

VALIDE TA PACES

BIOCHIMIE



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	3
LES OSES OU MONOSACCHARIDES	3
LES ALDOSES	4
LES CÉTOSES	5
STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES OU MONOSACCHARIDES	9
POUR LES ALDOSES	9
POUR LES CÉTOSES	10

INTRODUCTION

Les **Glucides** (=carbohydrates) représentent **40 à 50 %** des nos **calories**. Ils sont stockés sous forme d'énergie dans le foie et le muscle. L'énergie apportée par les glucides va être stockée sous forme de lipides car l'espace de stockage des glucides est **limité**.

Les **Glucides** ont un rôle de constituant moléculaire (acide nucléique). Ce sont des signaux de reconnaissance au niveau des glycoprotéines et la partie antigénique de nombreuses molécules.

LES OSES OU MONOSACCHARIDES



Oses = glucides simples solubles dans l'eau et non hydrolysables.

Caractéristiques:

- ★ **3 à 7** atomes de **C**
- ★ Structure **(CH₂O)_n**
- ★ Un carbone porteur d'un **aldéhyde** ou **cétone**
- ★ Autres sont porteurs d'une **fonction alcool** à **polyalcools aliphatiques**
- ★ Certains oses ont une **fonction réductrice** à réduction à la liqueur de Fehling

L'ose peut posséder :

- Un groupement aldéhyde en **C1** à série des aldoses
- Un groupement cétone en **C2** à série des cétoses

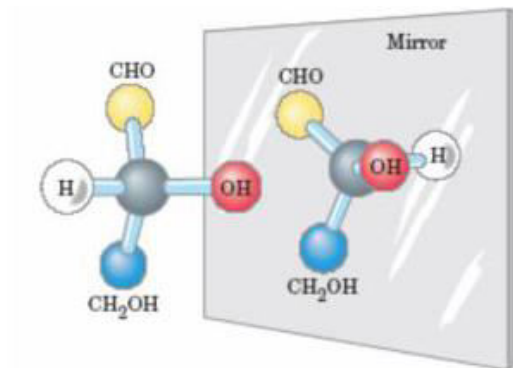
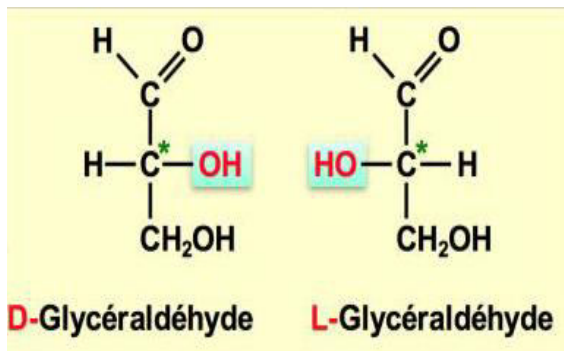
Nombre de Carbone		Nom générique	
		Série Aldose	Série Cétose
3	triose	Aldo triose	Céto triose
4	tétrade	Aldo tétrade	Céto tétrade
5	pentose	Aldo pentose	Céto pentose
6	hexose	Aldo hexose	Céto hexose

Valide ta Paces © Tous droits réservés - 2018

LES ALDOSES

Centre chiralité (carbone asymétrique) : isomérisation de configuration

- Tout objet qui ne peut pas être superposé à son image dans un miroir est **chiral**
- Un atome de carbone chiral (**asymétrique**) se caractérise par **4 groupements différents** qui lui sont associés par liaisons covalentes
- La présence d'un carbone asymétrique → **2 ÉNANTIOMÈRES** (série **D-** et série **L-**) c'est-à-dire **2 isomères de configuration**, image l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.





Série D ou L ?

Regarder le côté de la fonction alcool rattachée au carbone asymétrique.

- ★ Si la fonction -OH est à **droite** → Série D
- ★ Si la fonction -OH est à **gauche** → Série L

Mnémo: "D" comme Droite et "L" comme Left donc Gauche

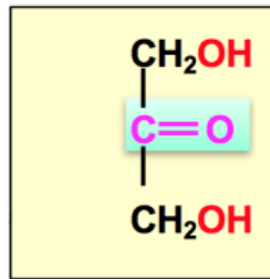
- C1 avec une fonction aldéhyde et les autres C avec OH
- L'**aldose** le plus simple à **3C** = **Glycéraldéhyde**
- Aldoses avec un C* ont un pouvoir rotatoire de la lumière
- Les **sucres** sont surtout de la série D

LES CÉTOSES

- ❖ En **C2** c'est une fonction **cétone**
- ❖ Les autres carbones sont liés à des fonctions **alcools**



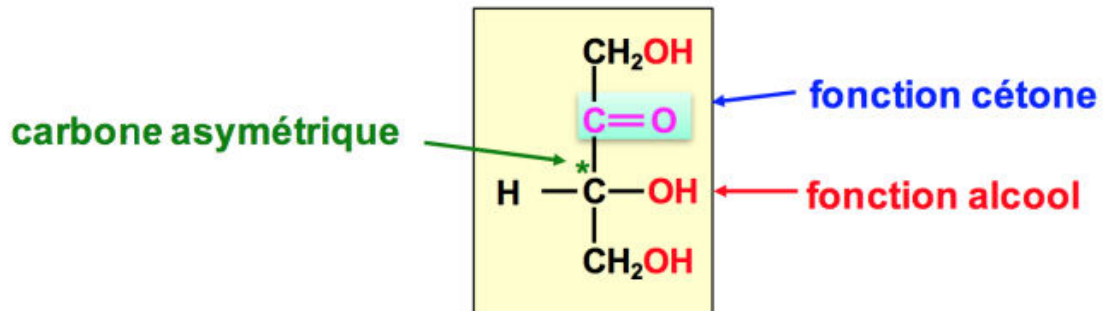
ATTENTION ! Le **premier cétose** à 3C est le **cétotriose** à il n'a pas de **C*** donc pas de formes énantiomères donc pas de L ni de D !



fonction cétone

Pas de carbone asymétrique
= Pas de forme L-D

dihydroxyacétone



carbone asymétrique

fonction cétone

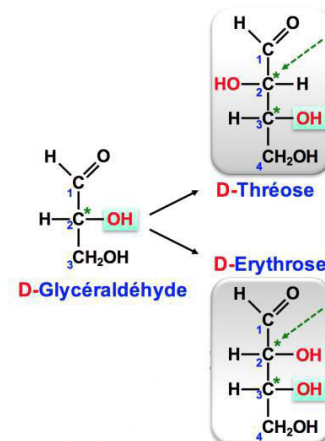
fonction alcool

D-érythrose

Le premier cétose à avoir une forme énantiomère est celui à 4C à le D-érythrose

Isomérisation	Cause	Exemple
Isomères	Composé de même formule chimique mais possédant une structure différente	Glucose, Fructose, Mannose, Galactose
Isomères de fonction	Composé de même formule chimique avec des fonctions différentes (aldéhyde/cétone)	Glucose et fructose
Énantiomères	2 stéréoisomères image l'une de l'autre dans un miroir et <u>non superposable</u> . Les deux membres sont associés soit série D ou série L	D-Glucose et L-Glucose
Épimère	Composé de même formule chimique mais qui diffère par la <u>configuration d'un C asymétrique</u>	Glucose et galactose (épimère en C4)
Anomère	Composé de même formule chimique mais diffère par la <u>position dans l'espace</u> du [-OH] du C anomérique	α -D-Glucopyranose β -D-Glucopyranose

L'ajout d'un C supplémentaire sur la structure donnera un autre C*, donc formera un **couple d'épimères**, c'est-à-dire qui diffère par la configuration d'un **C*** autre que celui dont dépend la série L ou D. Plus le sucre a de C*, plus il a d'épimères.





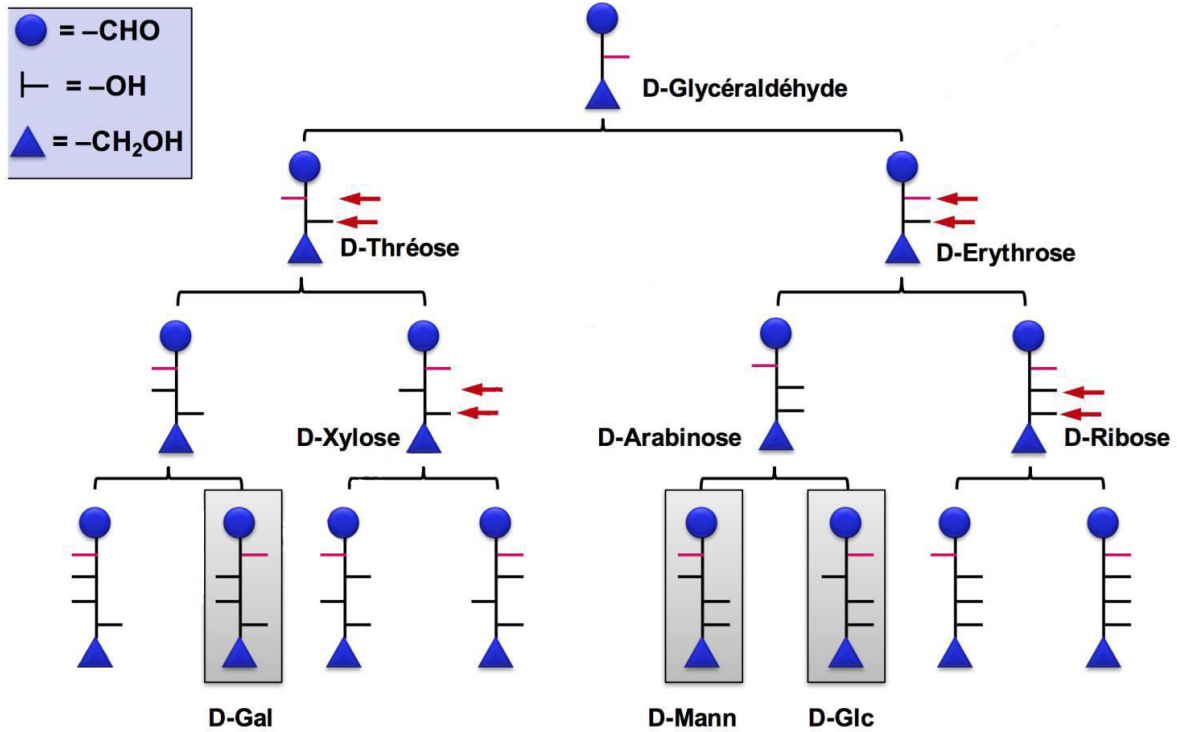
Le nombre de C* nous est donné par :

- ❖ (n nombre de carbone - 2) pour les **aldoses**
- ❖ (n nombre de carbone - 3) pour les **cétoses**

Pour trouver le nombre de stéréoisomères, on utilise :

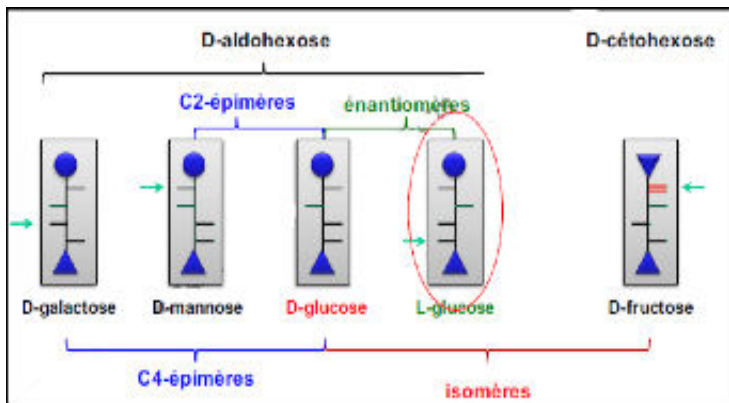
$2^{\text{Nombre de } C^*}$ (En calculant le nombre de C* grâce à la précédente formule, qui est bien différente pour les cétoses et les aldoses)

Filiation chimique des D-aldoses



Les 3 qui sont à retenir sont:

- ❖ Le D-Glucose
- ❖ Le D-Mannose
- ❖ Le D-Galactose



• **D-Glucose** et **L-Glucose** sont des **énantiomères** : « tout se retrouve de l'autre côté »

• **D-Glucose** et **D-Mannose** sont **épipères** en C2, D-Galactose et D-glucose sont **épipères** en C4 : deux molécules qui diffèrent par un carbone asymétrique sont des épimères (un OH de l'autre côté)

• **D-fructose** et **D-glucose** sont des **isomères** (même composition mais structure différente).

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES OU MONOSACCHARIDES

En solution les monosaccharides forment des structures cycliques. Cette cyclisation va créer une fonction hémiacétale.

POUR LES ALDOSES

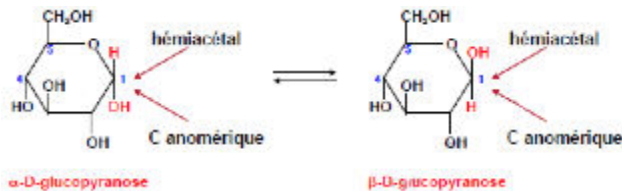
Soit C1 va réagir avec l'hydroxyle en C5:

- Formation d'un cycle pyranose qui a **6 côtés** avec **5 carbones** et **1 oxygène**

Soit **C1** va réagir avec l'hydroxyle de **C4**

- Formation d'un cycle furanose qui a **5 côtés** avec **4 carbones** et **1 oxygène**

La forme **pyranose** est **la plus stable**



Cette **cyclisation** crée un nouveau **carbone asymétrique**, le C1, car le OH porté par ce carbone peut soit se retrouver vers le haut, soit vers le bas.

Ce **carbone asymétrique** est appelé **carbone anomérique**. Si le OH du C1 est vers le bas, c'est un **α -D-glucopyranose** (OH du même côté que celui du C4), s'il est vers le haut c'est un **β -D-glucopyranose**.

La forme **β du D-glucopyranose** est majoritaire car elle est **plus stable**.

α -D-glucopyranose et **β -D-glucopyranose** ne sont pas des énantiomères, ce sont des **anomères** (un cas particulier d'épimères) car ils diffèrent par la configuration d'un seul carbone asymétrique particulier, le carbone anomérique.

On peut passer de la forme α à la forme β par l'intermédiaire de la **formule linéaire**, **ce n'est pas possible si la molécule reste sous forme cyclique** ! C'est une réaction réversible et elle donne lieu à un équilibre où la forme β est plus présente que la forme α .

POUR LES CÉTOSES

Les **cétoses** peuvent aussi se **cycliser**. Leur cyclisation d'un cétose donne aussi lieu à une fonction hémiacétale. Comme pour les aldoses, il y a deux possibilités de cyclisation des cétoses :

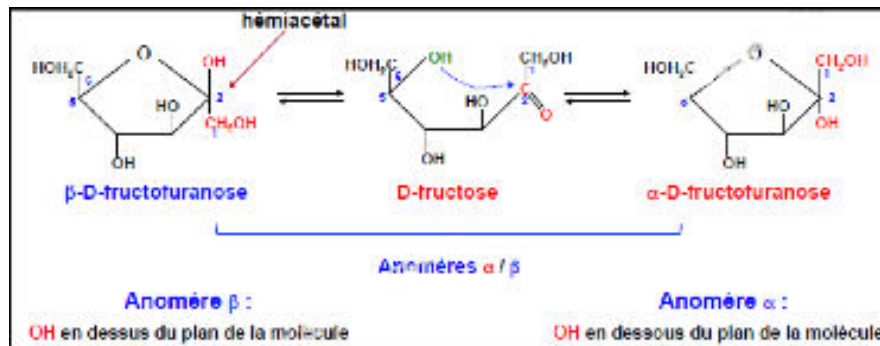
- Soit C2 va réagir avec l'hydroxyle en C6

Formation d'un cycle pyranose qui a **6 côtés** avec **5 carbones** et **1 oxygène**

- Soit C2 va réagir avec l'hydroxyle de C5

Formation d'un **cycle furanose** qui a **5 côtés** avec **4 carbones** et **1 oxygène**

La forme pyranose est la plus stable



Cette cyclisation crée ici aussi un nouveau carbone asymétrique, un carbone anomérique, le C2. Si le OH du C2 est vers le bas, c'est un **α -D-fructofuranose**, s'il est vers le haut c'est un **β -D-fructofuranose**.

Tout comme pour les **aldoses**, le passage des **cétooses** d'un anomère à l'autre nécessite le passage par la forme linéaire.

Pour le fructose la forme la plus stable est le **β -D-fructopyranose**.