



# Chimie des Biomolécules

PACES UE1

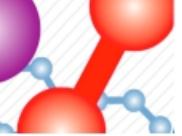
Pr. Nicolas Willand





## Chapitre 2: les Glucides

---



# Chapitre 2: les glucides

## Les glucides

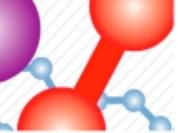
**Partie 2.1 : Définitions et généralités**

Partie 2.2 : Les monosaccharides

Partie 2.3 : Les propriétés physico-chimiques des oses

Partie 2.4 : Structure des oses





# Partie 2.1 : Définitions et généralités

## Partie 2.1.1 : Définition IUPAC

L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) définit les **glucides** comme:

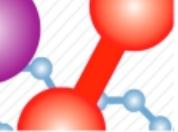
1. une classe de composés organiques contenant un **groupe carbonyle C=O** (fonctions aldéhyde ou cétone) et **au moins deux groupes hydroxyles (-OH)**.
2. Sont incluses dans cette classe les substances issues des monosaccharides :
  - a) par réduction du groupe carbonyle
  - b) par oxydation d'**au moins un** groupe fonctionnel à l'extrémité de la chaîne en acide carboxylique
  - c) par remplacement d'un ou plusieurs groupes hydroxyle par un atome d'hydrogène, un groupe amino, un groupe thiol ou par tout atome similaire.



Synonymes:

Les **Oses**, les **sucres** ou les **hydrates de carbone**



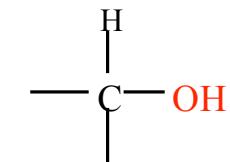


# Partie 2.1 : Définitions et généralités

## Partie 2.1.2 : Définition structurale

Présence simultanée :

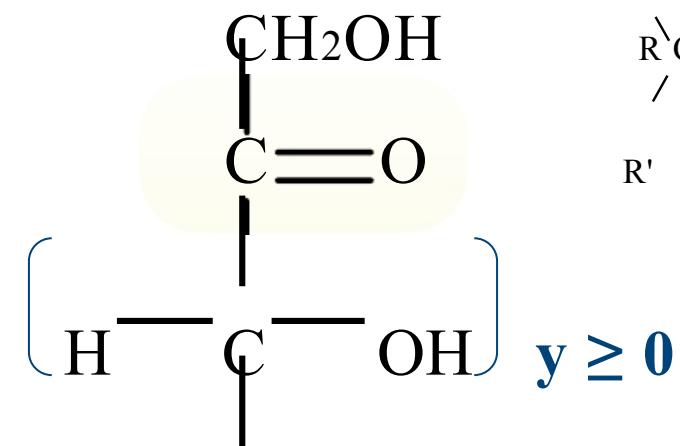
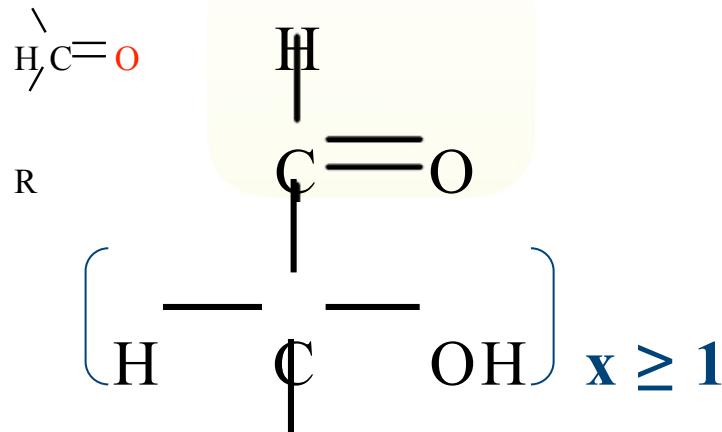
- de plusieurs fonctions alcool ( primaire ou secondaire)
- d'un groupe carbonyle C=O



– Fonction aldéhyde

ou

fonction cétone

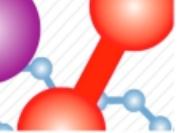


Aldoses

CH<sub>2</sub>OH

Cétoses



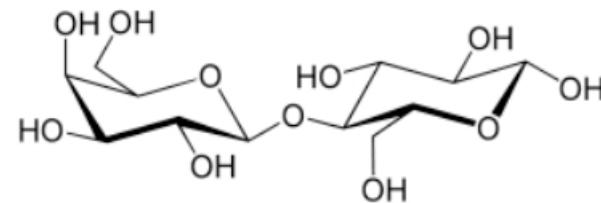
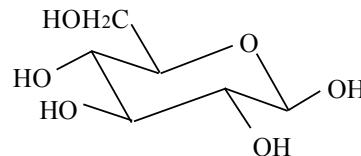


# Partie 2.1 : Définitions et généralités

## Partie 2.1.3 : Les différents types d'oses

### Structures simples :

- Monosaccharides
- Osidés :

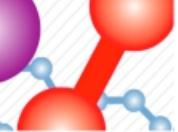


- Disaccharides (2 oses)
- Oligosaccharides (2-10 oses)
- Polysaccharides (>10 oses)
  - cellulose : molécule de structure
  - amidon et glycogène : substances de réserve et de stockage chimique de l'énergie

### Structures complexes :

- Hétérosides : oside et aglycone (= gpt non glucidique)
- ARN et ADN
- Médicaments à fraction osidique





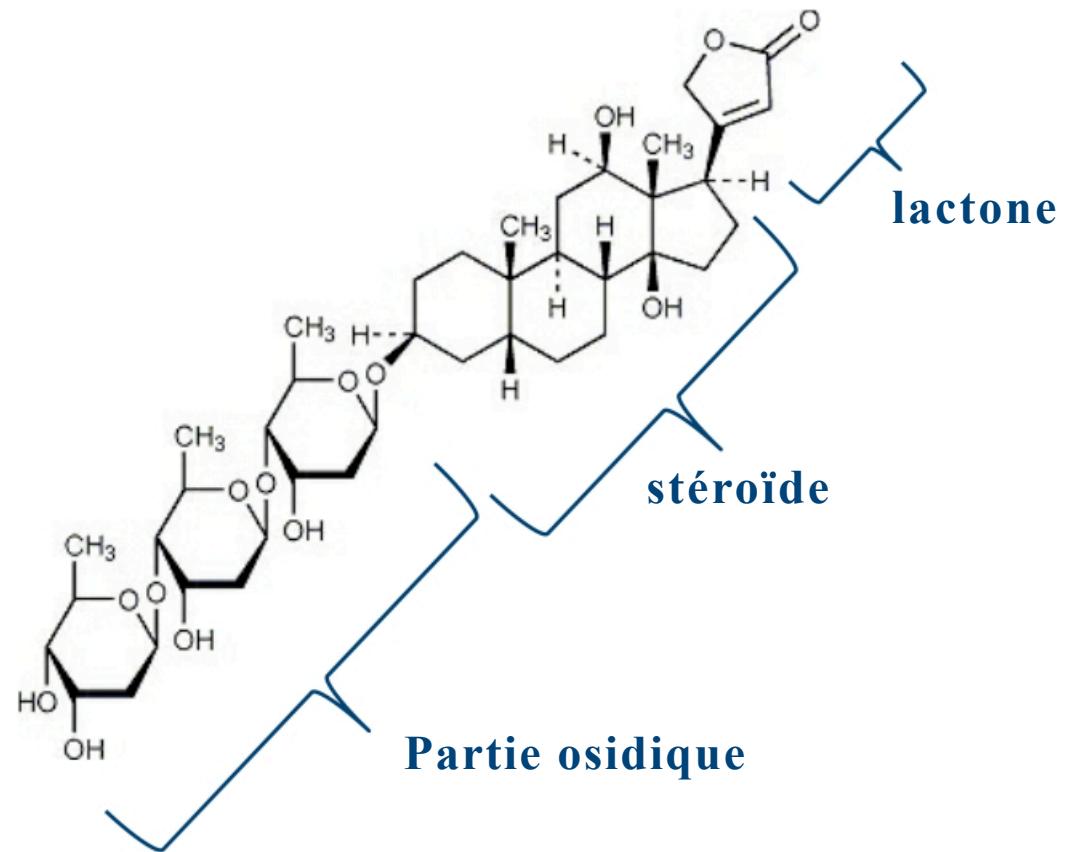
# Partie 2.1 : Définitions et généralités

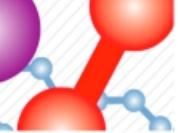
## Partie 2.1.3 : Les différents types d'oses, exemples d'hétérosides

Digoxine : hétéroside cardiotonique digitalique

Utilisée dans le traitement de l'insuffisance cardiaque et de la fibrillation auriculaire

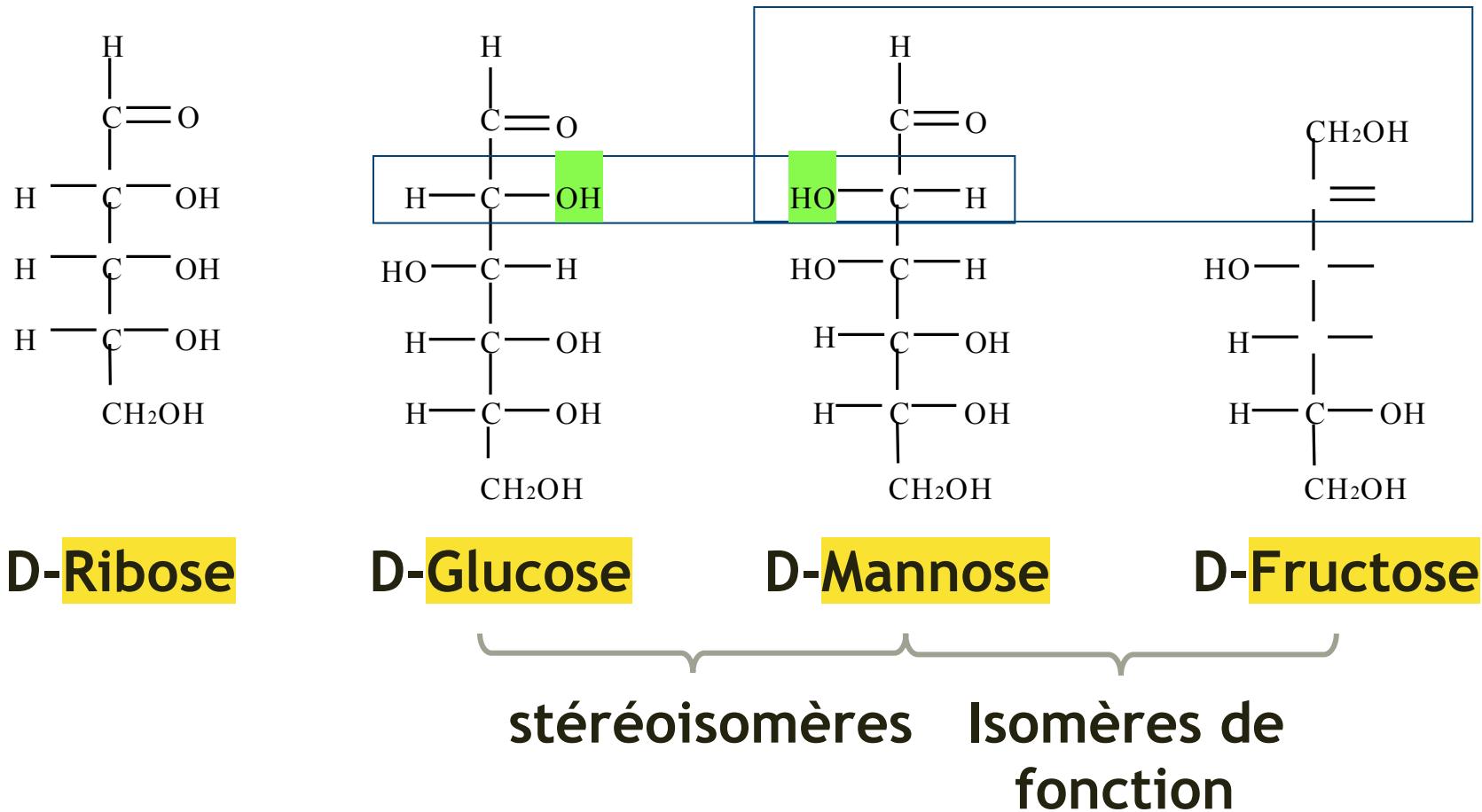
digitale laineuse





# Partie 2.1 : Définitions et généralités

## Partie 2.1.3 : Les différents types d'oses, oses fondamentaux

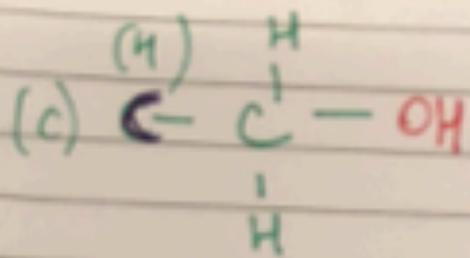


Après les carbonates, la forme la plus abondante du carbone sur la terre est le glucose, que l'on trouve dans la cellulose (ossature des cellules et des végétaux) et dans l'amidon.

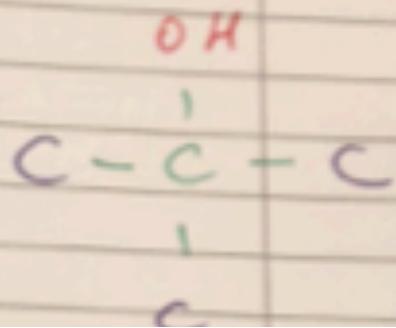
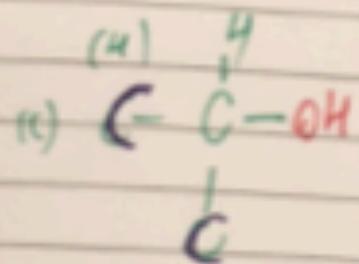


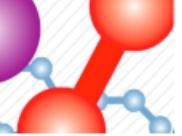
P<sup>-</sup>  $\lambda_0 - m$

Alcool primarie:



Alcool II<sup>e</sup>:





# Partie 2: Les Glucides

## Les glucides

Partie 2.1 : Définitions et généralités

**Partie 2.2 : Les monosaccharides**

Partie 2.3 : Les propriétés physico-chimiques des oses

Partie 2.4 : Structure des oses





# Partie 2.2 : Les monosaccharides

## Partie 2.2.1 : Description

$$C_n(H_2O)_n \text{ ou } (CH_2O)_n$$

**n=3: trioses**

**Aldotriose**

**Cétotriose 1,3-dihydroxypropanone**

**Glycéraldéhyde**

**n=4: tétroses**

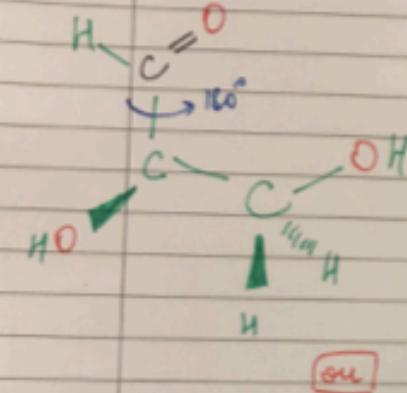
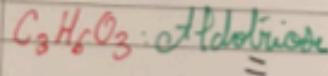
**n=5: pentoses**

**n=6: hexoses**

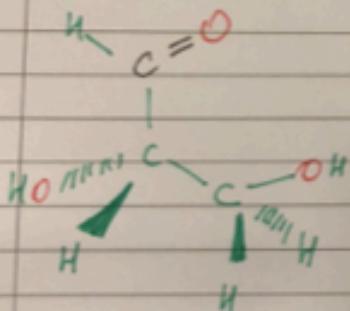
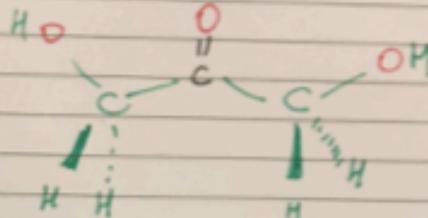
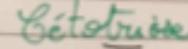


pbo

### Lactones

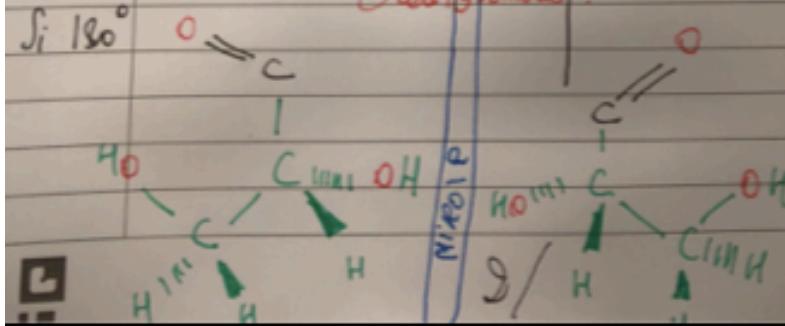


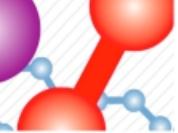
### Bêta-hydroxy



Si  $180^\circ$

Stéragénomères





# Partie 2.2 : Les monosaccharides

## Partie 2.2.2 : Les trioses

$(\text{CH}_2\text{O})_3$

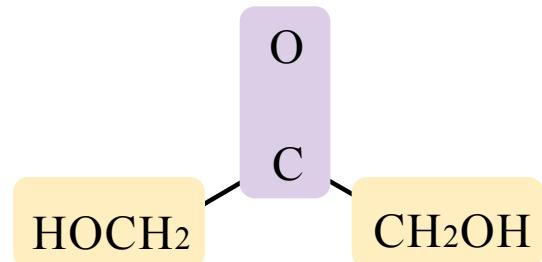
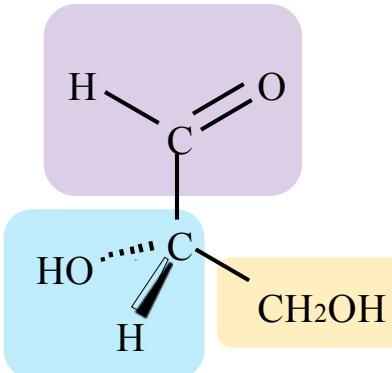
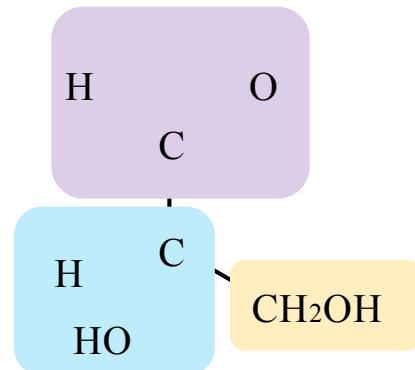
n=3: trioses

Aldotriose

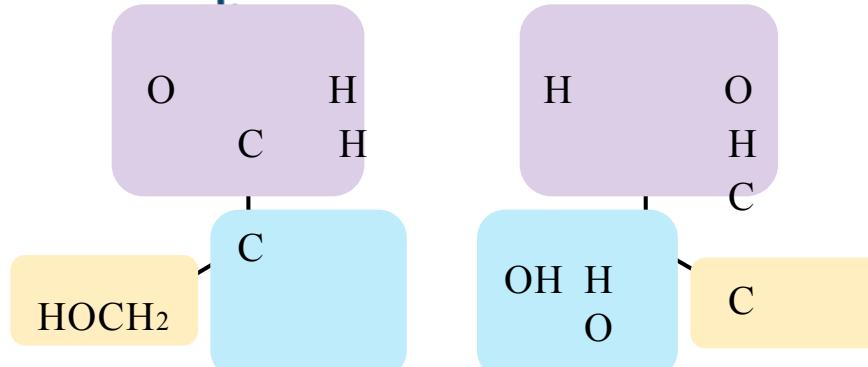
Glycéraldéhyde

Cétotriose

1,3-dihydroxypropanone



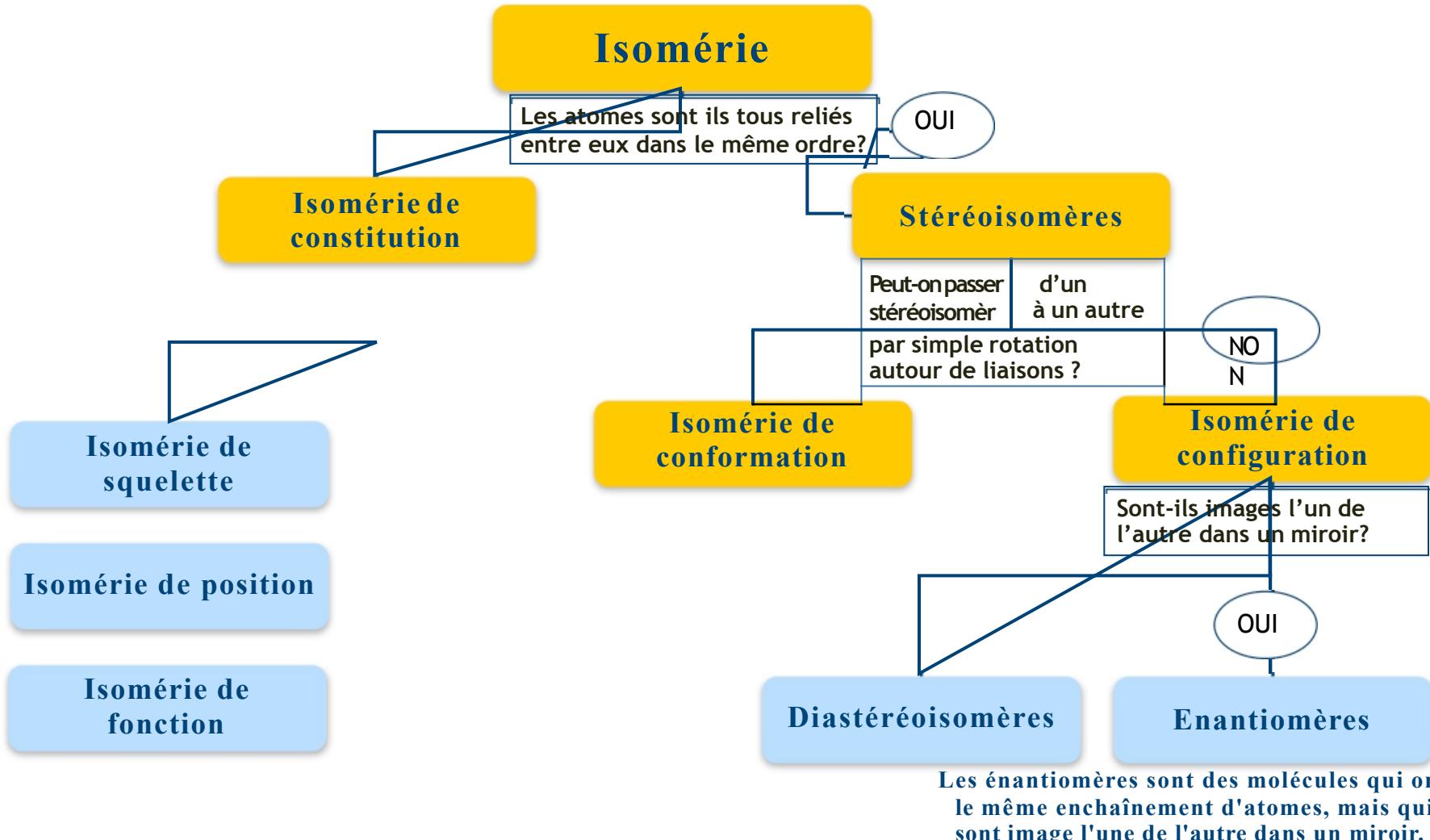
180° 2 stéréoisomères





# Partie 2.2 : Les monosaccharides

## Partie 2.2.2 : Les trioses

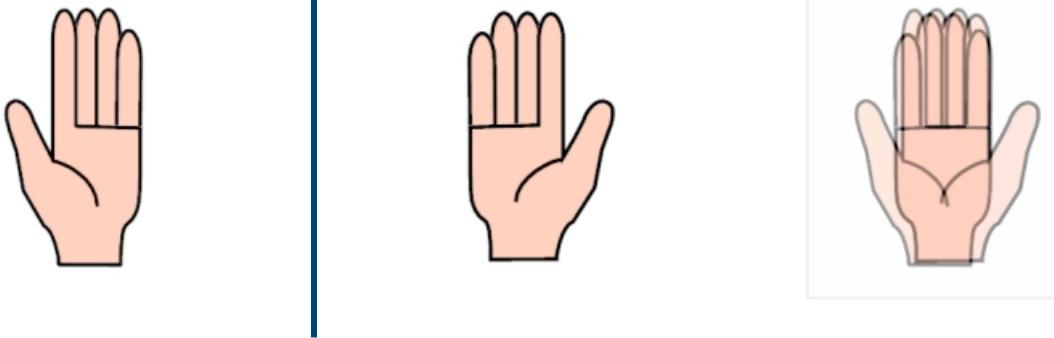




## Partie 2.2 : Les monosaccharides

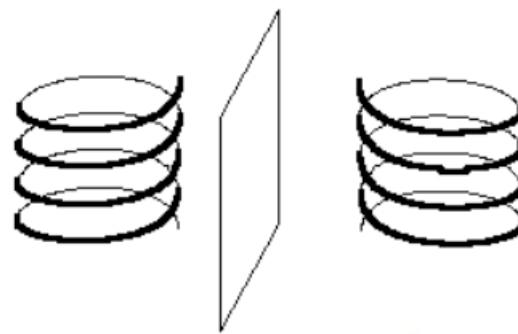
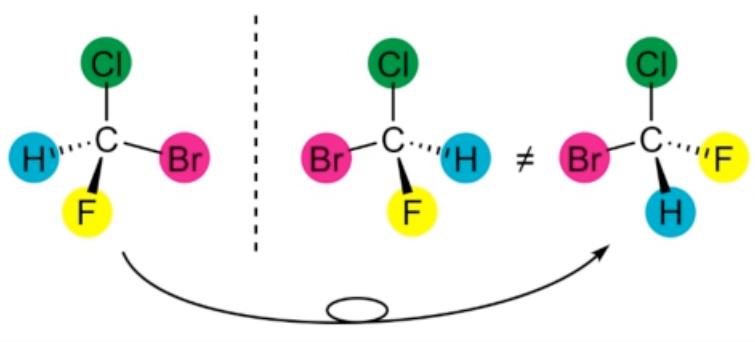
### Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

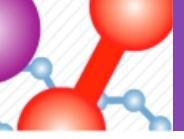
#### La notion de chiralité



Provient du grec cheir ( $\chi\epsilon\iota\pi$ ) = la main

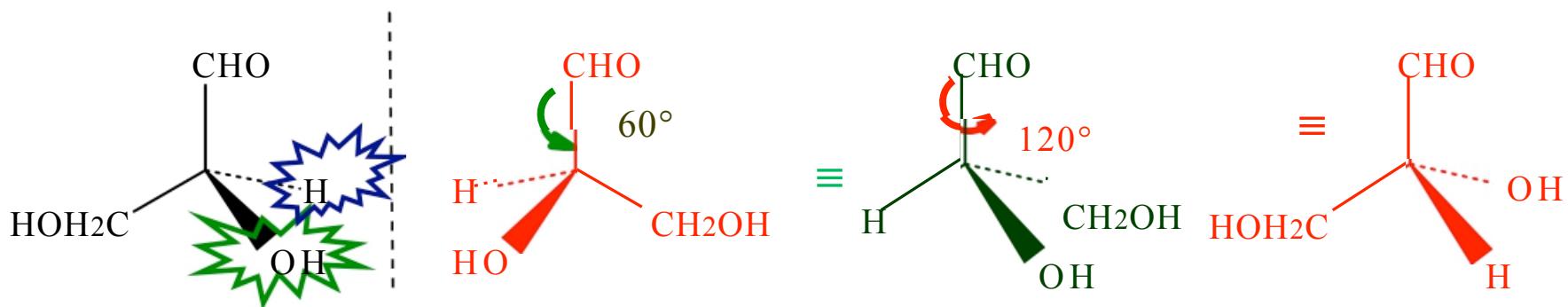
Un objet chiral, en particulier une entité moléculaire chirale, est par définition non superposable à son image dans un miroir plan.





## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde



2 molécules non superposables :  
couple d'énantiomères  
Ou 2 composés **énantiomorphes**

le mélange équimolaire d'un couple d'énantiomères 50/50 est dit "racémique"



## Partie 2.2 : Les monosaccharides

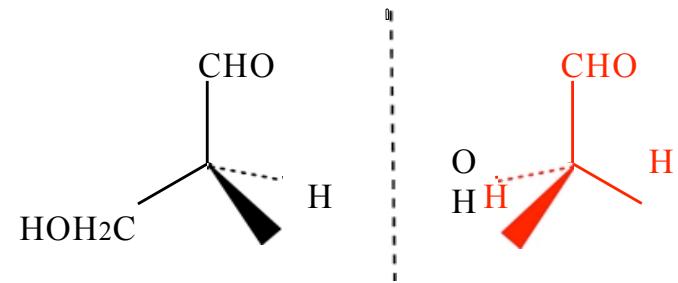
### Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

Enantiomères :

Même formule brute

Même connectivité

Distances interatomiques toutes identiques 2 à 2



Toutes les propriétés physiques et chimiques sont identiques :

F°, Eb°, densité, indice de réfraction, solubilité, réactivité chimique...

Sauf :

Interaction avec la lumière polarisée et, d'une manière générale,  
lors de la confrontation à un autre phénomène **chiral** :

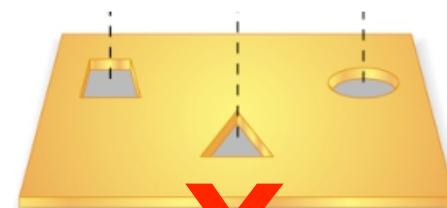
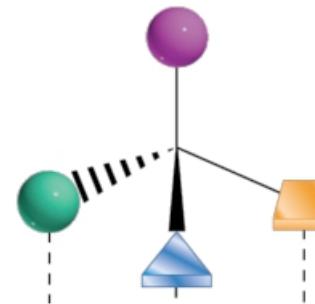
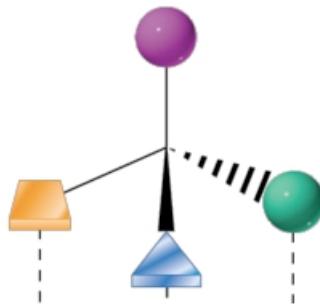


- interaction avec des récepteurs biologiques (goût...)
- solubilité dans un solvant chiral...
- réaction avec une autre molécule chirale



## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

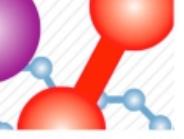


Cible biologique chirale

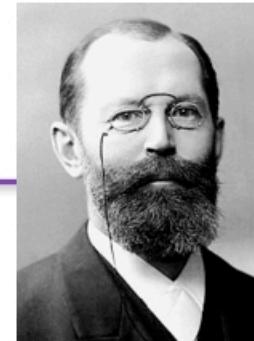
Pas d'effet biologique

Effet biologique



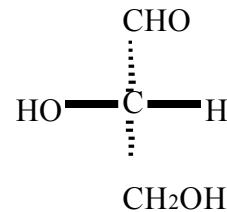
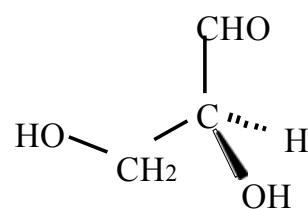


# Partie 2.2 : Les monosaccharides

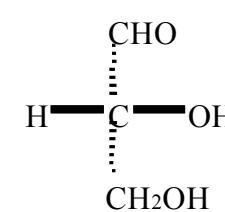
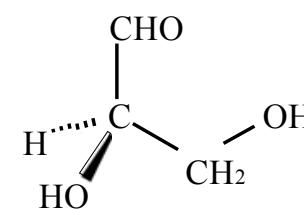
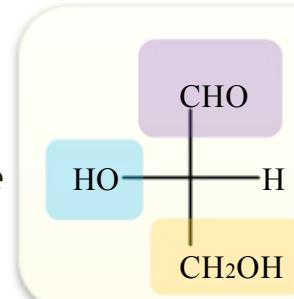


## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

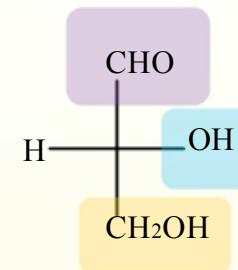
**Emil Fischer** (1852 - 1919) est un chimiste allemand, lauréat du prix Nobel de chimie de 1902 « en reconnaissance des services extraordinaires qu'il a rendus par ses travaux sur la synthèse des hydrates de carbone »



(L)-glycéraldéhyde  
(L)-(-)-glycéraldéhyde



(D)-glycéraldéhyde  
(D)-(+)-glycéraldéhyde

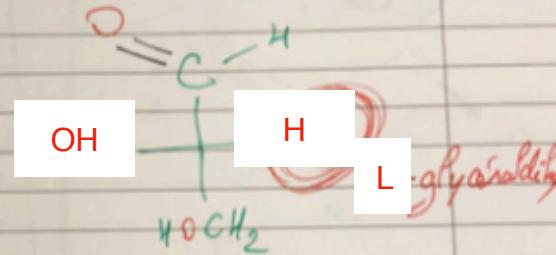
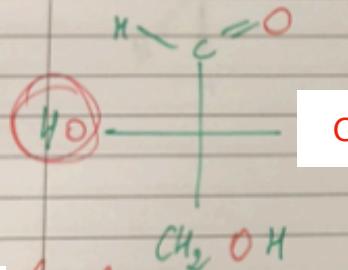
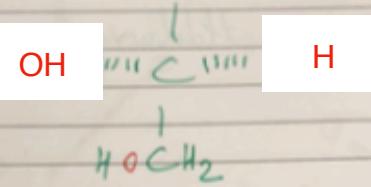
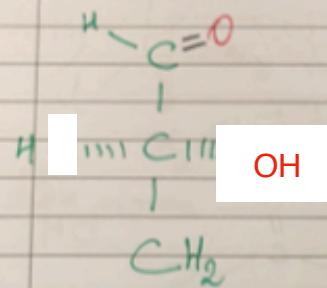
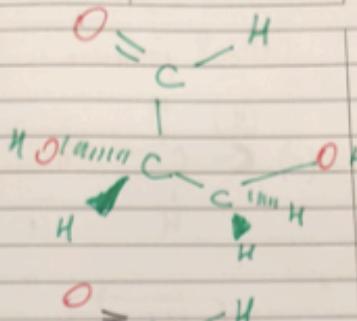
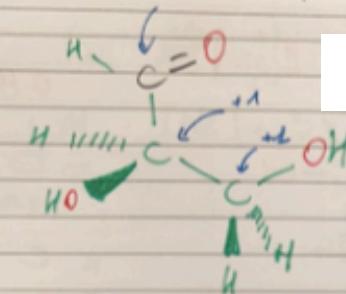


Il n'y a aucun rapport entre sens du pouvoir rotatoire (+) ou (-) et (D) et (L)

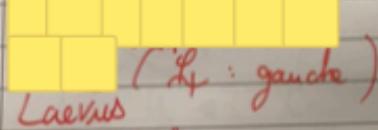


$\text{D} = \text{oxydator}$

p17



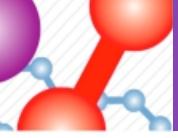
D-glyceraldehyde



L-α-glyceraldehyde

dextrinum

Dexter (L: dexter)

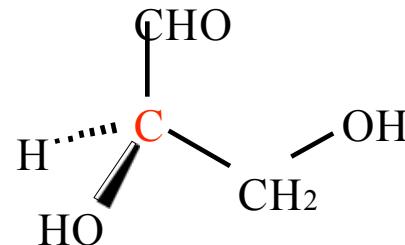


## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

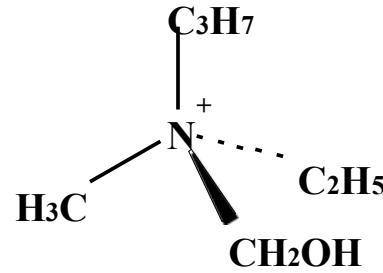
Définition d'un centre chiral: **TETRAEDRIQUE**

le carbone chiral: un atome de carbone  $sp^3$  portant 4 substituants différents

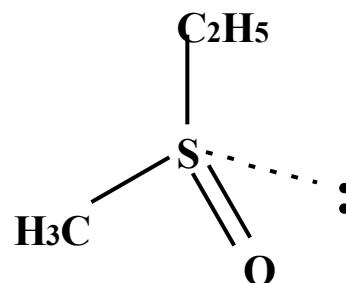


Autres atomes chiraux: N, S, : ammonium, sulfoxyde, sulfonium

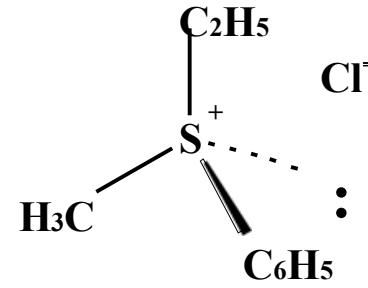
Un atome de géométrie tétraédrique



Ammonium quaternaire



Sulfoxyde



Sulfonium

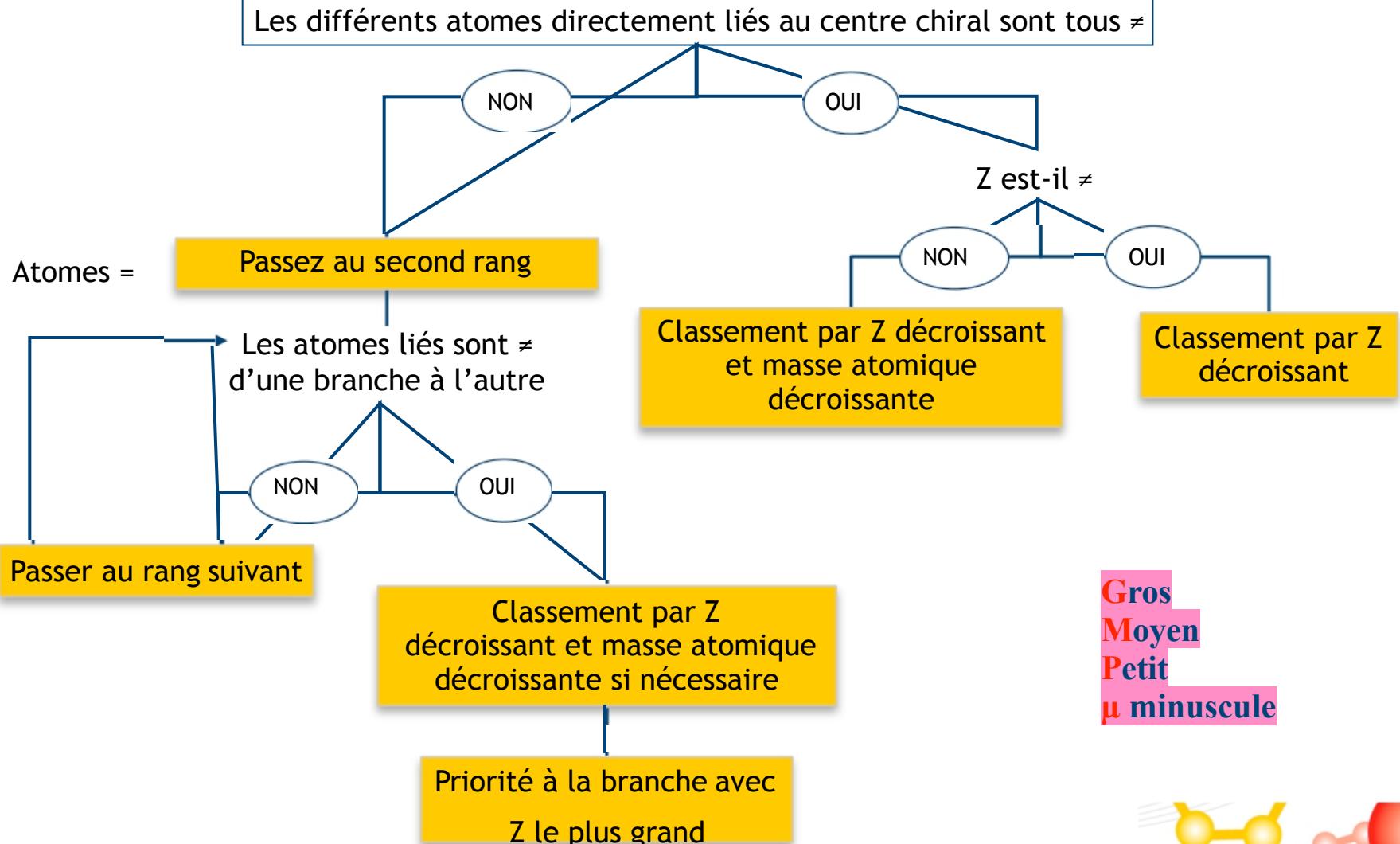


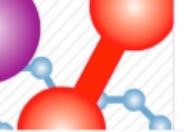
# Partie 2.2 : Les monosaccharides



## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

### Règles séquentielles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog





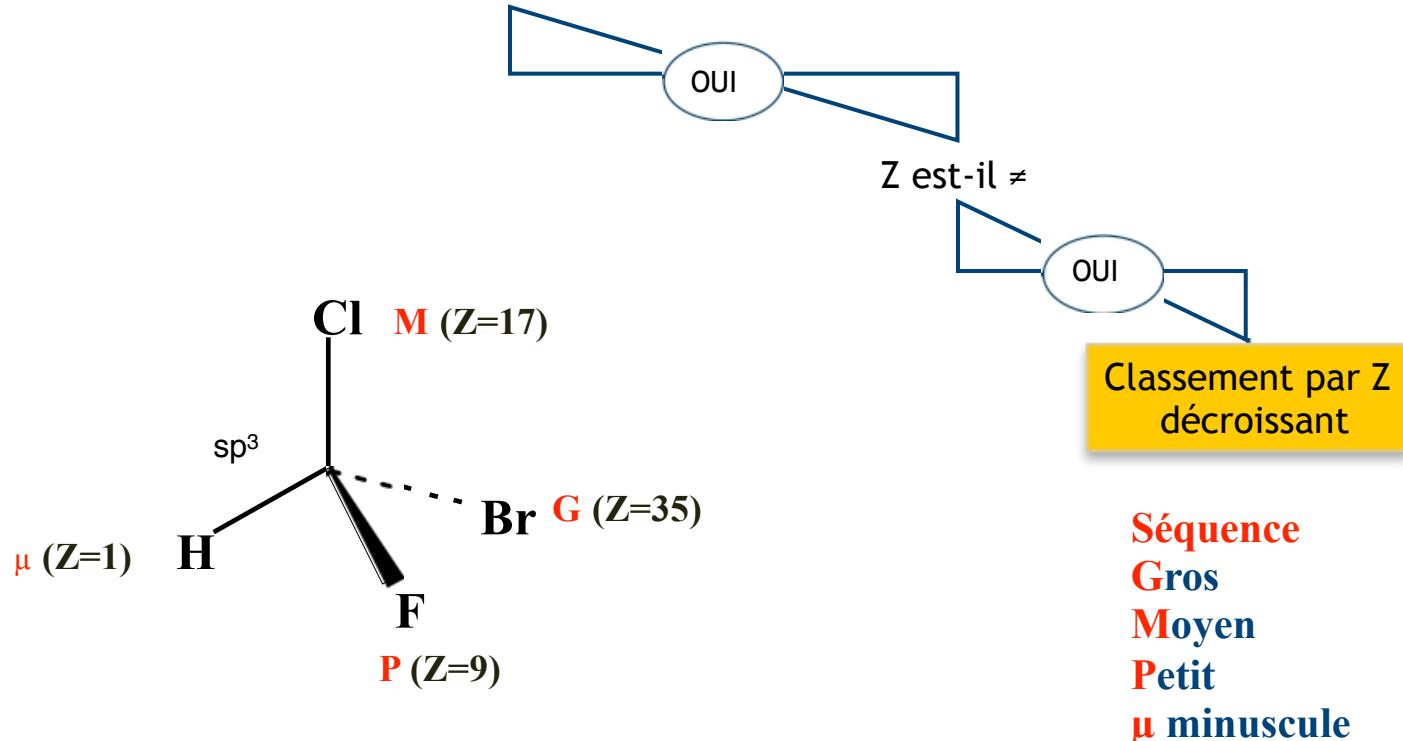
# Partie 2.2 : Les monosaccharides



## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

• Règles séquentielles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog

Les atomes liés sont tous ≠



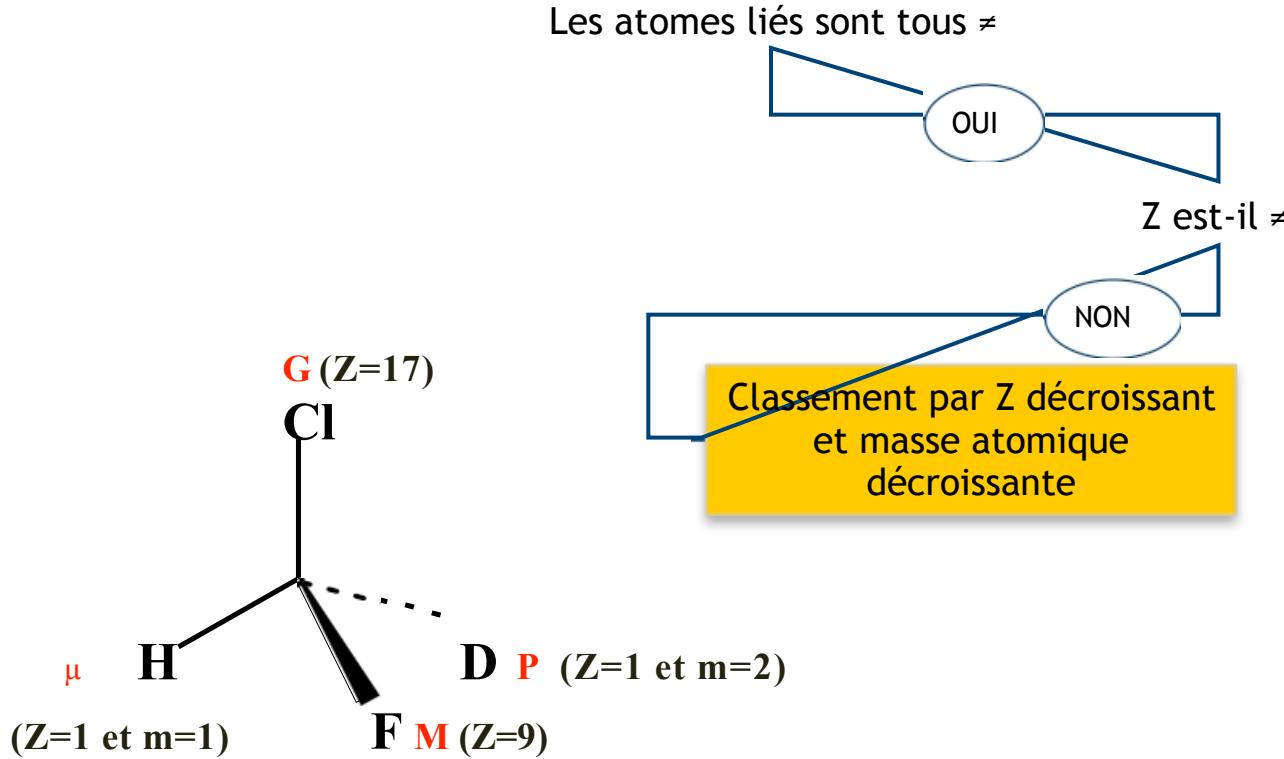


# Partie 2.2 : Les monosaccharides



## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

• Règles séquentielles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog



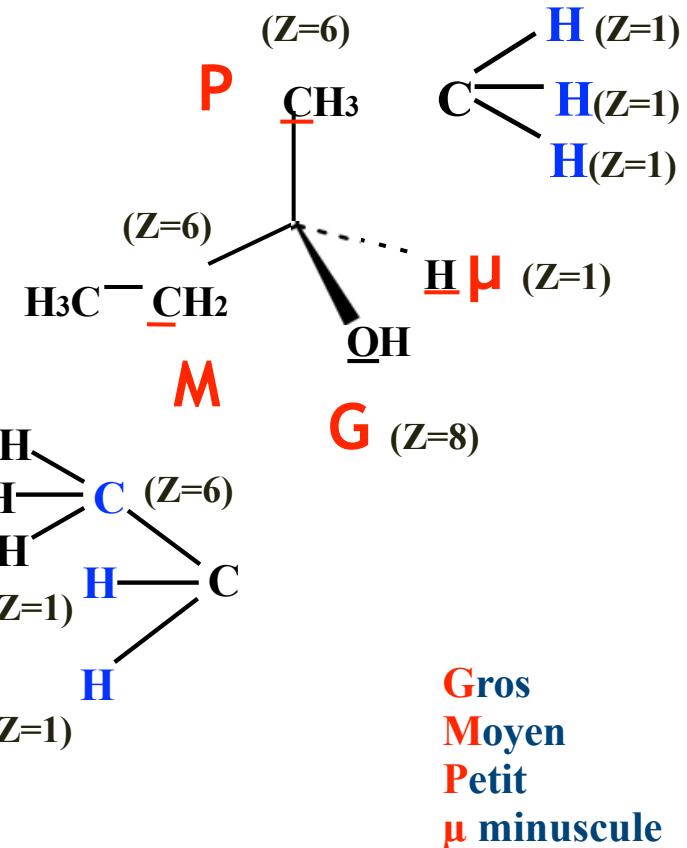
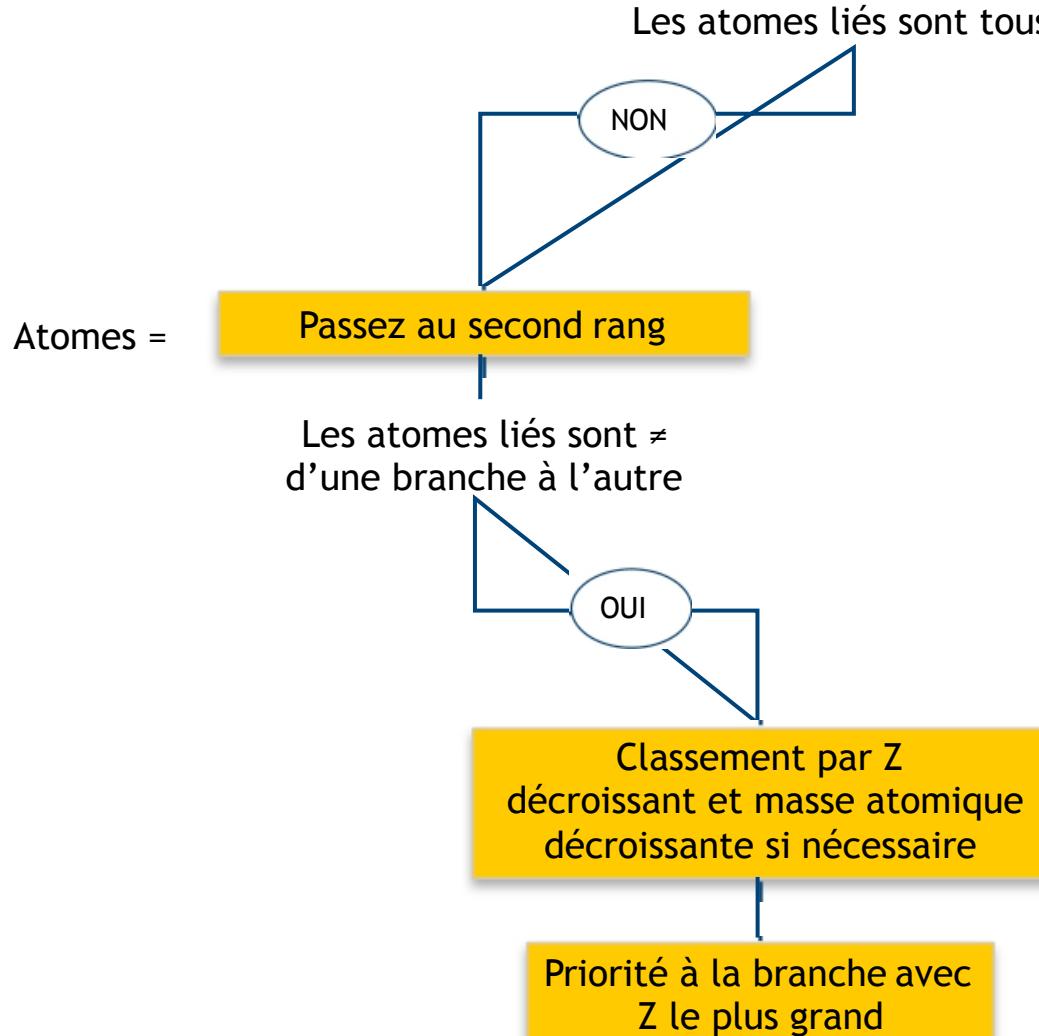


# Partie 2.2 : Les monosaccharides



## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

• Règles séquentielles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog





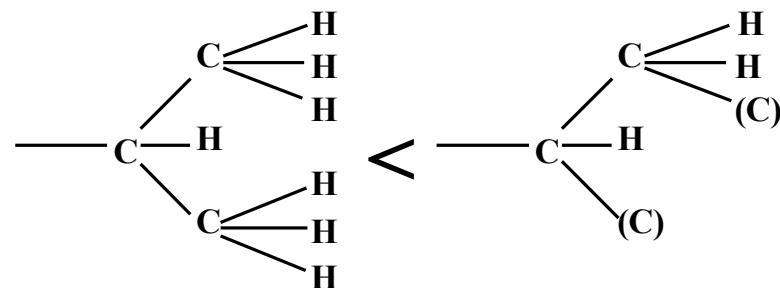
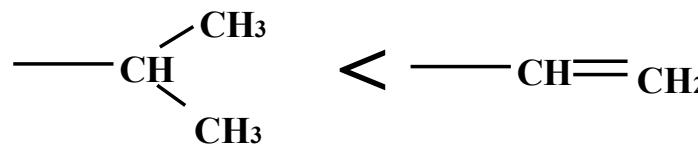
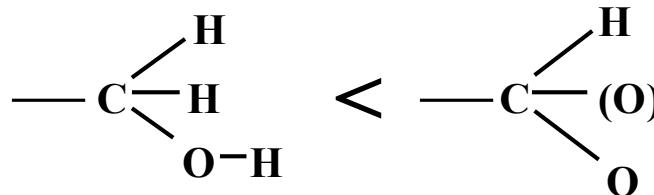
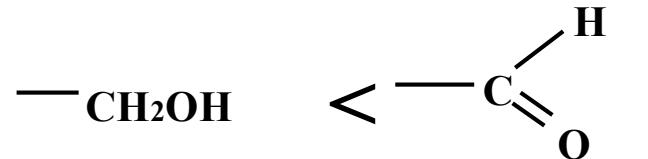
# Partie 2.2 : Les monosaccharides



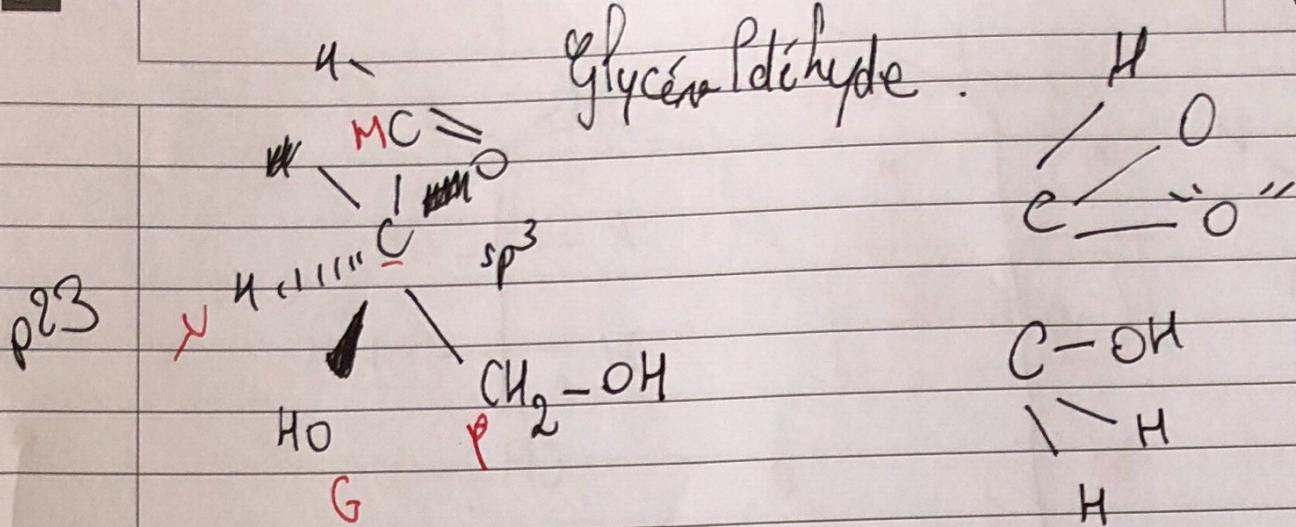
## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

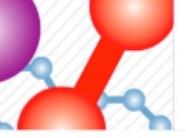
• Règles séquentielles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog

Cas des liaisons multiples:



Glyceraldehyde



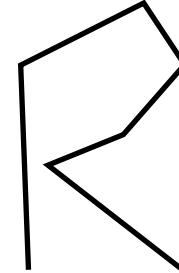
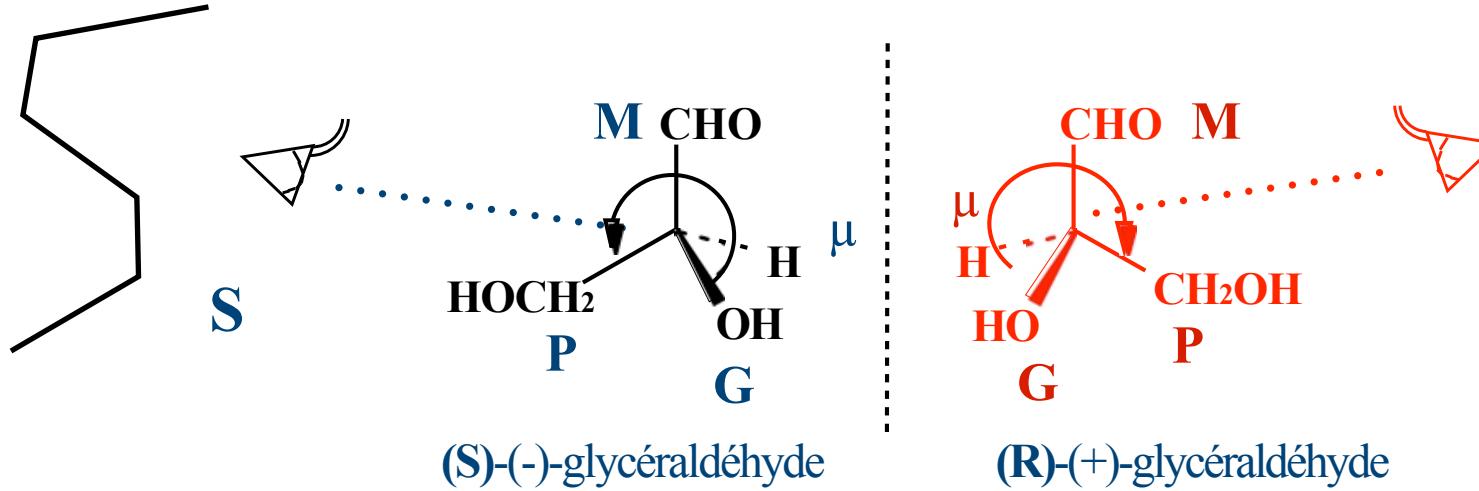


# Partie 2.2 : Les monosaccharides



## Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde

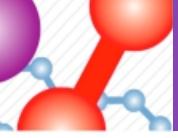
- Règles séquentielles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog



1. Regarder selon l'axe carbone – *minuscule*
2. Si la séquence **G, M, P** tourne vers la gauche (sens contraire des aiguilles d'une montre), la configuration est notée **S** (**sinister, gauche**)
3. Si la séquence **G, M, P** tourne vers la droite (sens des aiguilles d'une montre), la configuration est dite **R** (**rectus, droit**)

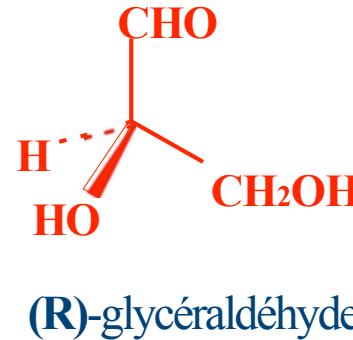
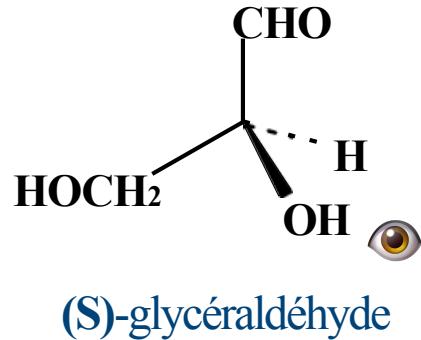
Il n'y a aucun rapport entre R / S, sens du pouvoir rotatoire (+) ou (-) et (D) et (L)



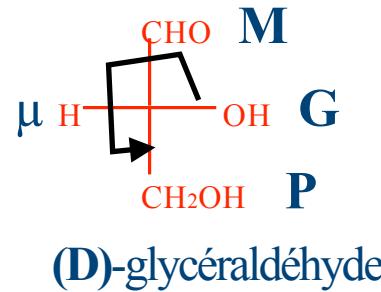
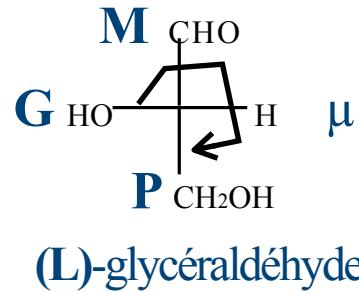


## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.3 : Le glycéraldéhyde



S  
Inverse



En représentation de Fisher :

si le substituant minuscule est sur l'horizontale, il faut regarder la séquence G, M, P et inverser le sens de rotation





# Partie 2.2 : Les monosaccharides

## Partie 2.2.4 : Les aldotétroses

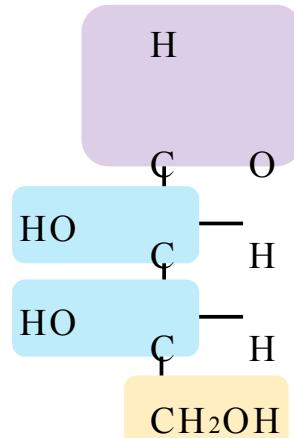
$(\text{CH}_2\text{O})_4$

2C\*

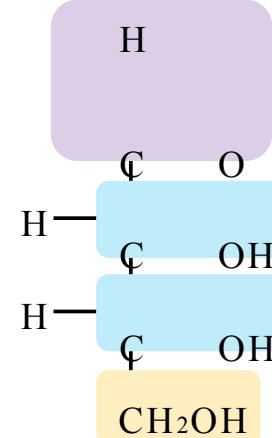
4 stéréoisomères

Erythrose

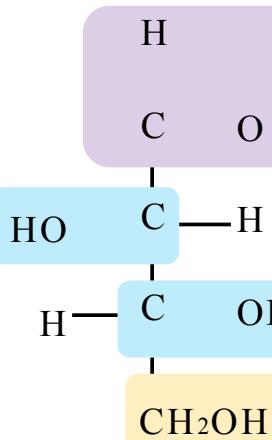
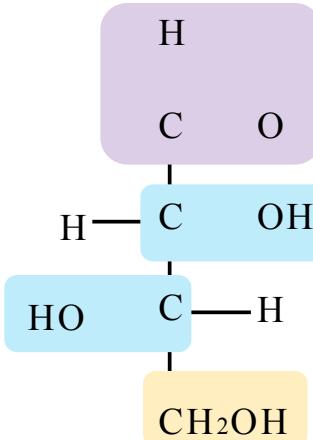
Série L



Série D



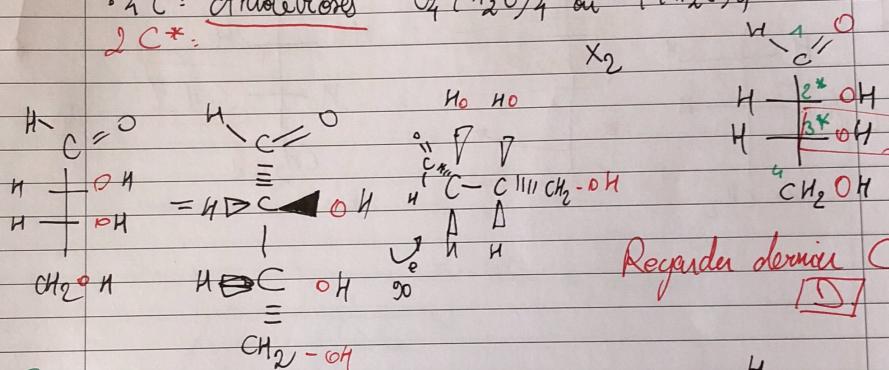
Thréose



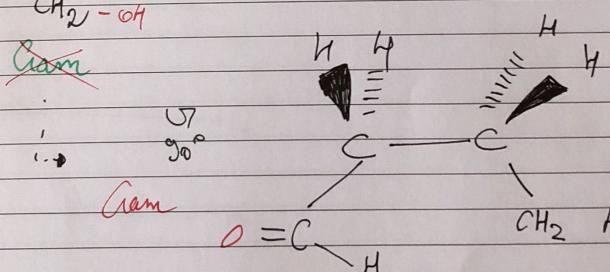
p26

Alcooloses

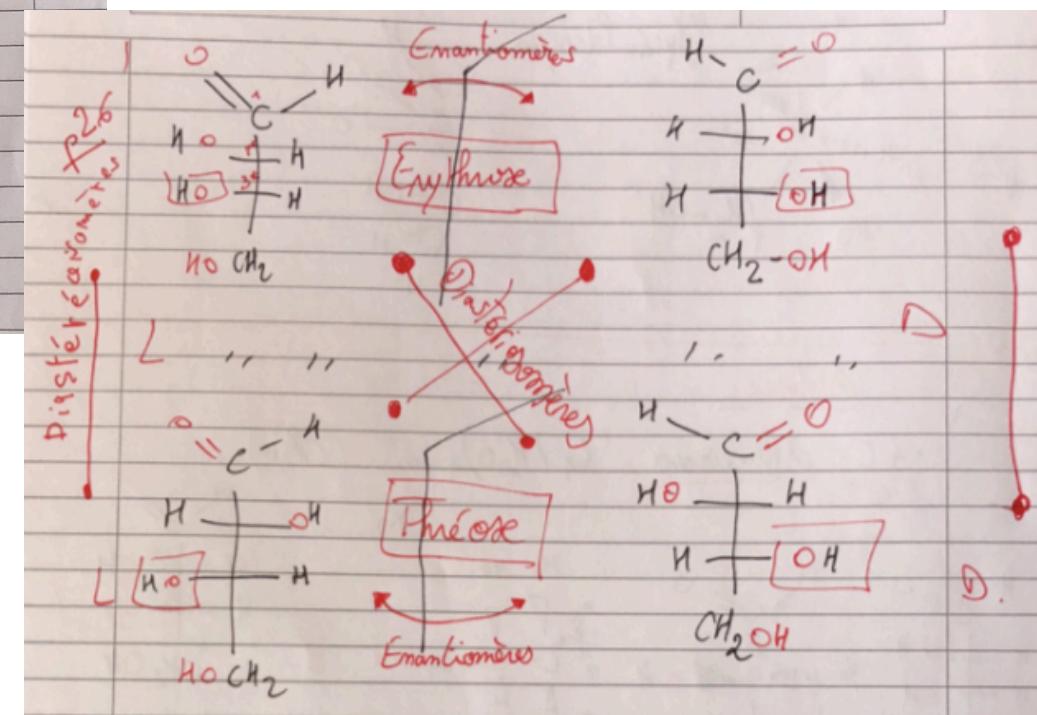
• 1 C: alcooloses  $C_4(H_2O)_4$  ou  $(CH_2O)_4$   
 2 C\*:  $x_2$

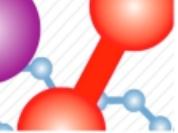


Fischer



D-glyceraldehyde





## Partie 2.2 : Les monosaccharides

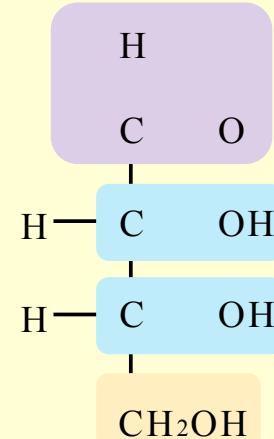
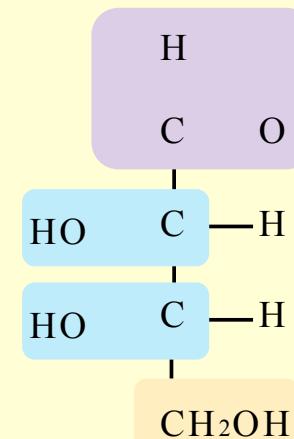
### Partie 2.2.4 : Les aldotétroses



#### Série L

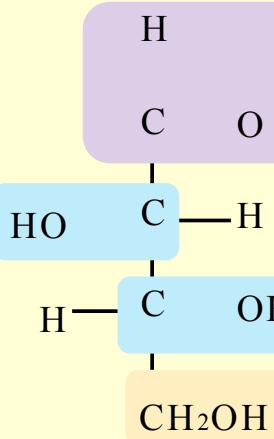
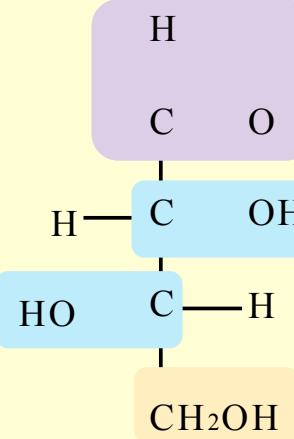
#### Série D

Erythrose

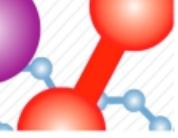


Couple d'énantiomères

Thréose



Couple d'énantiomères



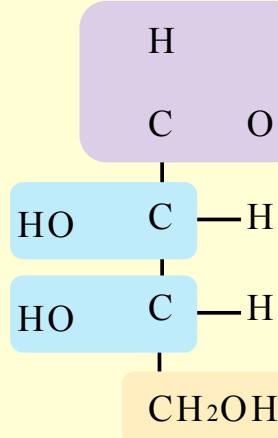
# Partie 2.2 : Les monosaccharides

## Partie 2.2.4 : Les aldotétroses

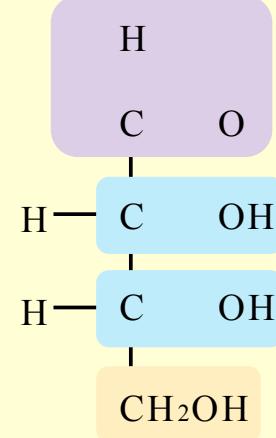
$(\text{CH}_2\text{O})_4$

Erythrose

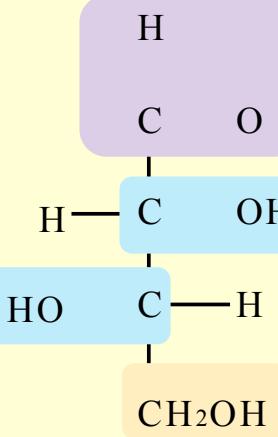
Série L



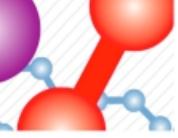
Série D



Thréose



Couples de diastéréoisomères



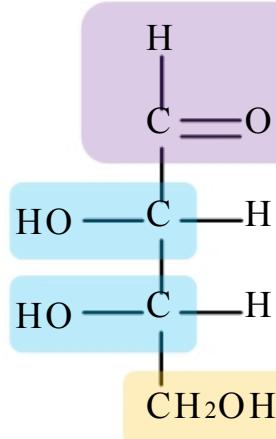
## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.4 : Les aldotétroses

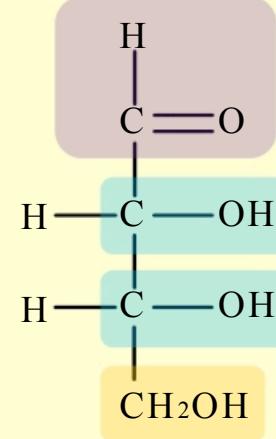
$(\text{CH}_2\text{O})_4$

Erythrose

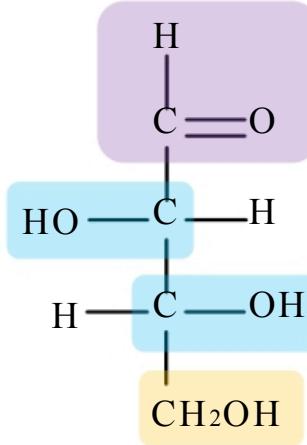
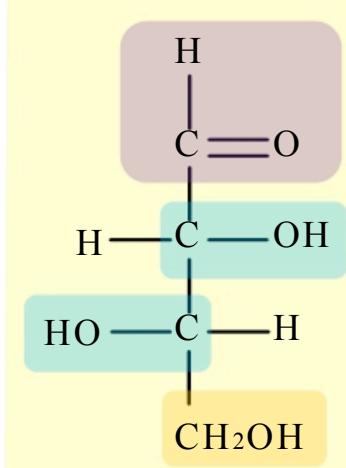
Série L



Série D



Thréose



Couples de diastéréoisomères



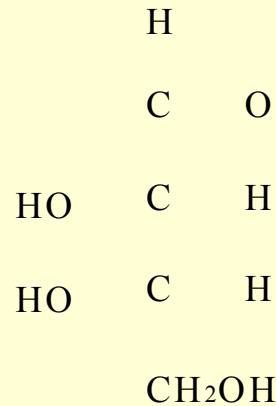
# Partie 2.2 : Les monosaccharides

## Partie 2.2.4 : Les aldotétroses

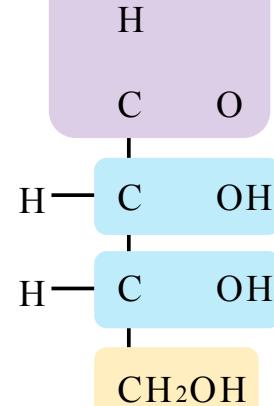
$(\text{CH}_2\text{O})_4$

Erythrose

Série L

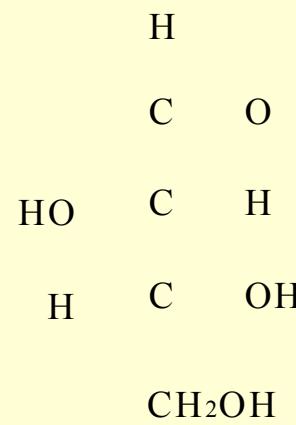
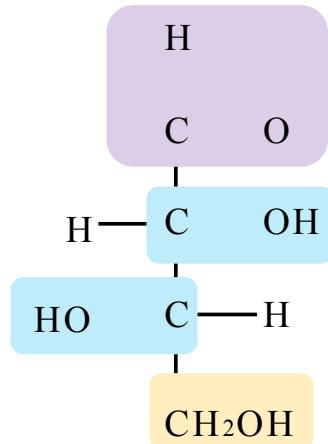


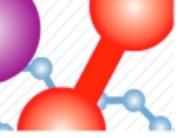
Série D



Couples de diastéréoisomères

Thréose





## Partie 2.2 : Les monosaccharides

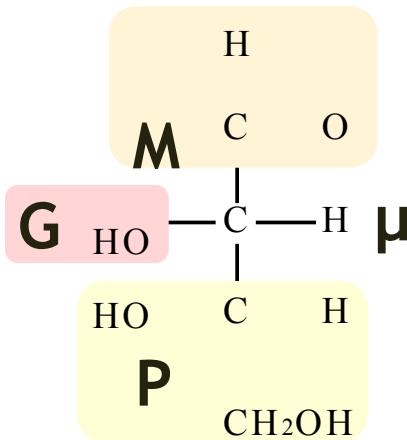
### Partie 2.2.4 : Les aldotétroses

$(\text{CH}_2\text{O})_4$

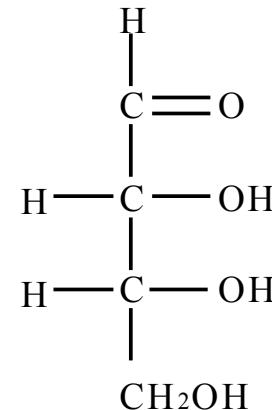
Erythrose

2S

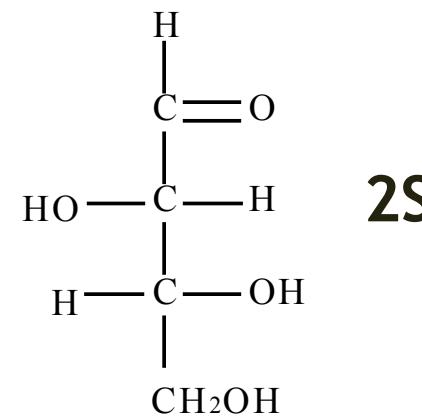
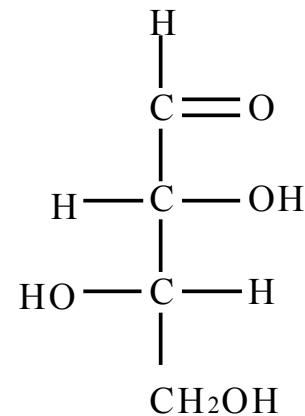
Série L



Série D



Thréose 2R





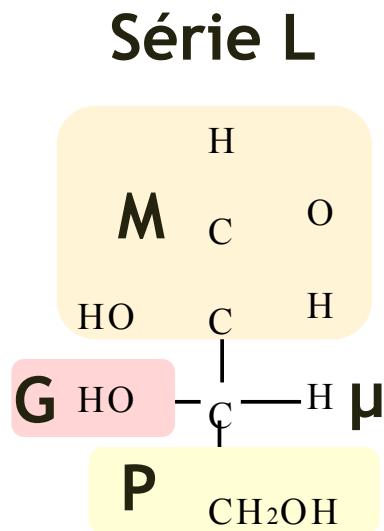
## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.4 : Les aldotétroses

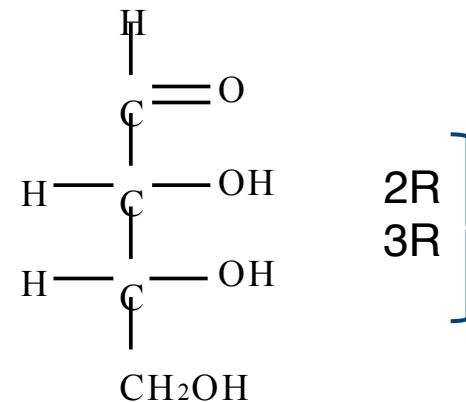
$(\text{CH}_2\text{O})_4$

Erythrose

Configuration  
*Like ou l*  
2S  
3S



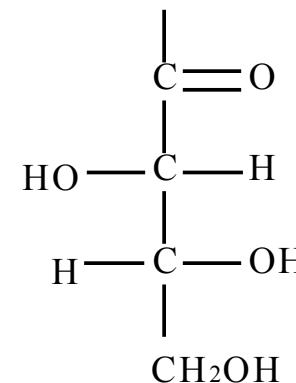
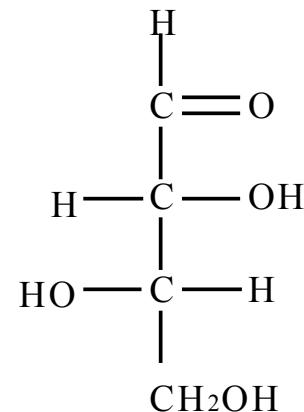
Série D



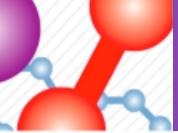
Configuration  
*Like ou l*

Thréose

Configuration  
*Unlike ou u*  
2R  
3S



Configuration  
*Unlike ou u*



## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.5 : Les aldoses supérieurs

**n=4: aldotétroses**  $\rightarrow 2C^*$   $\rightarrow 2_2 = 4$  stéréoisomères

**n=5: aldopentoses**  $\rightarrow 3C^*$   $\rightarrow 2_3 = 8$  stéréoisomères

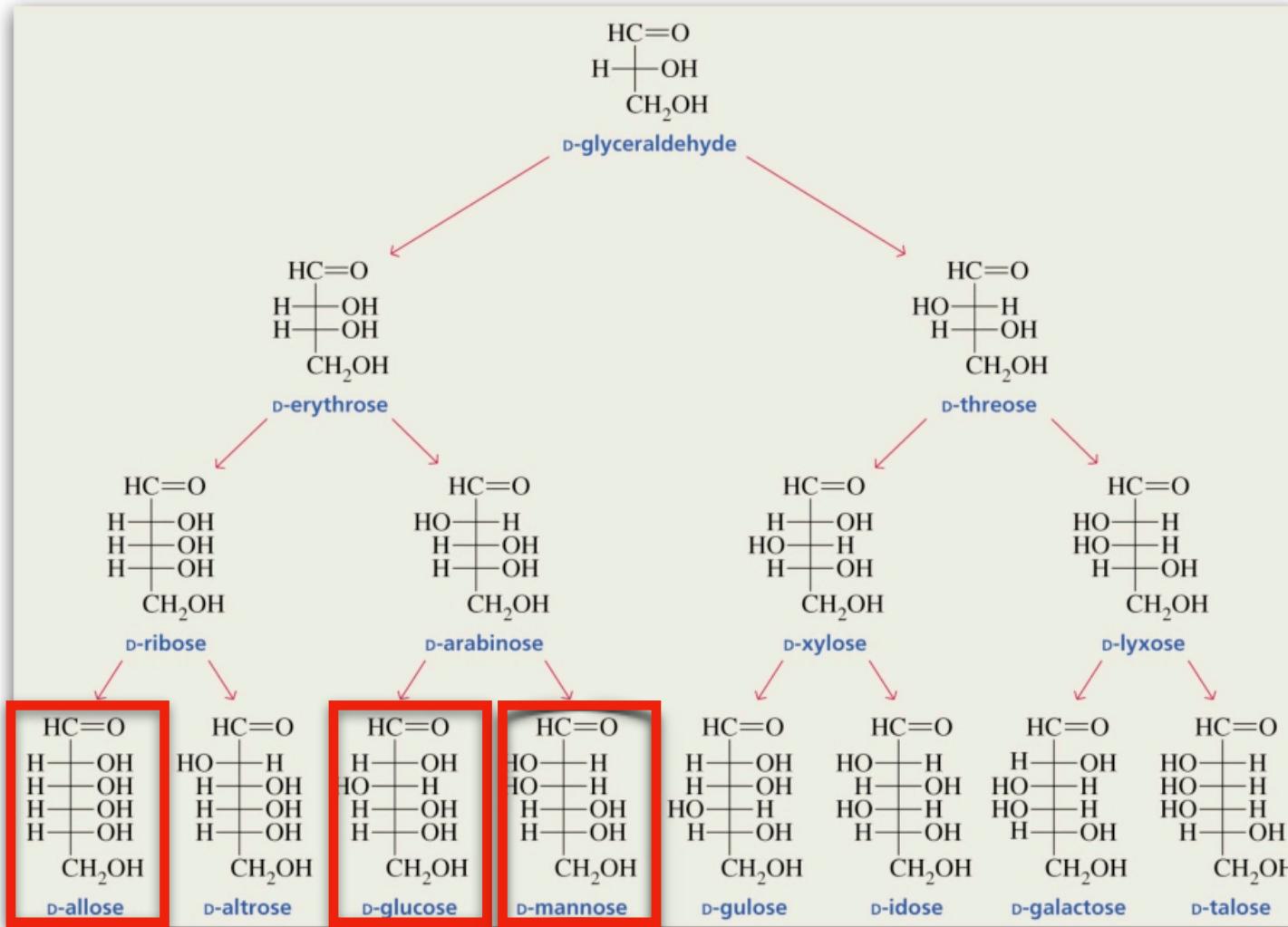
**n=6: aldohexoses**  $\rightarrow 4C^*$   $\rightarrow 2_4 = 16$  stéréoisomères





## Partie 2.2 : Les monosaccharides

### Partie 2.2.5 : Les aldoses de la série D



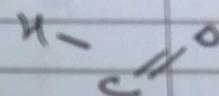
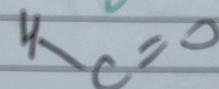
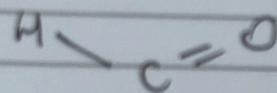
C3 épimère du D-allose

C2 épimère du D-glucose

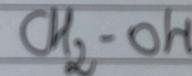
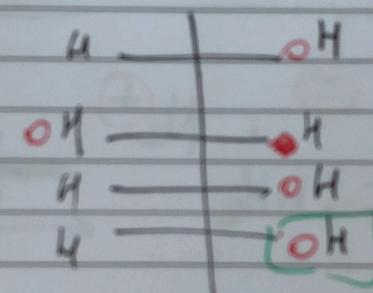
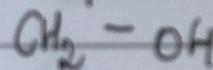
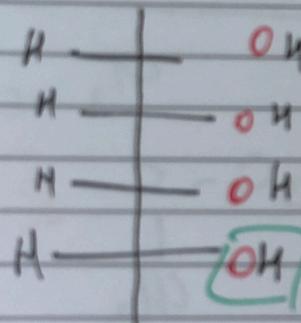
UE<sub>2</sub>



D-allose: Störung  $\rightarrow$  D-glucose

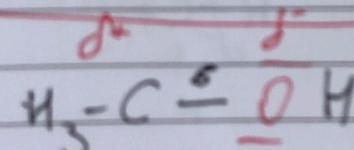


P33



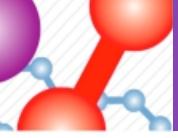
L-glucose  
Umgekehrt R //

No Pharmed



H

Glucose



## Partie 2.2 : Les monosaccharides

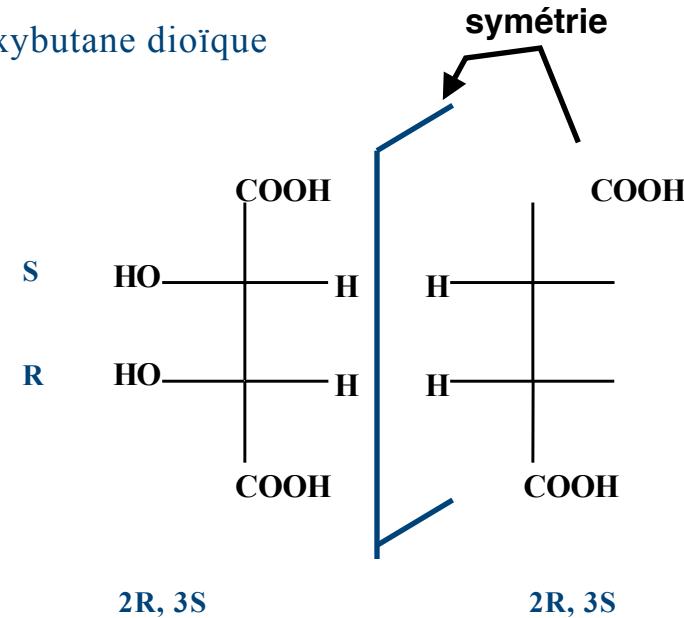
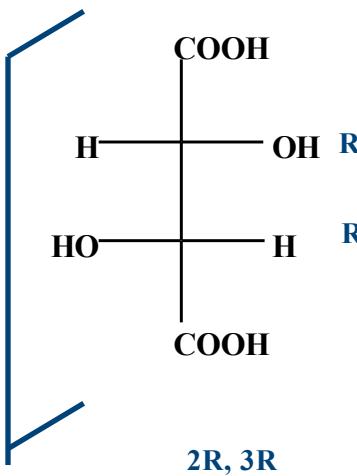
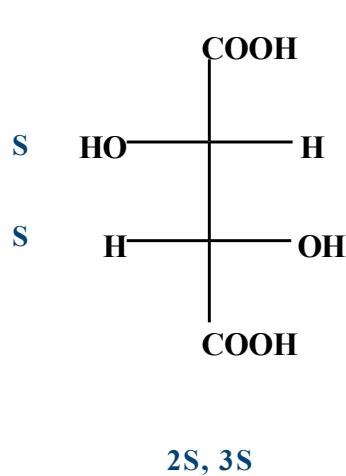
### Partie 2.2.6 : Cas particuliers

Le nombre total d'isomères peut être inférieur au nombre théorique :

$180^\circ$  : pas chirale : si présente axe de

symétrie

Exemple : HOOC-CHOH-CHOH-COOH ou acide 2,3-dihydroxybutane dioïque



(2R,3S) acide 2,3-dihydroxybutanedioïque

Il s'agit donc de la même molécule !

Il n'existe donc que 3 isomères  
de cette molécule connue  
sous le nom d'**acide tartrique**

