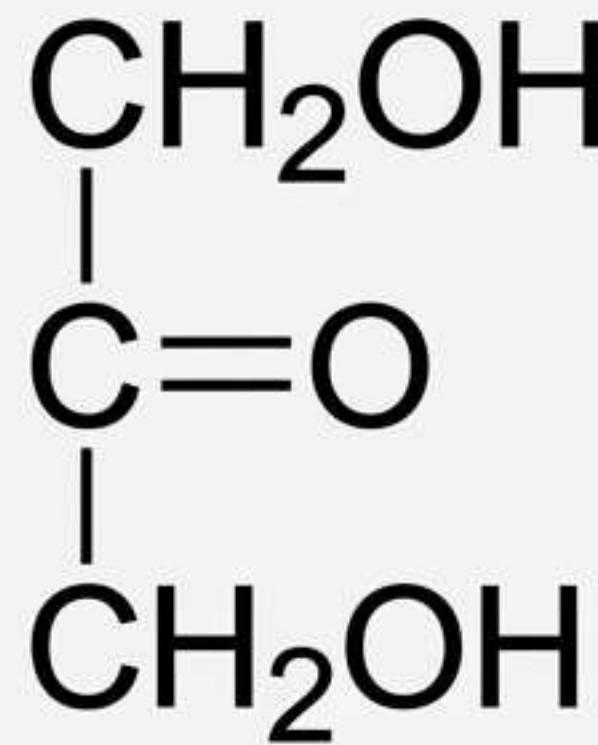
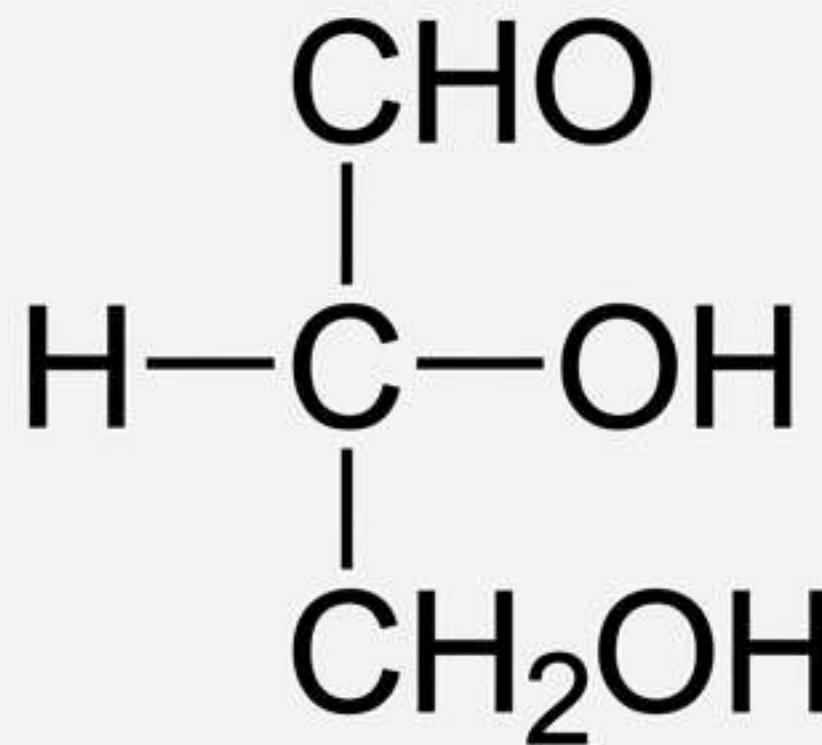


# Biochimie Structurale : Les Glucides

De la Brique Élémentaire aux Macromolécules du Vivant



Préparation Complète à l'Examen | Basé sur le cours du Dr. RACHID Nassima

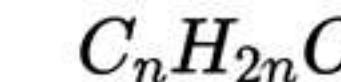


# Chapitre 1 : Les Fondamentaux des Glucides

## 1. Définition

Les glucides, anciennement appelés sucres ou hydrates de carbone, sont des substances carbonylées constituées d'une ou plusieurs unités de polyhydroxyaldéhydes ou de cétones.

**Formule Générale des Monosaccharides :**

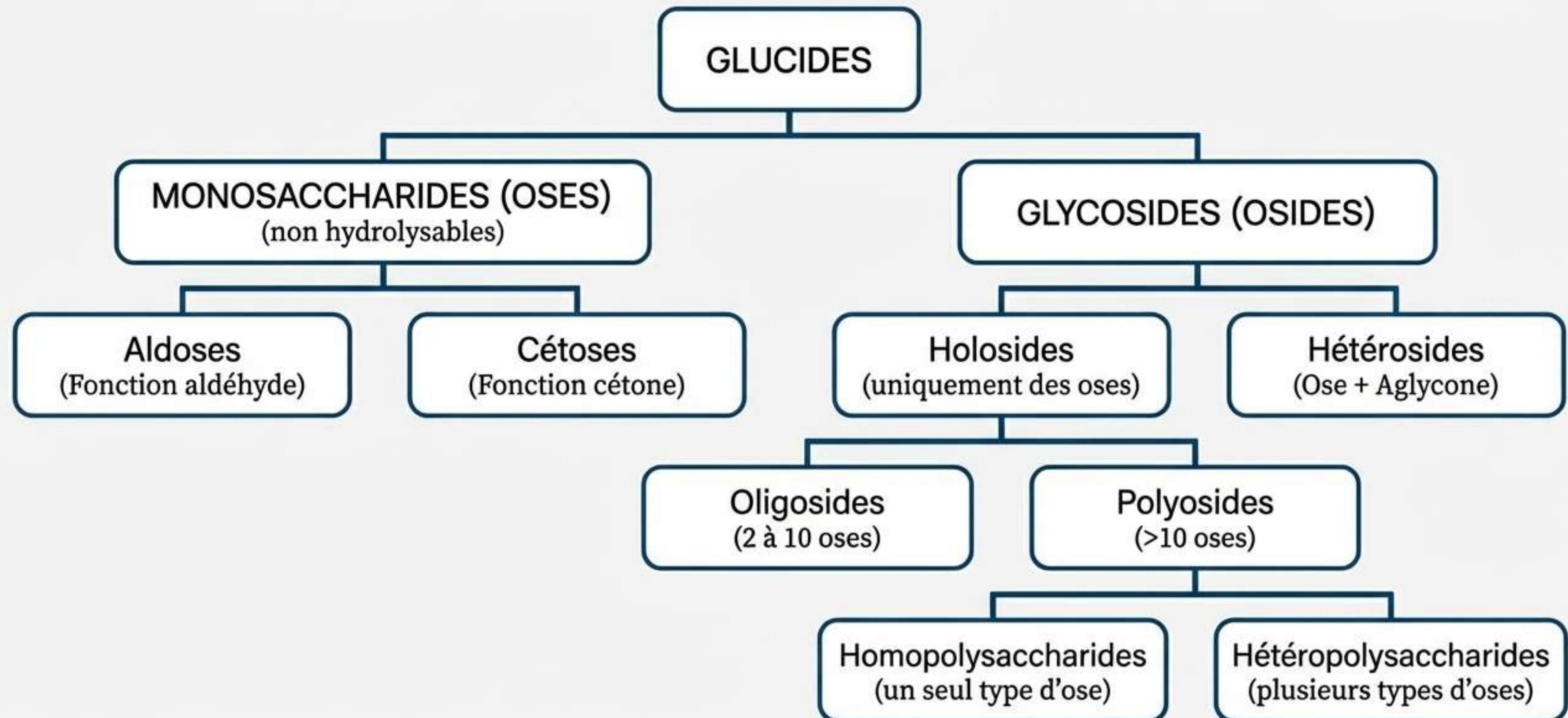


- Chaînes de carbone non ramifiées où  $n$  varie de trois à huit.
- $n-1$  carbones portent une fonction alcool ( primaire ou secondaire).
- Un seul carbone porte une fonction carbonyle (cétoïne ou aldéhyde).

**Exemples de Monosaccharides :**

- **Glycéraldéhyde** (CHO-CHOH-CH2OH) - *un aldotriose*
- **Dihydroxyacétone** (CH2OH-CO-CH2OH) - *un cétotriose*

# La Grande Famille des Glucides : Une Vue d'Ensemble

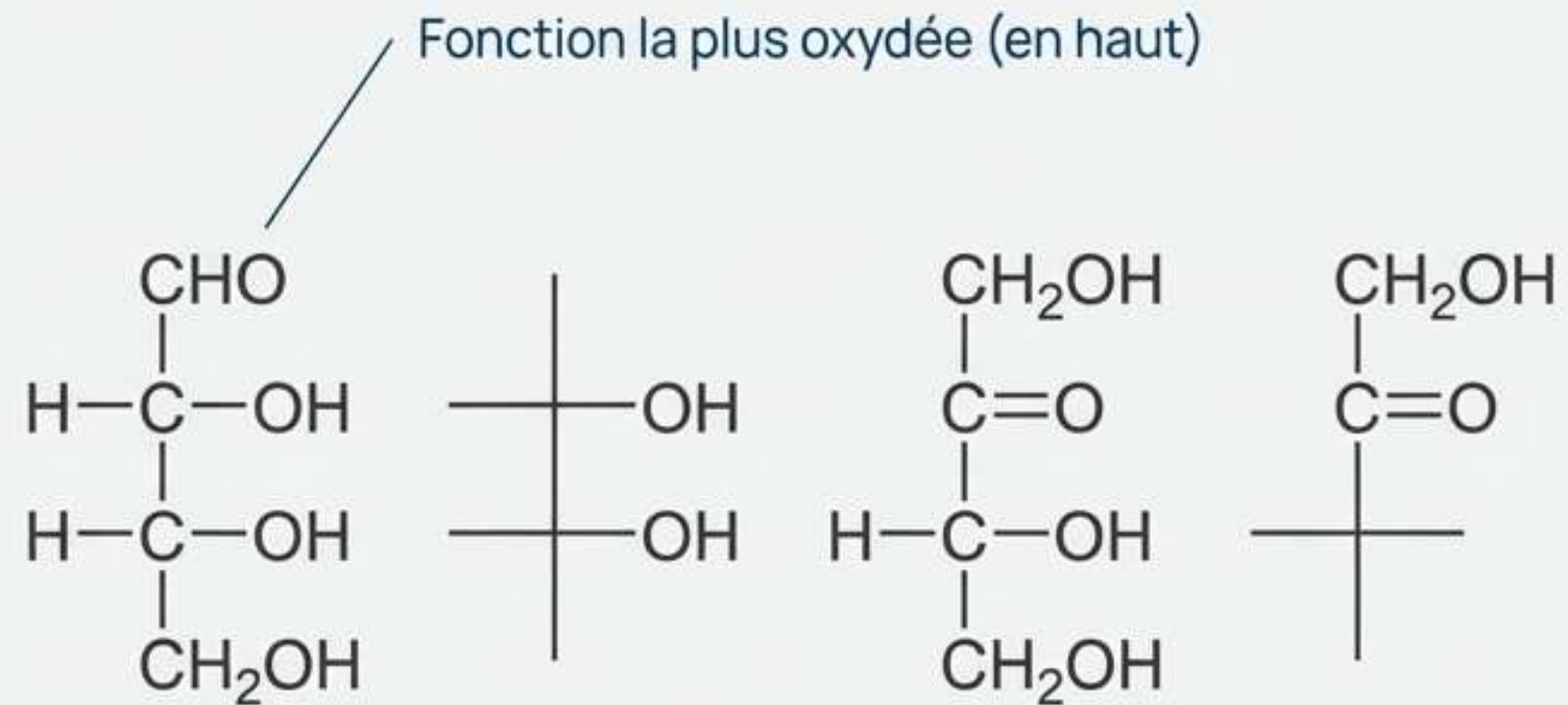


# Chapitre 2 : Les Briques Élémentaires - Les Monosaccharides

## 3.1. Structures - La Forme Linéaire

### Projection de Fischer :

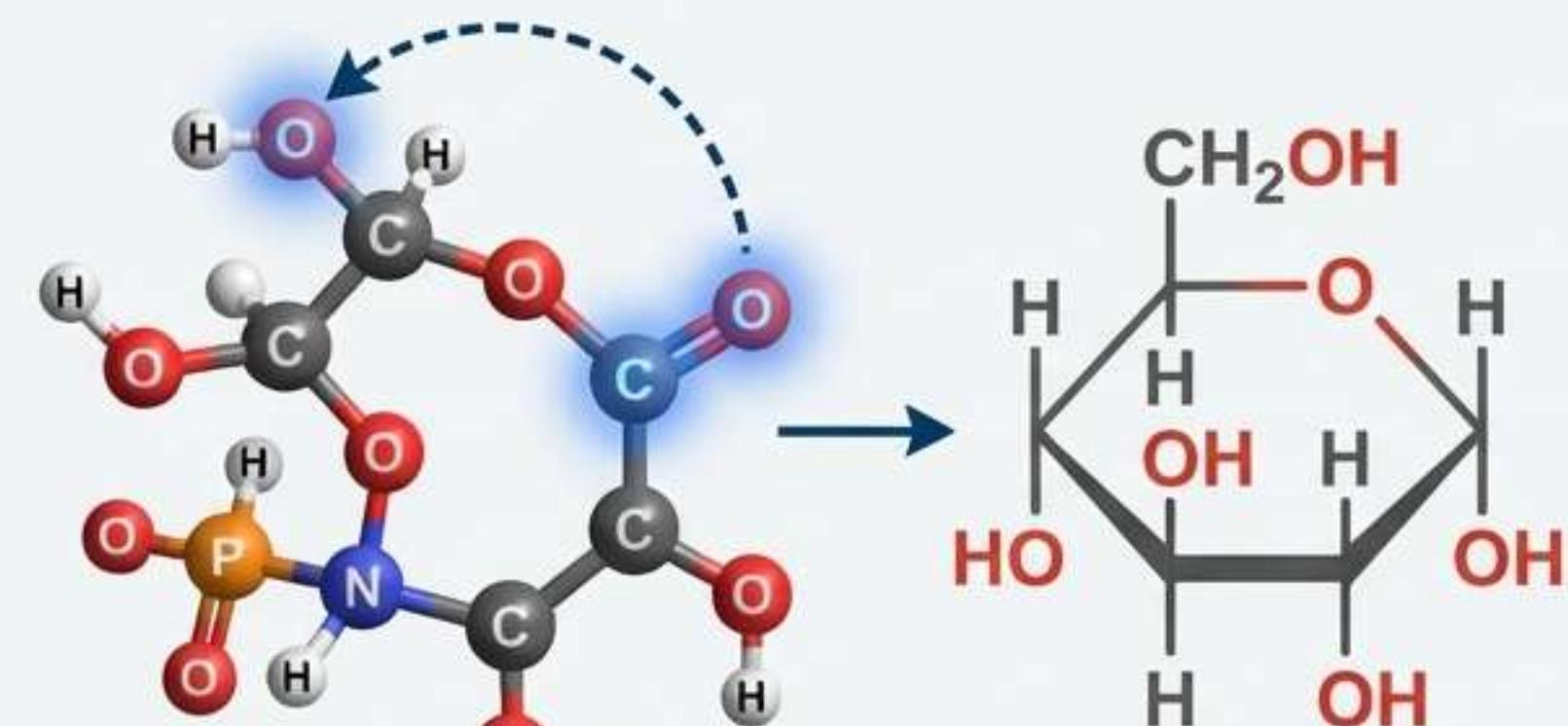
- La chaîne carbonée est représentée par une ligne verticale.
- (Q5) La fonction la plus oxydée (carbonyle : aldéhyde ou cétone) est dirigée vers le haut.
- La fonction la plus réduite ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) est dirigée vers le bas.
- Les alcools secondaires sont représentés par des lignes horizontales.
  - (Q3, Q5) Un OH sur une ligne horizontale pointant vers la droite dans Fischer sera **en dessous** du plan dans la structure cyclique de Haworth.
  - Un OH pointant vers la gauche sera **au-dessus** du plan.



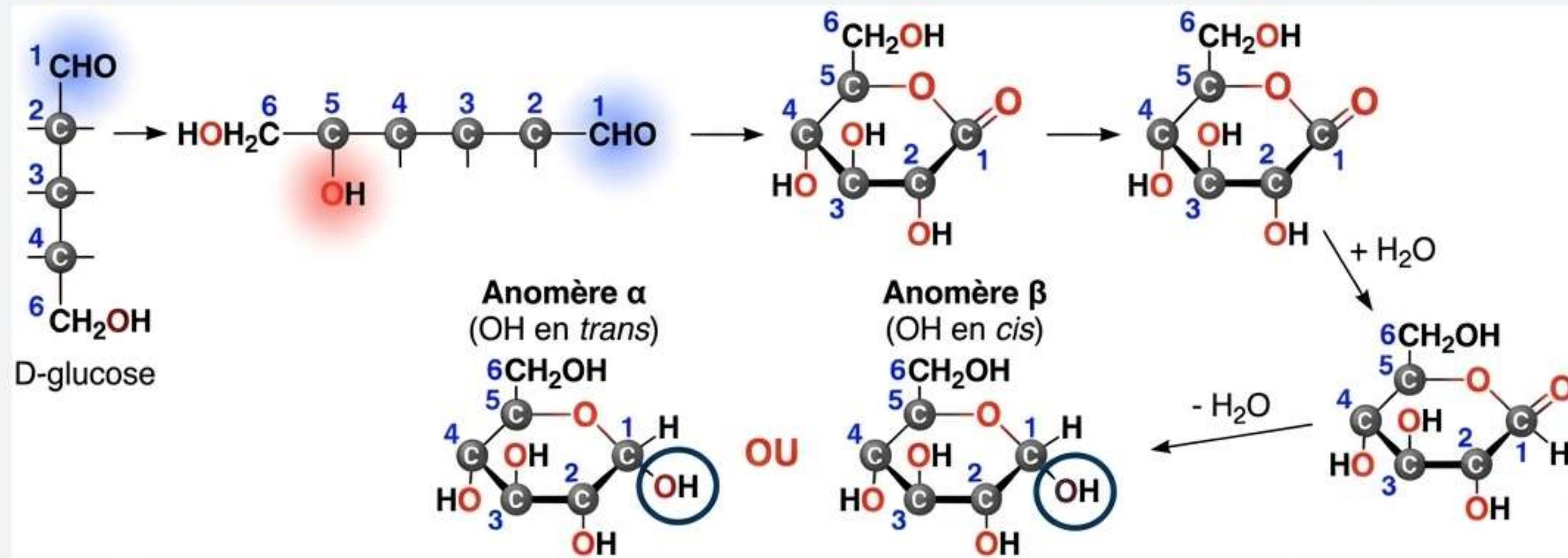
# La Réalité en Solution : La Structure Cyclique

## Structure Cyclique (Haworth) :

- En solution, les monosaccharides existent principalement sous forme cyclique.
- (Q3, Q10) La fonction carbonyle hydratée se combine avec l'une des fonctions alcool pour former un pont d'oxygène (liaison hémiacétalique).
- (Q3, Q10) Cette cyclisation crée un **nouveau centre d'asymétrie** sur le carbone qui portait la fonction carbonyle (le carbone anomérique).
- (Q3, Q10) Les cycles les plus courants dans la nature sont :
  - **Pyranoses** : cycles à 6 atomes (5C, 1O) - *plus stables pour les aldohexoses.*
  - **Furanoses** : cycles à 5 atomes (4C, 1O) - *courants pour les cétohexoses et pentoses.*



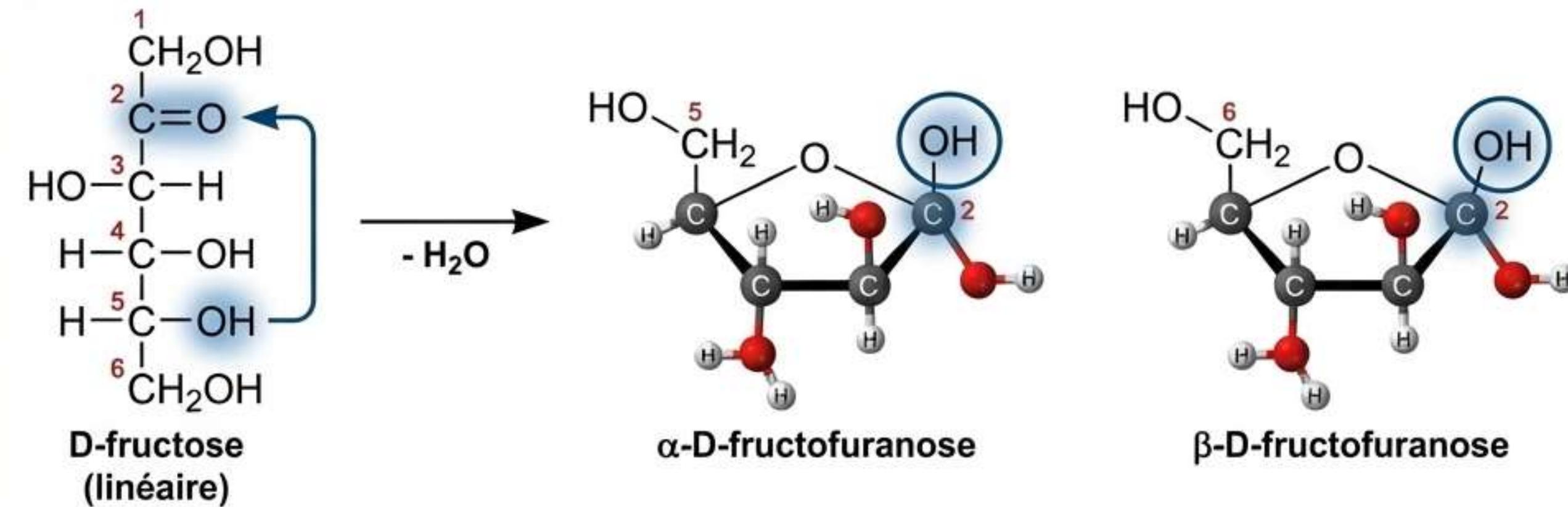
# Exemple de Cyclisation : D-Glucose en Glucopyranose



Le groupe aldéhyde en C1 réagit avec la fonction alcool en C5.

- D-glucose (linéaire)  $\rightarrow$   $\alpha$ -D-glucopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose (cyclique)
- Carbone anomérique : Le C1
- Anomère  $\alpha$  : Le groupement OH du C1 est en position *trans* par rapport au CH<sub>2</sub>OH du C6 (en dessous du plan).
- Anomère  $\beta$  : Le groupement OH du C1 est en position *cis* par rapport au CH<sub>2</sub>OH du C6 (au-dessus du plan).
- (Q3, Q10) La position de cet hydroxyle hémiacétalique détermine les formes  $\alpha$  et  $\beta$ .

# Exemple de Cyclisation : D-Fructose en Fructofuranose



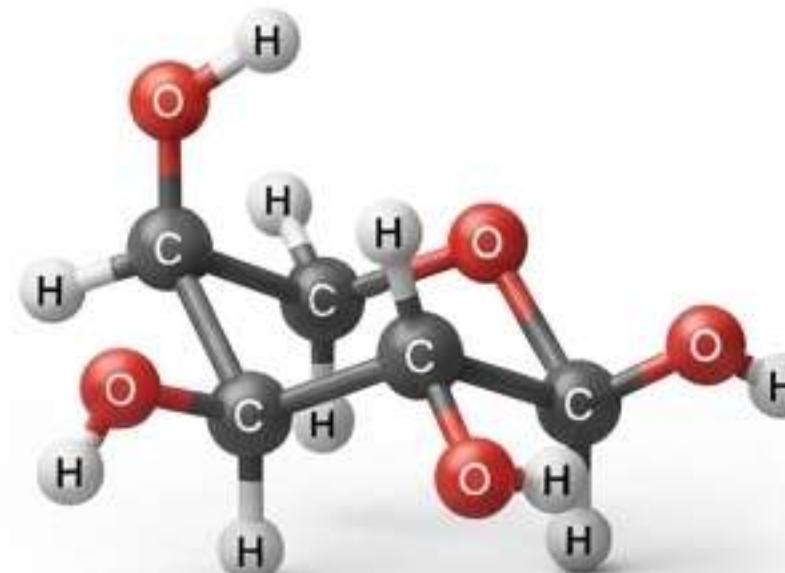
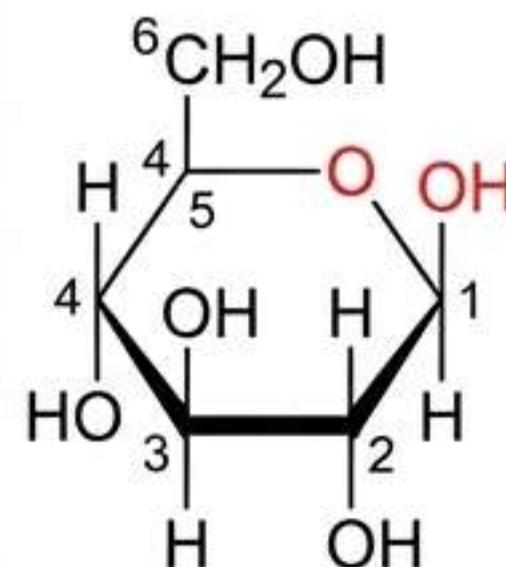
Le groupe cétone en C2 réagit avec la fonction alcool en C5.

- \* **D-fructose (linéaire)  $\rightarrow \alpha$ -D-fructofuranose et  $\beta$ -D-fructofuranose (cyclique)**
- \* **Carbone anomérique :** Le C2
- \* **Anomère  $\alpha$  :** Le groupement OH du C2 est en position *trans* par rapport au  $\text{CH}_2\text{OH}$  du C6.
- \* **Anomère  $\beta$  :** Le groupement OH du C2 est en position *cis* par rapport au  $\text{CH}_2\text{OH}$  du C6.

# Stabilité en 3D : Conformations Chaise et Bateau

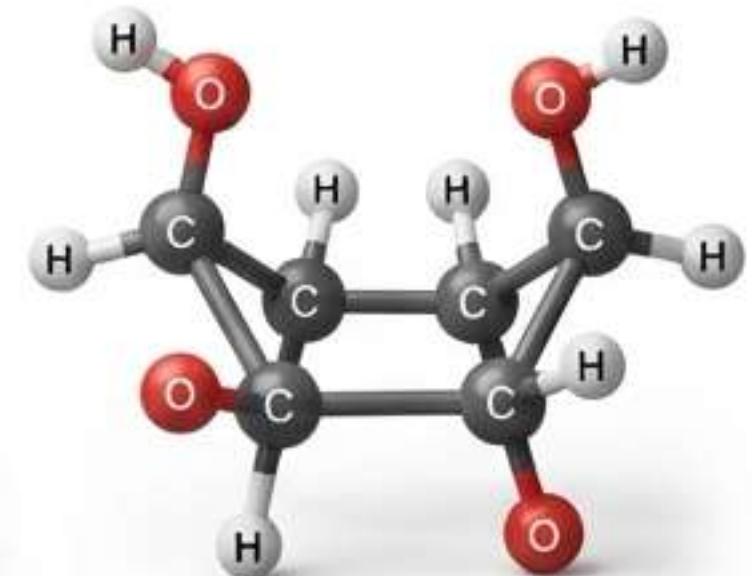
## 3.2. Conformation des Structures Cycliques

- Les cycles pyranosiques ne sont pas plans. Ils existent sous deux conformations possibles :
  - Forme **bateau**
  - **Forme chaise** (la plus stable et la plus fréquente)
- C'est sous cette forme cyclique que les sucres participent à des structures biochimiques complexes par la liaison de leur carbone anomérique.



Forme chaise

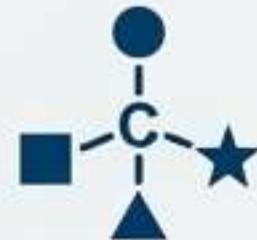
Plus stable



Forme bateau

# Un Monde de Variations : L'Isomérie

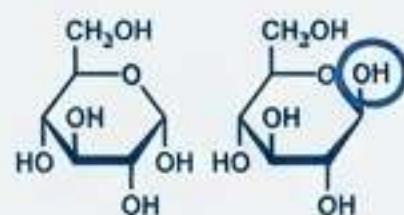
## 3.3. Isomérie : Définitions Fondamentales



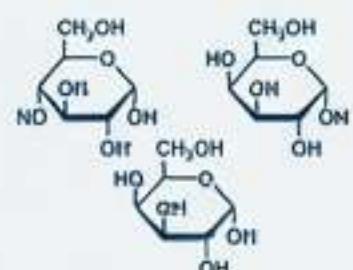
(Q1, Q8) **Carbone asymétrique (C\*)** : Atome de carbone portant **quatre substituants différents**. Il crée un centre de chiralité.



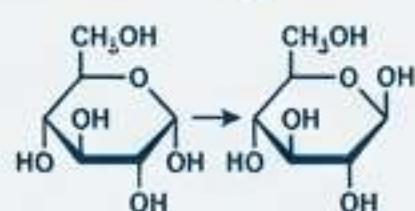
(Q23) **Énantiomères** : Deux structures identiques où l'une est **l'image non superposable de l'autre dans un miroir** (ex: D-glucose et L-glucose).



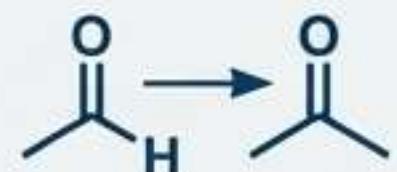
(Q22) **Épimères** : Deux structures identiques qui ne diffèrent que par la position **d'un seul groupement OH** sur un même carbone (ex: D-glucose et D-mannose en C2).



**Diastéréoisomères** : Isomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères (ex: D-glucose et D-galactose).



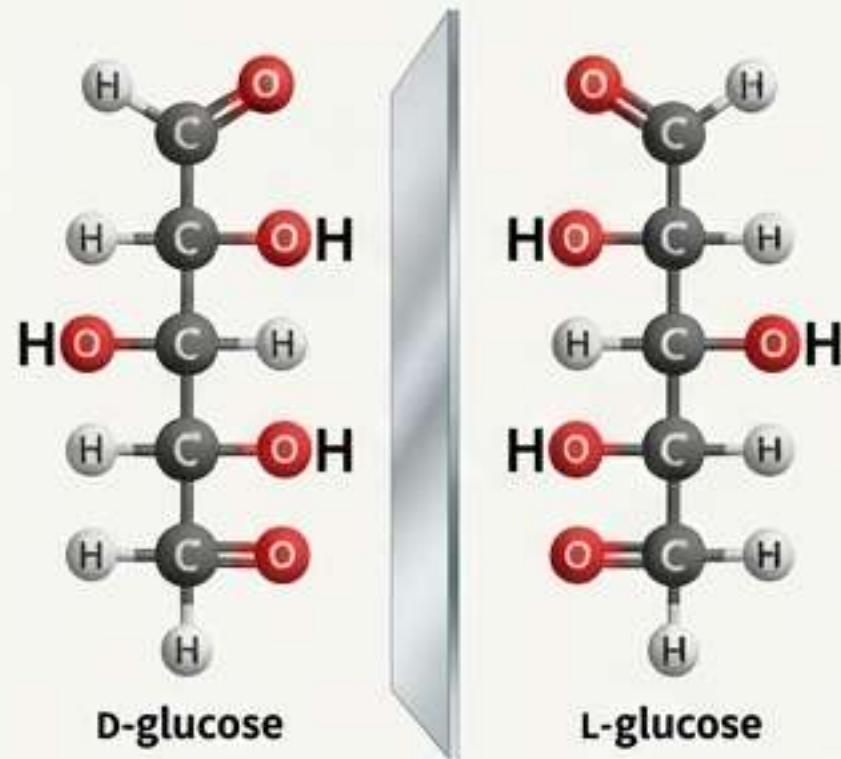
**Anomères** : Deux structures cycliques identiques qui ne diffèrent que par la position du **OH anomérique** (ex:  $\alpha$ -D-glucose et  $\beta$ -D-glucose).



(Q18) **Isomères de constitution (ou de fonction)** : Molécules ayant la même formule brute mais des enchaînements d'atomes différents (ex: D-glucose (aldose) et D-fructose (cétose)).

# L'Isomérie en Pratique

## Énantiomères (D/L)



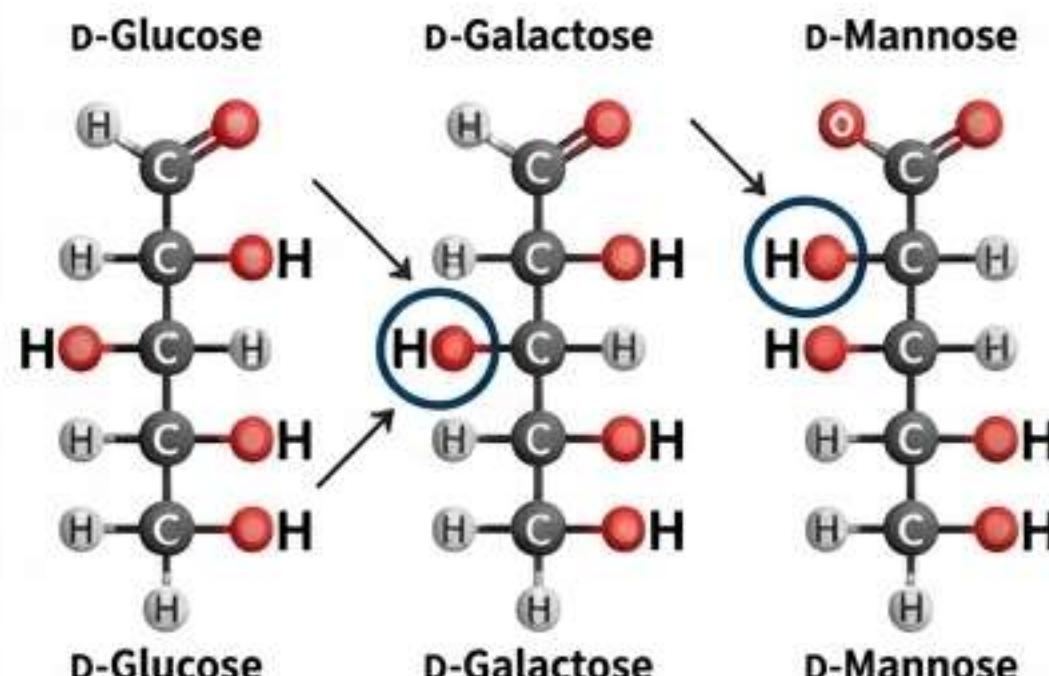
(Q23) D-Glucose vs L-Glucose

Image miroir non superposable.

(Q9) La plupart des sucres naturels appartiennent à la série D.

(Q27) Le L-glucose est très rare dans la nature.

## Épimères

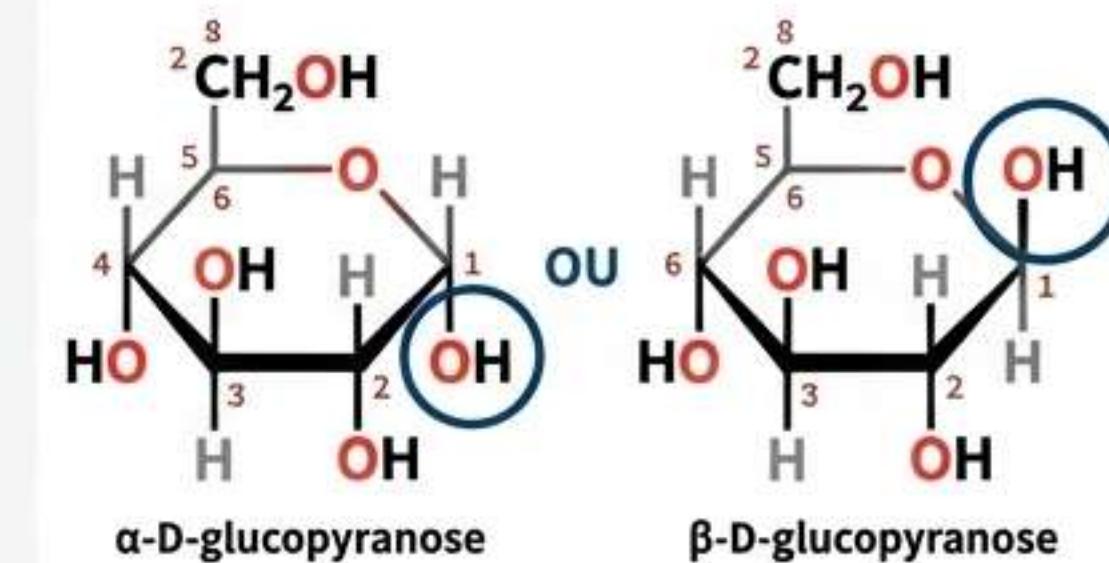


(Q22) D-Glucose et D-Mannose : Épimères en C2.

D-Glucose et D-Galactose : Épimères en C4.

Galactose et Mannose ne sont pas épimères.

## Anomères ( $\alpha/\beta$ )



$\alpha$ -D-glucopyranose vs  $\beta$ -D-glucopyranose

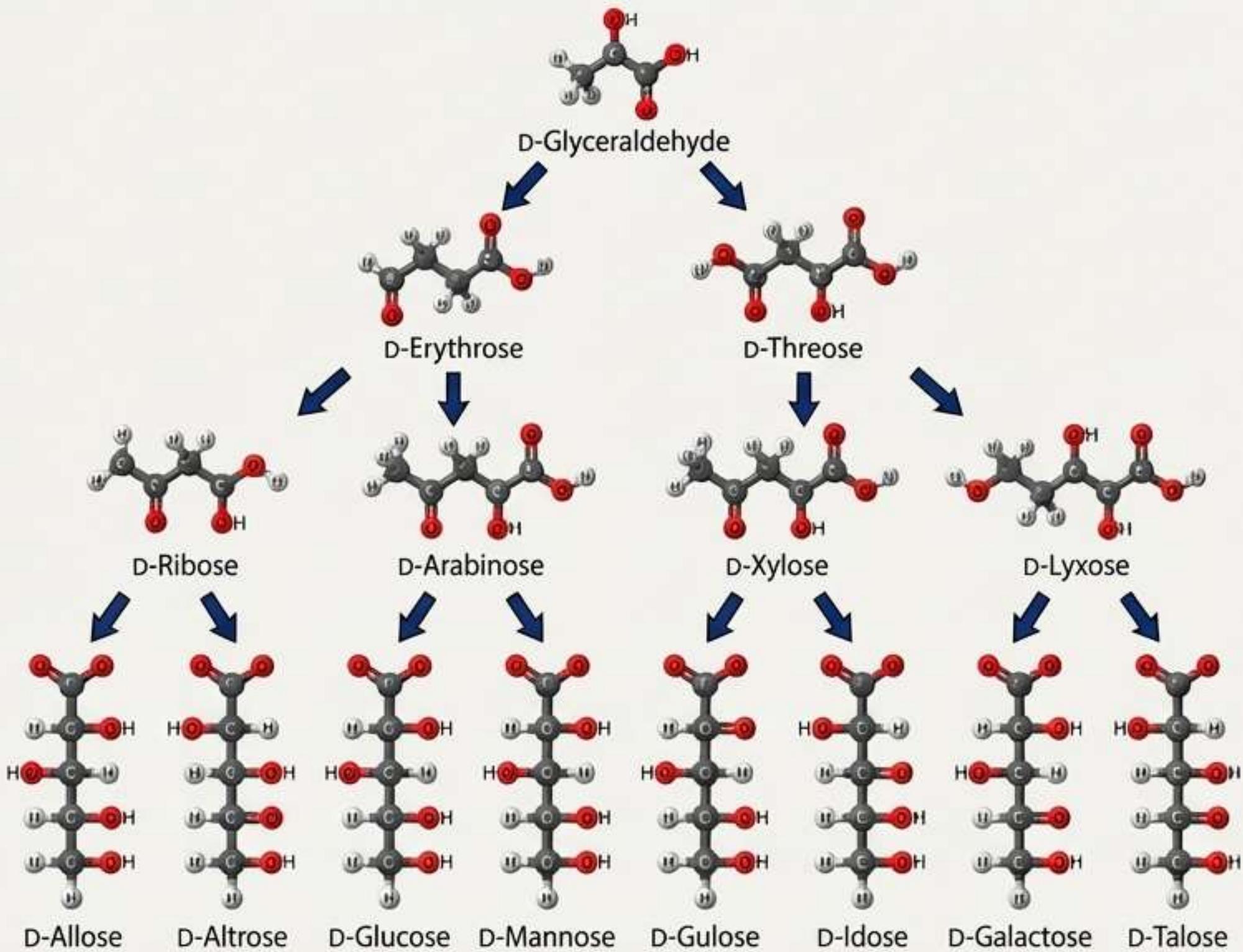
Différence de configuration au carbone anomérique (C1).

# Construire la Famille des Aldoses D

## 3.4. Arbre Généalogique des Monosaccharides (Aldoses)

- **Synthèse de Kiliani-Fischer :**  
Processus d'elongation de la chaîne carbonée.
- L'apparition d'un nouveau carbone asymétrique ( $C^*$ ) conduit à la formation de 2 nouveaux oses (épimères).
- (Q1, Q8) Le nombre de stéréoisomères possibles est  $N = 2^n$ , où 'n' est le nombre de carbones asymétriques.

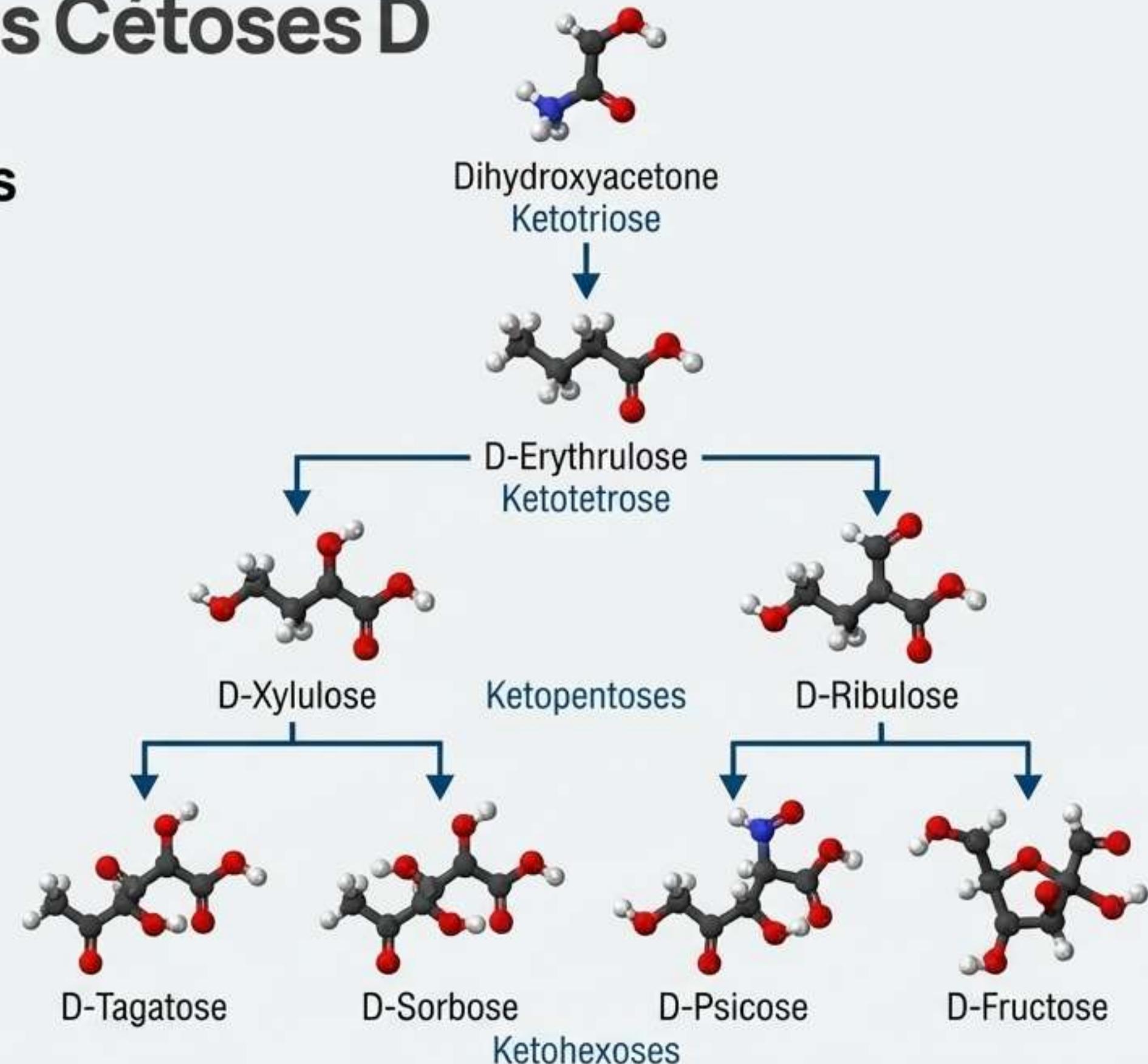
Synthèse de Kiliani-Fischer



# Construire la Famille des Cétooses D

## Arbre Généalogique des Cétooses

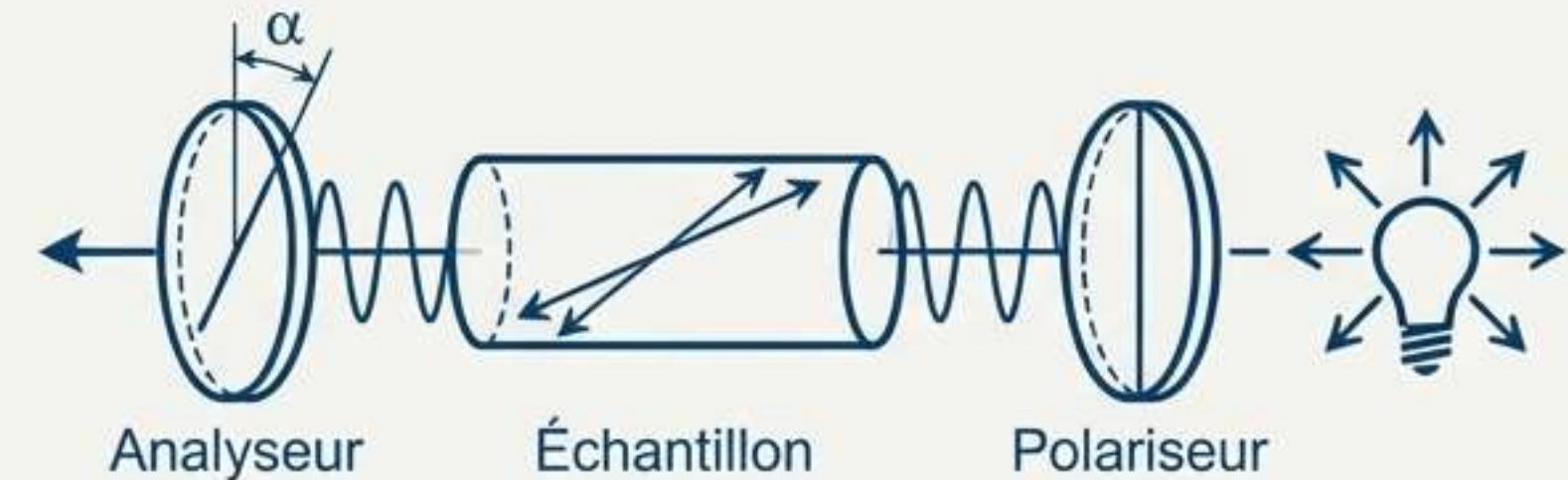
- Le processus est similaire à celui des aldoses, mais la famille est plus petite car les cétooses ont généralement un carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants.
- Le cétose le plus simple, la dihydroxyacétone, n'a pas de carbone asymétrique.
- Le D-Fructose est le cétohexose le plus important en biologie.



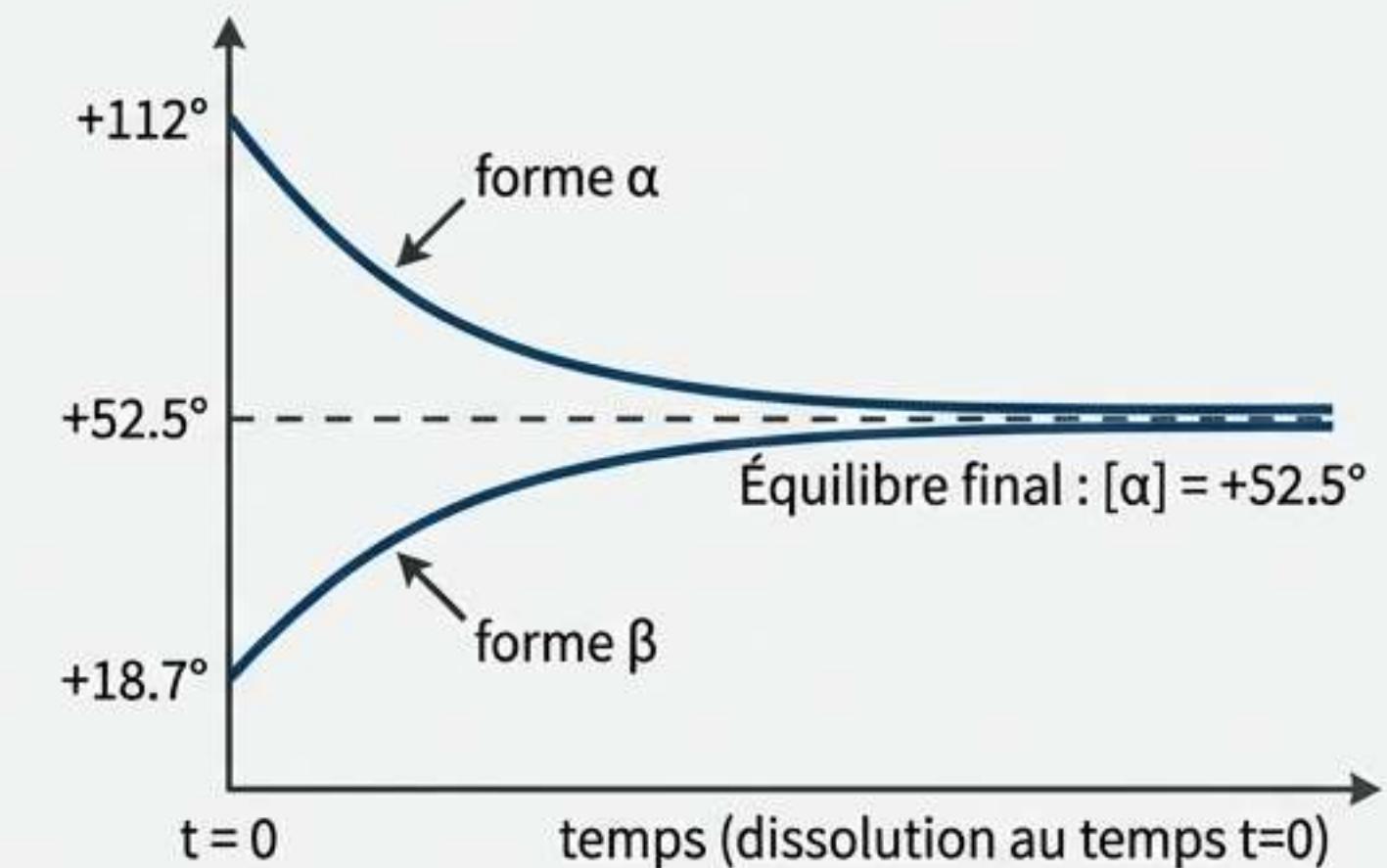
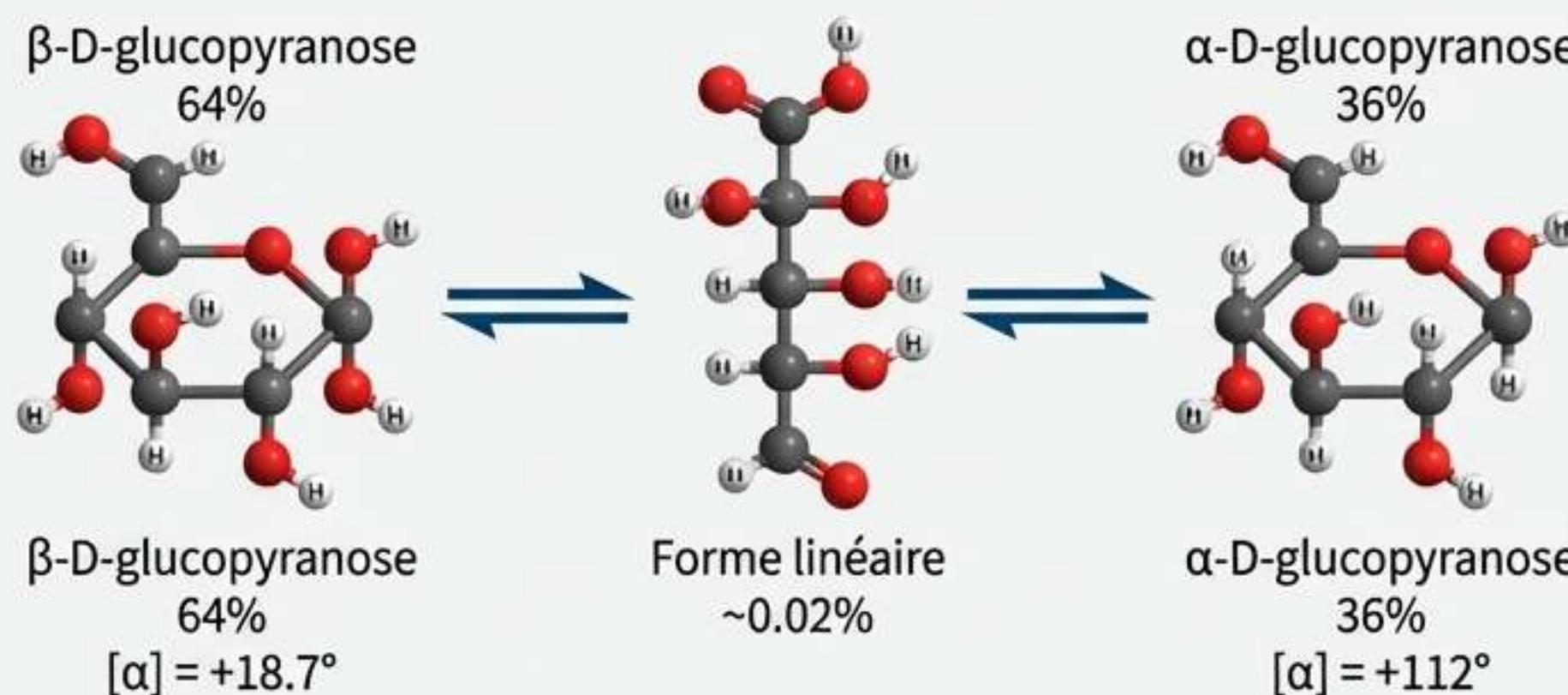
# Interaction avec la Lumière : L'Activité Optique

## 3.5. Propriétés Physiques

- **Solubilité** : Les monosaccharides sont très solubles dans l'eau, peu ou insolubles dans les solvants organiques.
- **Rotation Optique (Pouvoir Rotatoire)** :
  - (Q1, Q8) Une molécule possédant un ou plusieurs carbones asymétriques ( $C^*$ ) est **optiquement active** et fait tourner le plan de la lumière polarisée.
  - Rotation vers la droite : **dextrogyre** (+).
  - Rotation vers la gauche : **lévogyre** (-).
  - (Q9) ATTENTION : L'appartenance à la série D ou L (configuration structurelle) **n'a aucun lien** avec le sens de rotation de la lumière (+ ou -). Le D-Fructose est lévogyre.
  - **Formule** :  $[\alpha] = \alpha / (C \times L)$



# L'Équilibre Dynamique : La Mutarotation



## Mutarotation :

En solution, un équilibre s'établit entre la forme linéaire et les deux anomères cycliques ( $\alpha$  et  $\beta$ ).

Ce phénomène est appelé mutarotation, car il entraîne une variation progressive du pouvoir rotatoire de la solution jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre.

### ✓ Exemple du D-Glucose en solution :

- ✓ Forme  $\alpha$ -D-glucopyranose (36%) :  $[\alpha] = +112^\circ$
- ✓ Forme  $\beta$ -D-glucopyranose (64%) :  $[\alpha] = +18.7^\circ$
- ✓ Forme linéaire (~0.02%)
- ✓ Équilibre final :  $[\alpha] = +52.5^\circ$

# Chapitre 3 : Réactivité Chimique des Monosaccharides

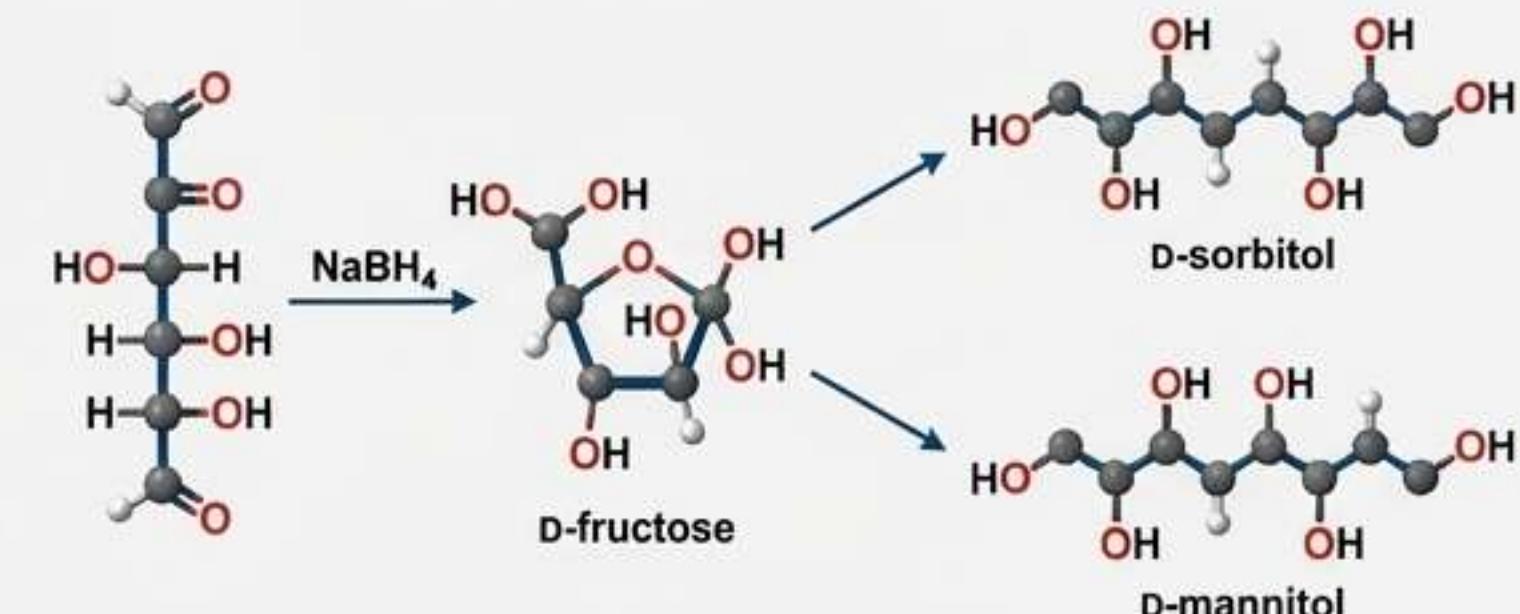
## 3.6. Propriétés Chimiques

### 1. Réduction (donne des polyols)

- La réduction de la fonction aldéhyde ou cétone donne des polyols (sucres-alcools).

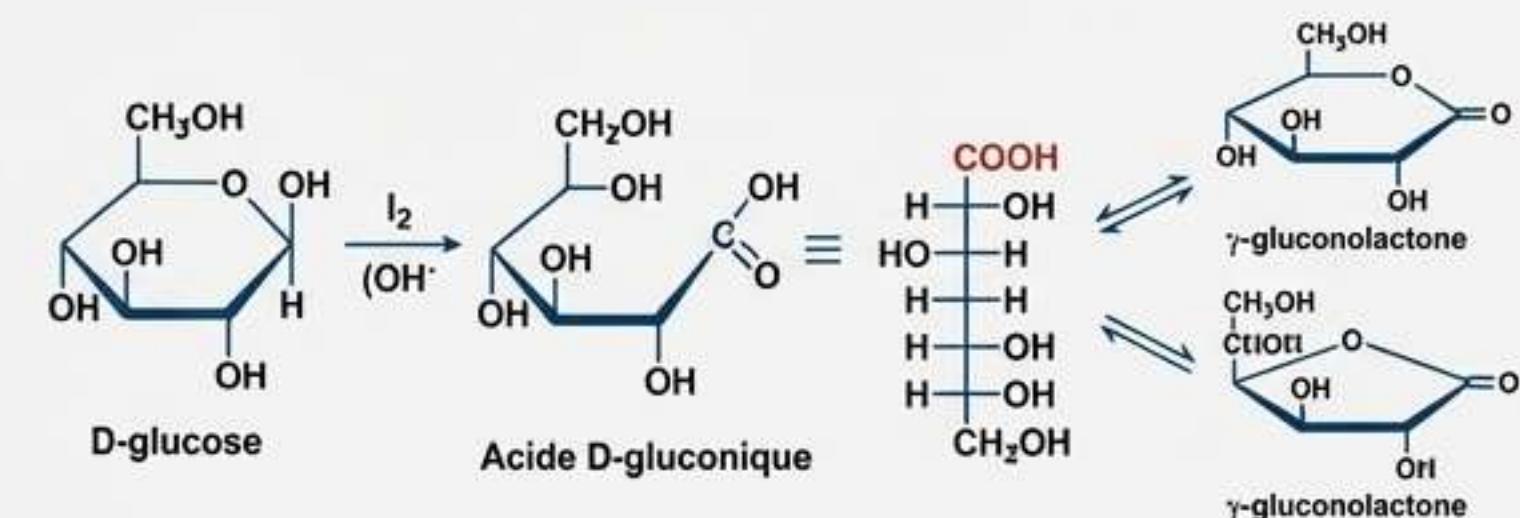
(Q4) Réduction du D-Glucose → D-Sorbitol (ou D-Glucitol)

- Réduction du D-Fructose → D-Sorbitol ET D-Mannitol



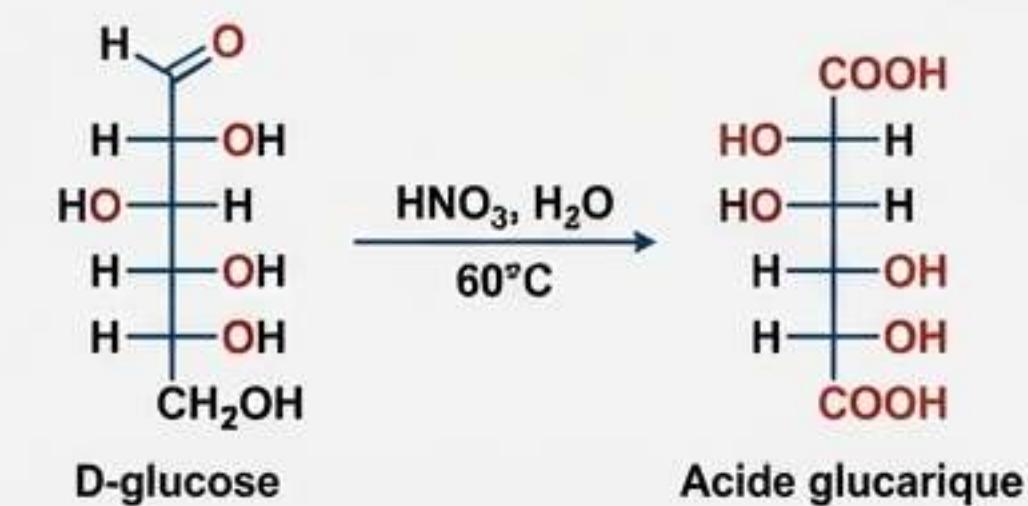
### 2. Oxydation Douce (donne des acides aldoniques)

- Oxyde uniquement la fonction aldéhyde en C1.
- Exemple : D-Glucose +  $\text{I}_2$  → Acide D-gluconique



### 3. Oxydation Forte (donne des acides aldariques)

- Oxyde la fonction aldéhyde (C1) ET la fonction alcool primaire (C6).
- Exemple : D-Glucose +  $\text{HNO}_3$  → Acide glucarique



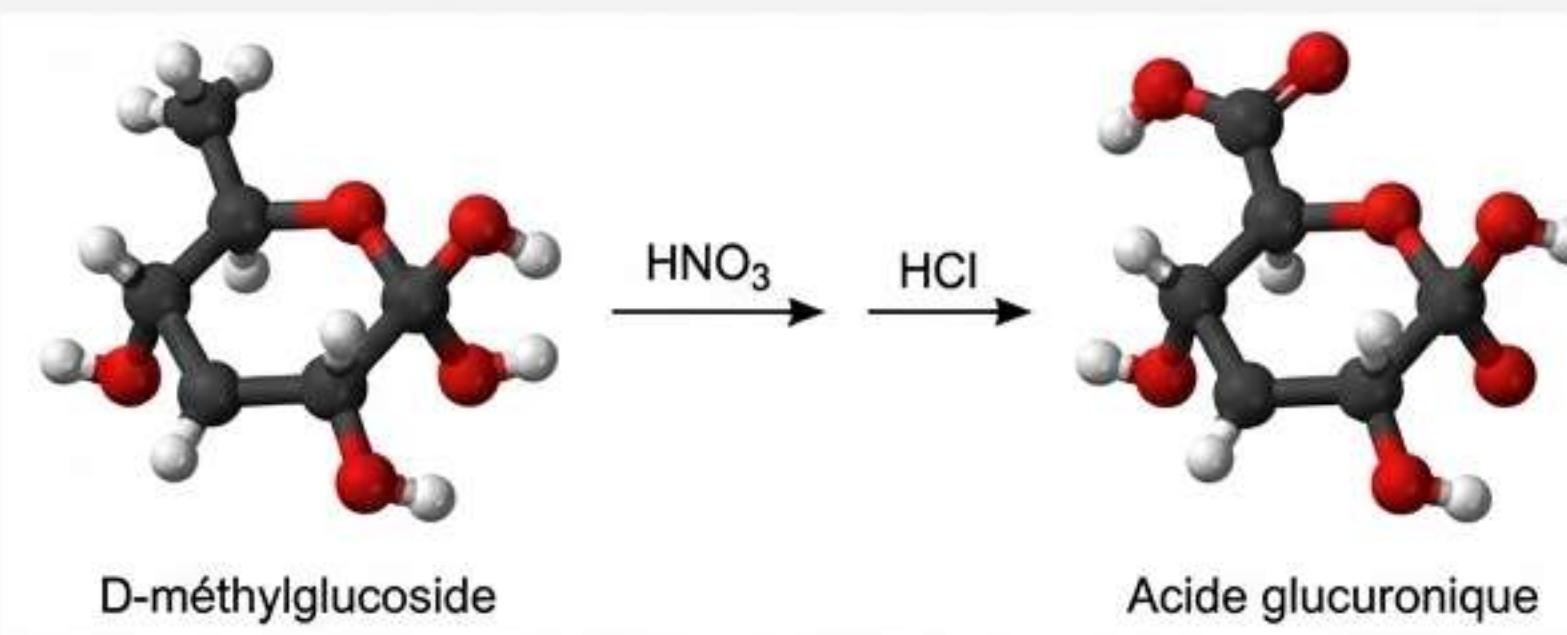
# Oxydations Spécifiques et Pouvoir Réducteur

## 4. Oxydation avec Protection du C1 (donne des acides uroniques)

Si la fonction aldéhyde en C1 est protégée (par ex. par méthylation), l'oxydation forte n'affecte que la fonction alcool primaire en C6.

(Q2) Après déprotection, on obtient un **acide uronique**.

Exemple : D-Glucose  $\rightarrow$  Acide D-glucuronique



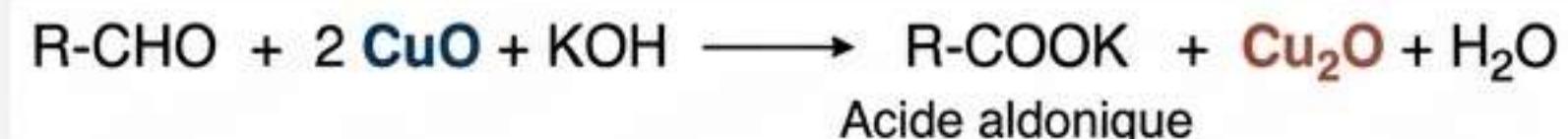
## 5. Oxydation par les Sels Métalliques (Pouvoir Réducteur)

(Q15, Q19) En milieu alcalin et à chaud, les glucides réducteurs (ceux avec une fonction **hémiacétalique libre**) réduisent l'**ion cuivre(II) (Cu<sup>2+</sup>, bleu)** en oxyde de cuivre(I) (**Cu<sub>2</sub>O, précipité rouge brique**).

Réaction de Fehling :



Cette propriété est la base de la distinction entre les sucres réducteurs et non réducteurs.

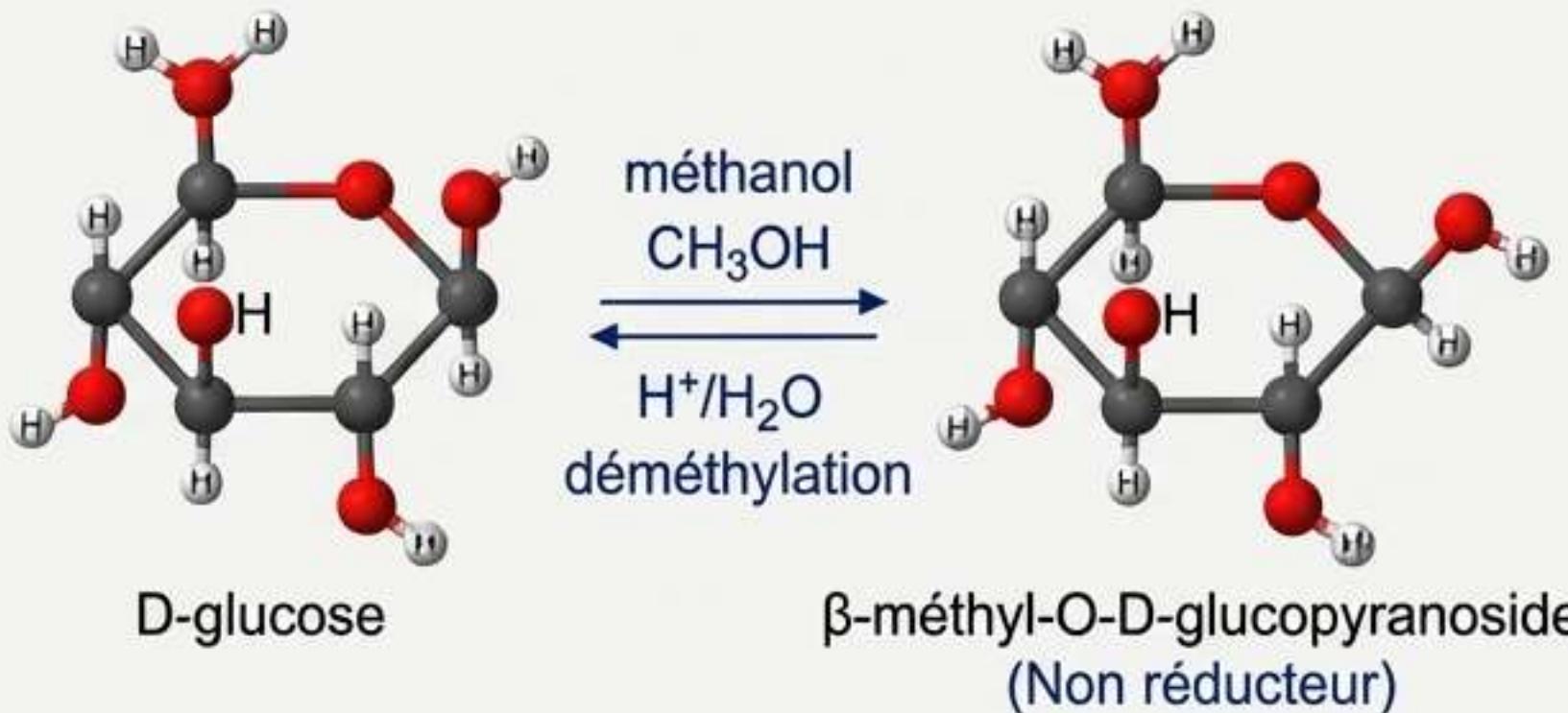


# Protéger les Fonctions OH : La Méthylation

## 6. Méthylation

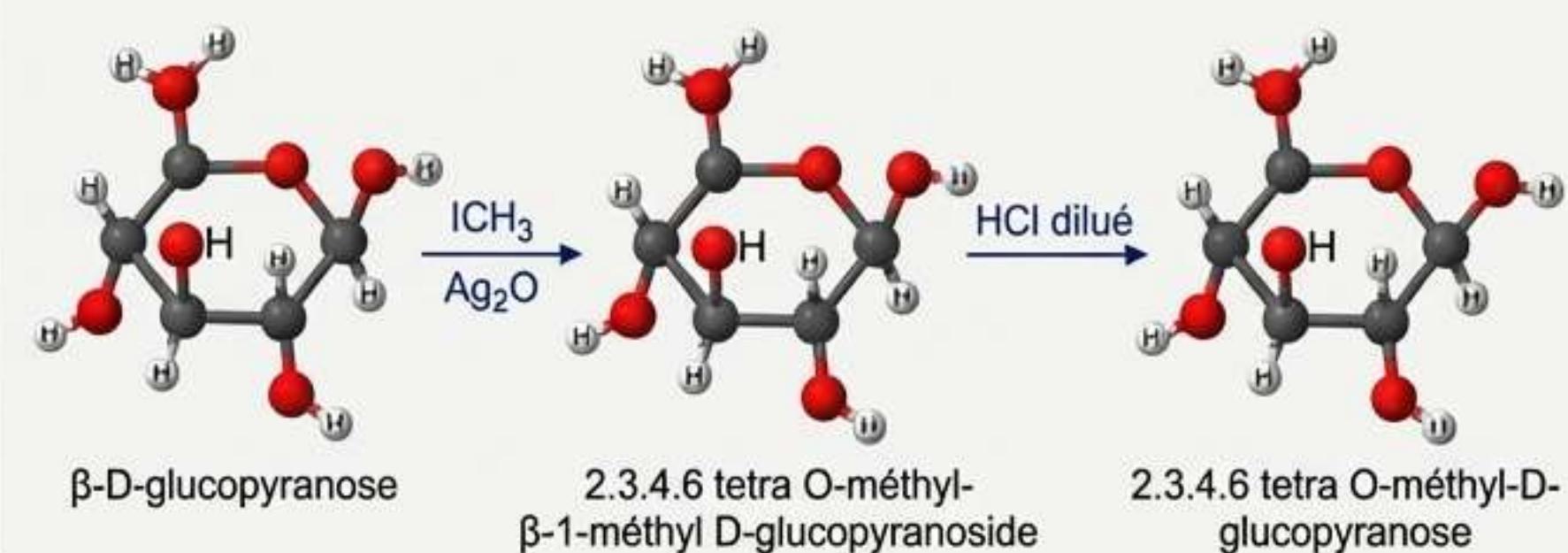
### a) Action du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) :

- Réagit spécifiquement avec le **OH hémiacétalique** (anomérique).
- Forme un **O-hétéroside** (ou glycoside).
- Le sucre devient **non réducteur** car sa fonction hémiacétalique est bloquée.



### b) Action de l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) :

- Réagit avec **TOUS** les groupements OH libres (alcools et hémiacétal).
- Permet une **méthylation complète**.
- (Q17) Après hydrolyse acide, cette technique est cruciale pour **déterminer la position des liaisons osidiques** dans les oligosides et polyosides en identifiant les OH qui n'ont pas été méthylés (car ils étaient engagés dans une liaison).



# Les Monosaccharides Modifiés et Leurs Rôles

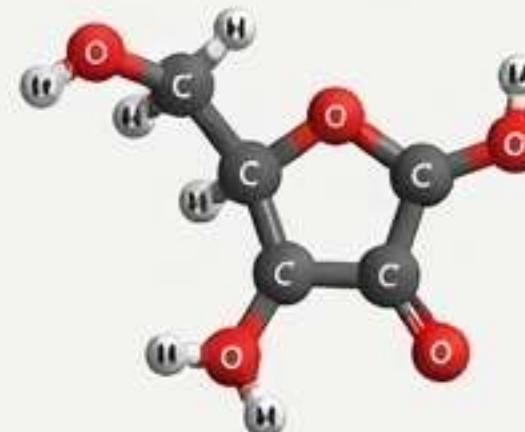
## 3.7. Principaux Dérivés de Monosaccharides



### Désoxysucres

Un groupe OH est remplacé par un H.

*Exemple :* 2-Désoxyribose (dans l'ADN).



### Oses Phosphorylés

Estérification d'un OH par l'acide phosphorique.

*Exemples :* Glucose-1-phosphate, Glucose-6-phosphate (intermédiaires clés du métabolisme énergétique).



### Sucres-Alcools (Polyols)

Réduction de la fonction carbonyle.

*Exemples :* Sorbitol, Mannitol.



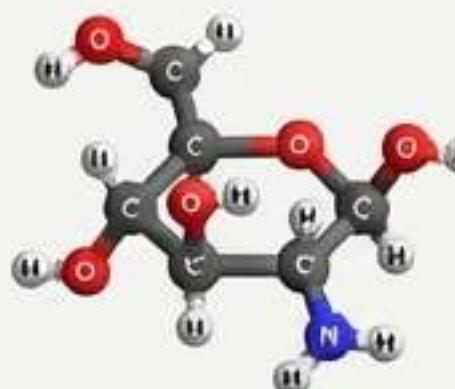
### Osamines (Sucres aminés)

(Q6) Un groupe OH est remplacé par un groupe amine ( $\text{NH}_2$ ).

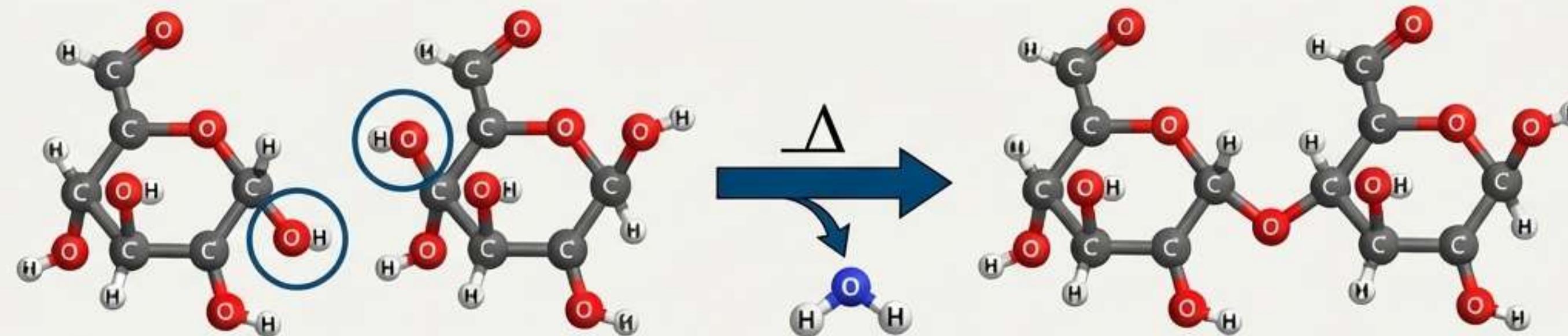
Existent souvent sous forme acétylée ( $\text{N}$ -acétyl).

Composants majeurs des glycoprotéines et glycosaminoglycanes.

*Exemples :* D-glucosamine, N-acétyl-D-glucosamine.



# Chapitre 4 : L'Assemblage des Briques - Les Glycosides



## 4. Glycosides : Définition

Polymères d'oses associés soit à d'autres oses (**Holosides**), soit à des molécules non glucidiques (**Hétérosides**).

### La Liaison Osidique (Glycosidique) :

(Q24) C'est une liaison de type **acétal** qui se forme par condensation entre :

- Le groupement **OH hémiacétalique** (anomérique) d'un ose.
- ET un groupement **OH alcoolique** d'un autre ose (ou d'un aglycone).

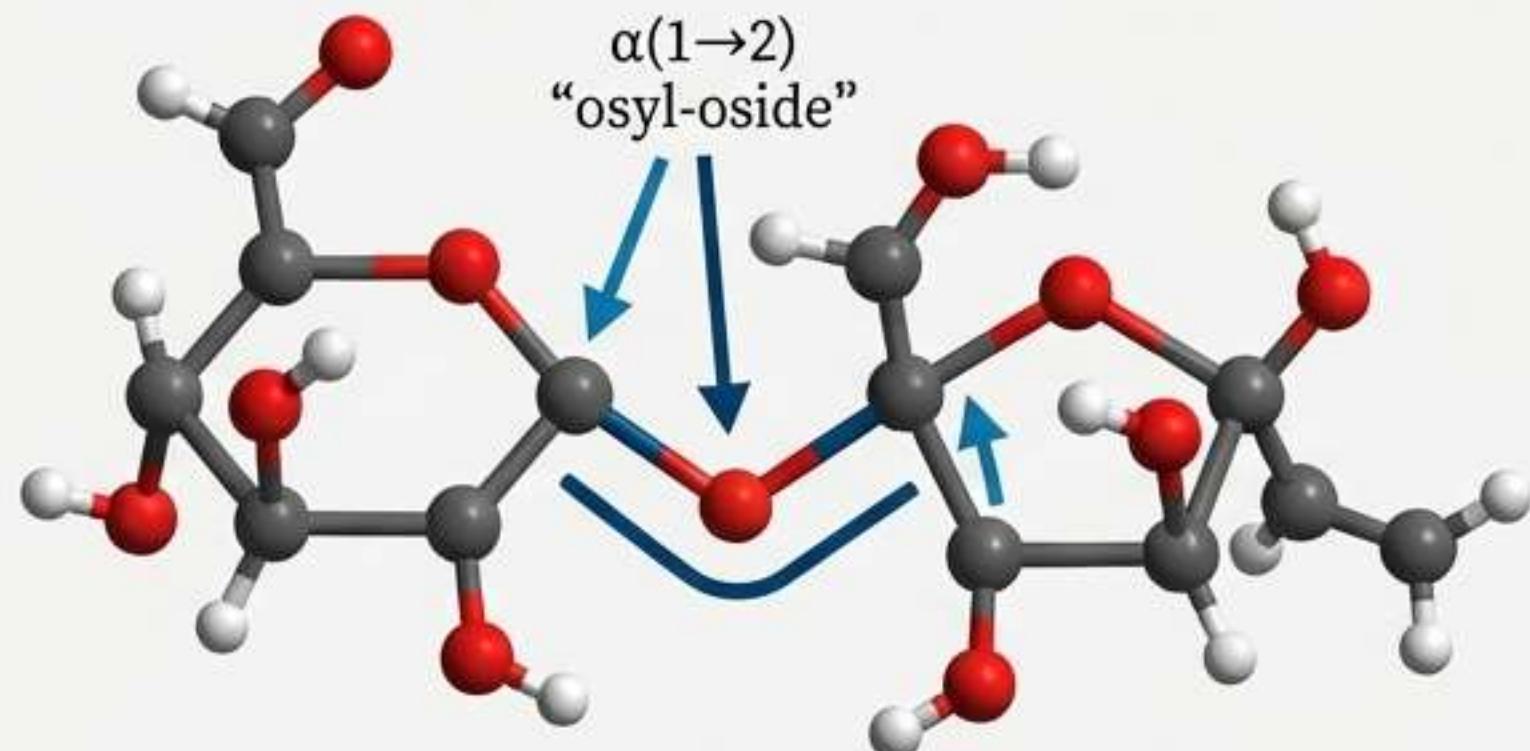
Cette réaction libère une molécule d'eau.

### (Q12, Q19) Nomenclature et Pouvoir Réducteur :

- Liaison osyl-ose : Le OH anomérique d'un seul ose est engagé. L'oligoside résultant possède encore un OH anomérique libre et est donc **réducteur**.
- Liaison osyl-oside : Les OH anomériques des deux oses sont engagés. L'oligoside résultant n'a plus de OH anomérique libre et est donc **non réducteur**.

# Les Chaînes Courtes : Les Oligoholosides (2 à 10 oses)

## Saccharose (Sucre de table)

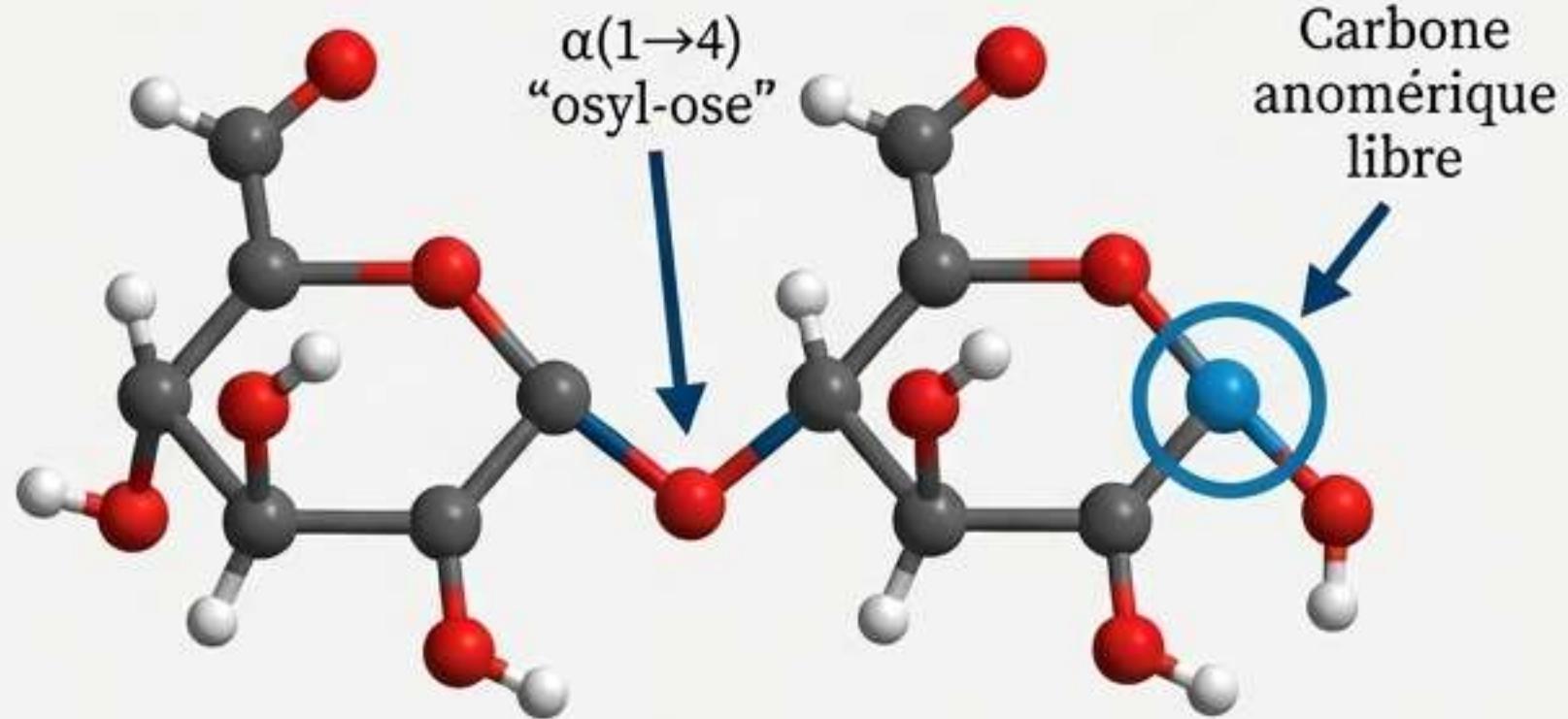


Composition : Glucose + Fructose

Liaison :  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-Fructofuranoside

Il est non réducteur car les carbones anomériques des deux oses (C1 du Glc et C2 du Fru) sont engagés dans la liaison.

## Maltose (Sucre de malt)



Composition : Glucose + Glucose

Liaison :  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glucopyranose

(Q29) Produit intermédiaire de la digestion de l'amidon.

Il est réducteur car le carbone anomérique du second glucose est libre.