

## RAPPELS

	GLUCIDES	LIPIDES	PROTIDES	ACIDES NUCLEIQUES
<b>Petites molécules</b>	Oses et dérivés d'oses	Acides gras et alcools des lipides	Acides aminés	Bases puriques et pyrimidiques
<b>Molécules de taille moyenne</b>	Oligosaccharides Hétérosides	Glycérides Cérides Stérols Phospholipides Sphingolipides	Peptides (→ 100 aa)	Nucléosides Nucléotides Polynucléotides (→ 100 bases)
<b>Macromolécules</b>	Polysaccharides		Protéines	ADN et ARN

## INTRODUCTION

Les glucides (*ou saccharides*) sont les **biomolécules\*** les plus abondantes dans la matière vivante.

Ils représentent :

- ⇒ Environ 70 % du poids sec des végétaux
- ⇒ Environ 5 % du poids sec des animaux.

Leur formule brute générale : **(C·H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>** où n ≥ 3

<i>Glucose</i>	$C_6H_{12}O_6$	ose à 6 C	hexose	180
<i>Ribose</i>	$C_5H_{10}O_5$	ose à 5 C	pentose	150
<i>Érythrose</i>	$C_4H_8O_4$	ose à 4 C	tétraose	120
<i>Glycéraldéhyde</i>	$C_3H_6O_3$	ose à 3 C	triose	90

Ils ont des rôles :

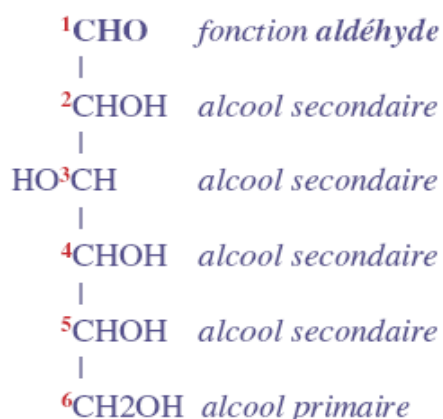
- ⇒ **Structuraux** (ex : la cellulose des plantes)
- ⇒ **Métaboliques** (ex : le glycogène des animaux)
- ⇒ Dans la **communication cellulaire**.

La plupart des glucides sont :

- ⇒ Des composés **ternaires\*** (cad qui contiennent C, H et O ),
- ⇒ Mais certains peuvent contenir de **l'azote**, du **phosphore** ou du **soufre**.
- ⇒ Ce sont des **polyalcools\*** qui comportent une **fonction aldéhyde ou cétone**.

Ex : **Glucose (Glc)** (hexose)

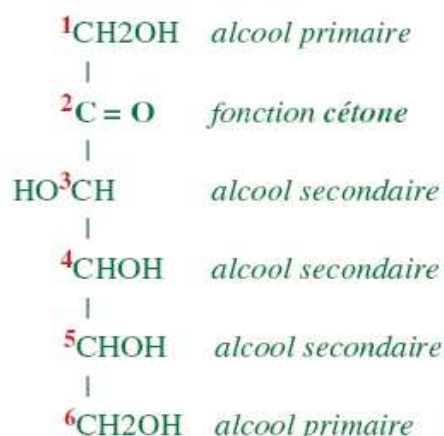
$C_6H_{12}O_6$       180 daltons



*aldose*

Ex : **Fructose (Fru)** (hexose)

$C_6H_{12}O_6$       180 daltons



*cétose*

# CHAPITRE 1 – LES GLUCIDES

## Biochimie Structurale

**Classification** : ils se répartissent en deux groupes selon leur comportement en milieu acide et à chaud :

- ⇒ **les sucres simples ou OSES** comme le Glucose (non hydrolysables)
- ⇒ **les glucides complexes ou OSIDES** comme le saccharose ou l'amidon (hydrolysables)

### Document 1

<p><b>OSES</b></p> <p>= Glucides simples = monosaccharides</p> <p><i>Glucides non hydrolysables</i></p>	<p><b>OSES</b> (sens strict)</p>	<p><b>Trioses</b> : D-glycéraldéhyde et la dihydroxyacétone  <b>Tétroses</b> : D-érythrose  <b>Pentoses</b> : D-ribose ; D-ribulose ; D-xylose  <b>Hexoses</b> : D-glucose ; D-galactose ; D-mannose ; D-fructose  <b>Heptoses</b> : D-sédoheptulose</p>		
	<p><b>DERIVES D'OSES</b></p>	<p><b>Déoxy-oses</b> : <b>Désoxyribose</b>  <b>Osamines</b> : D-glucosamine et D-galactosamine  <b>Acides sialiques</b> :  <b>Acides uroniques</b> : acide glucuronique  <b>Acides aldoniques</b> : acide gluconique  <b>Polyalcools dérivés d'oses</b> : glycérol ; sorbitol ; inositol</p>		
<p><b>OSIDES</b></p> <p>= Glucides complexes</p> <p><i>Glucides hydrolysables</i></p>	<p><b>HOLOSIDES</b></p> <p><i>Formés uniquement de molécules d'oses ou dérivés</i></p>	<p><b>Diholosides</b></p> <p>= disaccharides</p>	<p><b>Non réducteurs</b> : saccharose  <b>Réducteurs</b> : maltose ; lactose ; cellobiose</p>	
		<p><b>Oligosides</b></p> <p>= oligosaccharides</p> <p><i>Formés d'un petit nombre de molécules d'oses ou dérivés</i></p>	<p><i>Dextrines ; Gentianose ; Raffinose</i></p>	
		<p><b>Polyosides</b></p> <p>= polysaccharides = glycanes</p> <p><i>Formés d'un grand nombre de molécules d'oses ou dérivés</i></p>	<p><b>Homoglycanes</b></p> <p>= polysaccharides homogènes</p> <p><i>Formés d'une seule espèce d'ose ou dérivés</i></p>	<p><b>Amidon</b>  <b>Glycogène</b>  <b>Cellulose</b></p>
			<p><b>Hétéroglycanes</b></p> <p>= polysaccharides hétérogènes</p> <p><i>Formés de plusieurs types d'oses ou dérivés</i></p>	<p><b>Végétaux</b> : gomme, agarose  <b>Animaux</b> : protéoglycanes de la MEC  <b>Bactéries</b> : peptidoglycanes et acides teichoïques</p>
		<p><b>HETEROSIDES</b></p> <p><i>Formés d'oses et d'une partie non glucidique (aglycone), liés par une liaison covalente</i></p>	<p><b>O hétérosides</b> (liaison ose-hydroxyle) : streptomycine  <b>S hétérosides</b> (liaison ose-thiol) :  <b>N hétérosides</b> (liaison ose-amine) : nucléosides et nucléotides</p>	
		<p><b>GLYCOCONJUGUES</b></p>	<p><b>Glycoprotéines</b></p> <p><i>Hétéroprotéines dont le groupement prosthétique est de nature glucidique (liaison covalente)</i></p>	<p><i>Glycoprotéines plasmatiques et membranaires</i></p>
	<p><b>Glycolipides</b></p> <p><i>Lipides liés à une fraction glucidique (liaison covalente)</i></p>	<p>Constituants des <b>membranes cellulaires</b></p>		

Le représentant majeur des glucides est le **glucose** de par :

- ⇒ son **importance quantitative**
- ⇒ son **rôle biologique\***
- ⇒ son intervention dans la **structure de nombreux glucides.**

*C'est donc lui qui nous servira d'exemple.*

## I. LES OSES (ou monosaccharides)

### A. DÉFINITIONS

Un ose est un **glucide non hydrolysable**

Un ose comporte une **chaîne hydrocarbonée\***, possédant 2 types de fonctions :

- ⇒ une fonction **carbonyle** (fonction réductrice) [C=O]
- ⇒ des fonctions **alcools**. [-OH]

- *Si la fonction carbonyle* [C=O] *est en bout de chaîne*, c'est une fonction **aldéhyde** ; on appelle ces oses des **aldoses**. (ex : le glucose)
- *Si la fonction carbonyle* [C=O] *est dans la chaîne*, c'est une fonction **cétone** ; on les appelle ces oses des **cétoses**. (ex : le fructose)

### B. CLASSIFICATION

La classification des oses repose à la fois sur :

- ⇒ **la nature de la fonction réductrice** (aldéhyde ou cétone)
- ⇒ **sur le nombre d'atomes de carbones de la chaîne** (3 à 8 carbones).

	3 C = Triose*	4 C = Tétrose*	5 C = Pentose*	6 C = Hexose*
Aldose	Aldotriose	Aldotétrose	Aldopentose	Aldohexose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrose	Cétopentose	Cétohexose

## C. NOTIONS D'ISOMÉRIE ET POUVOIR ROTATOIRE

### 1) Définitions

Voir Doc 2 (Isomérisation Définitions et Fischer)

### 2) Isomérisation plane

#### a) Isomérisation de constitution

2 isomères de constitution ont :

- ⇒ La **même formule brute**
- ⇒ Mais des **propriétés physiques et chimiques différentes**.

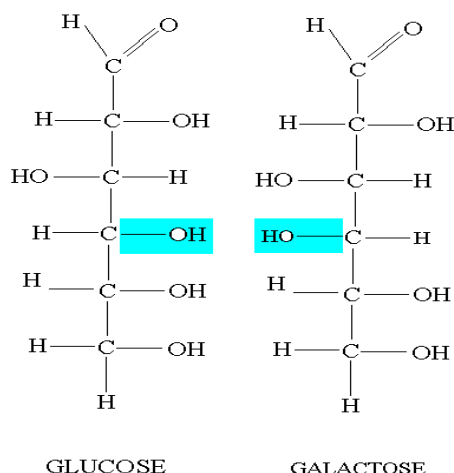
**Ex** : le *D-Glucose* et le *D-fructose* ont la même formule  $C_6H_{12}O_6$  (voir poly formules) mais pas la même formule développée.

#### b) Isomérisation de position

2 isomères de position ont :

- ⇒ La **même formule brute**
- ⇒ Mais **un groupe** caractéristique (*par exemple: un groupe fonctionnel*) ou une insaturation **occupe une position différente sur le même squelette carboné**.
- ⇒ Leurs **propriétés chimiques sont très voisines** mais des **propriétés physiques très différentes**.

**Ex** : le *D-Glucose* et le *D-Galactose* ont la même formule brute  $C_6H_{12}O_6$  et leurs formules développées sont très proches, la seule différence porte sur la position du groupement hydroxyle [-OH] en C4.



# CHAPITRE 1 – LES GLUCIDES

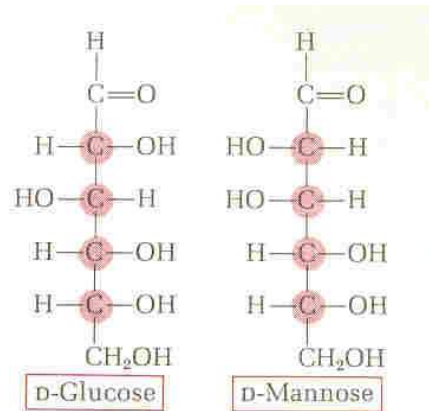
4

## Biochimie Structurale

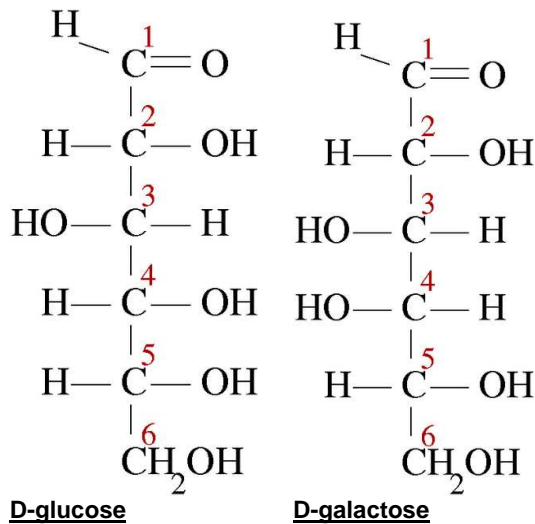
**Remarque** : des oses qui ne diffèrent que par la position d'un seul hydroxyle sont des **épimères**. Voir Doc 2 (Isomérisation Définitions et Fischer)

On appelle **épimère** deux oses qui ne diffèrent l'un de l'autre que par la configuration d'un seul et même carbone.

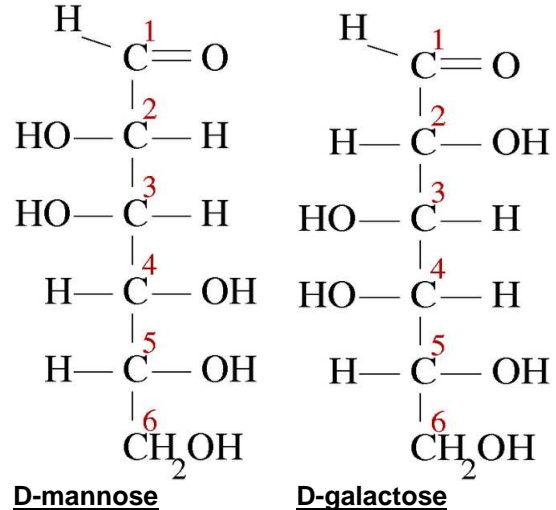
**Ex** : le D-glucose et le D-mannose sont des épimères en ce qui concerne leur C<sub>2</sub>.



**Ex** : le D-glucose et le D-galactose sont des épimères en ce qui concerne leur C<sub>4</sub>.



**Ex** : le D-mannose et le D-galactose ne sont pas des épimères l'un de l'autre car ils diffèrent dans la configuration de 2 atomes de carbone.



### 3) Isomérisation optique = stéréoisomérisation

#### a) L'asymétrie moléculaire

L'asymétrie moléculaire est liée à l'existence d'un ou plusieurs **carbones asymétriques C\***. Voir Doc 2 (Isomérisation et Définition et Fischer)

2 stéréoisomères ont :

- ⇒ **Même formule brute**
- ⇒ Mais des formules développées différentes entre elles par **l'orientation dans l'espace de leurs atomes** ou groupes d'atomes.

**Ex1** : L'aldose le plus simple, le **glycéraldéhyde** est un triose qui renferme 1 carbone asymétrique:

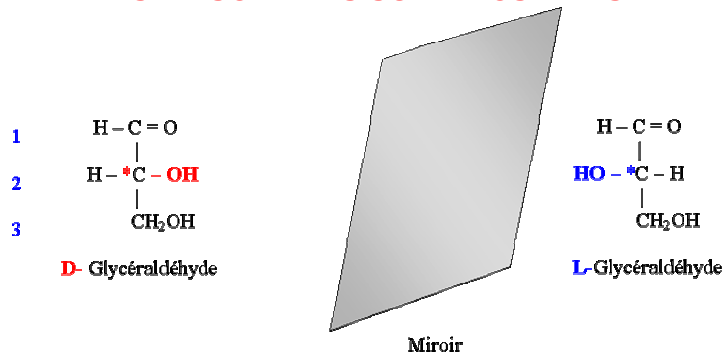


Avec **1 seul C\*** il lui correspond donc **2 isomères optiques** (ou antipodes optiques = inverses optiques = **énantiomères**) (voir poly isomérisation et définitions).

# CHAPITRE 1 – LES GLUCIDES

## Biochimie Structurale

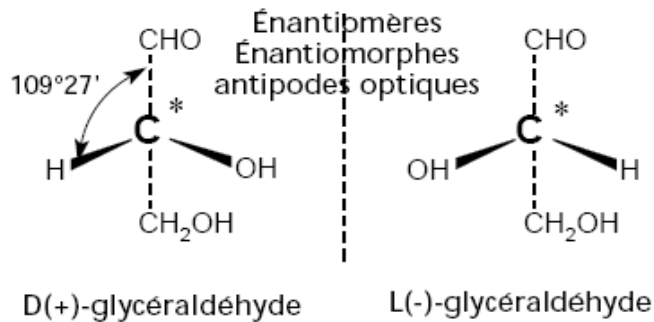
**CES 2 ENANTIOMERES SONT L'IMAGE L'UN DE L'AUTRE DANS UN MIROIR MAIS ILS NE SONT PAS SUPERPOSABLES.**



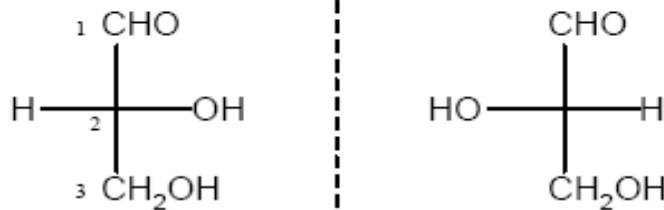
Un \*C en C2

Ces 2 molécules sont **chirales** : elles sont l'image l'une de l'autre dans un miroir mais ne sont pas superposables. On les appelle donc des **énantiomères**. Voir Doc 2 (Isomé...)

**Représentation du glycéraldéhyde en projection de Fischer** (poly Isomérie ...)



Représentation projective



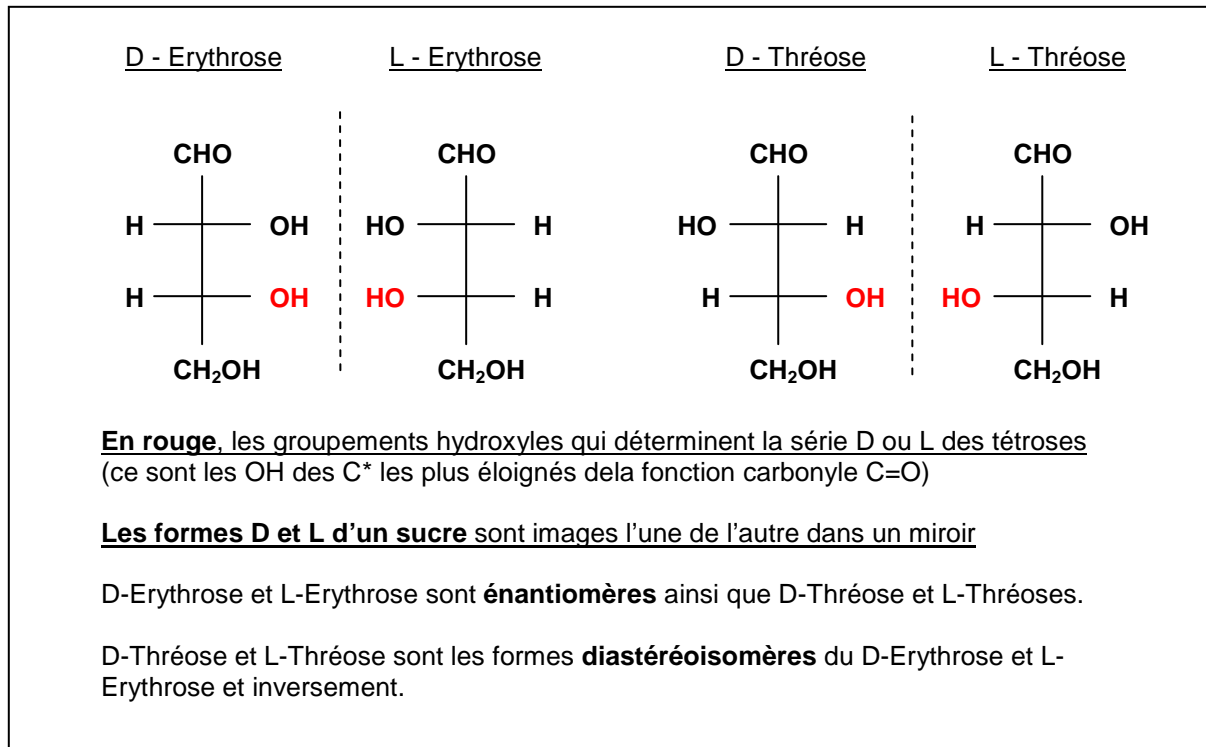
Représentation de Fischer

**Remarque :** Les stéréoisomères concernant les autres C asymétriques de l'ose sont appelés **diastéréoisomères** (ou forme allo) des formes énantiomères.

**Ex2 :** soit le tétrose aldéhydique CH<sub>2</sub>OH - C\*HOH - C\*HOH - CHO

Q1 : Combien de C\* ? **2**

Q2 : Schématiser les différents stéréoisomères :



On voit que pour 2 C\* il existe 4 isomères soit  $2^2$  isomères

D'une façon générale pour n C\* on a  $2^n$  stéréoisomères.

Attention :

Pour des aldoses à n atomes de carbone on a n-2 C\* et donc  **$2^{n-2}$  stéréoisomères.**

Pour les cétoses à cause de la position de leur groupement carbonyle dans la chaîne carbonée, on a un C\* de moins que leurs aldoses isomères. Donc pour des cétoses à n atomes de carbone on a n-3 C\* et donc  **$2^{n-3}$  stéréoisomères.**

**b). Le pouvoir rotatoire**

Les molécules comportant des C asymétriques ne possèdent ni axe, ni centre de symétrie, ce qui procure à la substance **une activité optique** : elles ont un **pouvoir rotatoire**, c'est-à-dire **qu'elles font tourner le plan de la lumière polarisée plane.**  
**Voir Doc 3 : Rappels sur la lumière polarisée.**

Ces isomères optiques ont :

- ⇒ les mêmes propriétés chimiques et physiques
- ⇒ sauf **leur pouvoir rotatoire spécifiques qui sont égaux en valeur absolue mais de signes contraires.**

Si la lumière polarisée est dérivée

- ⇒ vers la droite : la substance est dite **dextrogyre** et notée **(+)**
- ⇒ vers la gauche : la substance est dite **lévogyre** et notée **(-)**

*Dextro- = droit, à droite (latin)  
Lévo- = gauche, à gauche (latin)*

**Ex :**

- ⇒ la D-glycéraldéhyde est dextrogyre → D-glycéraldéhyde (+)
- ⇒ la L-glycéraldéhyde est lévogyre → L-glycéraldéhyde (-)
- ⇒ le D-fructose est lévogyre → D-fructose (-)
- ⇒ L-fructose est dextrogyre → L-fructose (+)

**ATTENTION : ne pas confondre forme D avec dextrogyre et la forme L avec lévogyre.**

**Exercice n°1.**

## D. LE GLUCOSE

### 1) Propriétés physiques

#### Le glucose :

- ⇒ Pur, il se présente sous forme d'une **poudre blanche à saveur sucrée**, bien que son pouvoir sucrant soit bien inférieur à celui du saccharose.
- ⇒ Chauffé, le glucose fond vers **150 °C**, mais commence aussitôt à se décomposer ; il **caramélise**.
- ⇒ Il est **très soluble** dans les **solvants polaires** comme l'eau, même à température ambiante.
- ⇒ Il est par contre insoluble dans les solvants apolaires comme l'éther.
- ⇒ Le glucose est **actif sur la lumière polarisée**, sa forme naturelle est **dextrogyre** (d'où son nom parfois de dextrose), son pouvoir rotatoire spécifique est de + 52°5.

#### *Rappels Document 3.*

Celui-ci varie en fonction du temps pour une solution fraîchement préparée ; c'est le phénomène de **mutarotation** dont l'origine pourra être expliquée par l'étude de la structure du glucose.

### 2) Formule développée linéaire

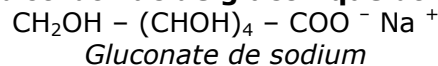
#### a). Formule moléculaire

**Formule brute** : **C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>** ; c'est un **hexose** car la chaîne hydrocarbonée comporte **6 C**.

#### b). Formule semi-développée

La réduction du glucose par l'acide iodhydrique conduit à un mélange de dérivés de substitution iodés correspondant à l'hexane ; donc la molécule de glucose contient **6 C enchaînés linéairement**, sans ramification.

L'oxydation ménagée du glucose par le brome ou l'iode, à T° ambiante et en milieu faiblement alcalin, conduit au sel de **l'acide gluconique** de formule



Cette oxydation conduit à un seul acide et prouve donc que la sixième fonction du glucose est une **fonction aldéhyde** ; le glucose est donc un **hexose aldéhydique** ou un **aldohexose**.



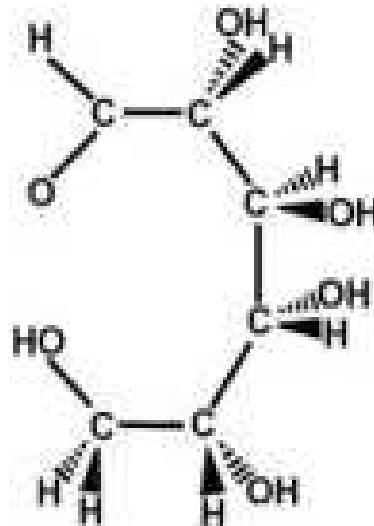
*NB : Il y a deux façons de noter les différents atomes de C ; en partant de la fonction aldéhyde (C le plus oxydé) on note 1,2,3... soit à partir du C qui suit la fonction aldéhyde, on note α,β... .*

#### Formule développée :

- ⇒ **Représentation spatiale de Cram :**

Les carbones 2, 3, 4 et 5 du glucose sont des centres chiraux (asymétriques) ; le glucose est l'un des  $2^4 = 16$  stéréoisomères.

Parmi ces 16 stéréoisomères on a le **D-glucose** et le **L-glucose** qui sont **énantiomères** ou **isomères optiques** (ils ne diffèrent que par la configuration du carbone le + éloigné de la fonction carbonyle).

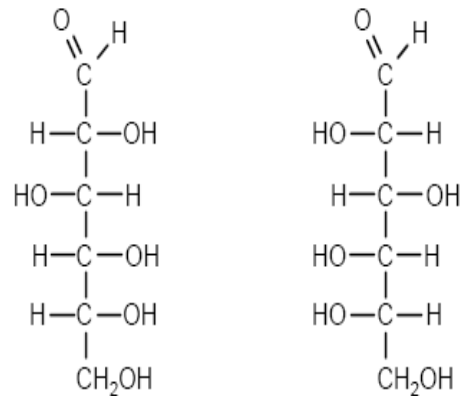


## Biochimie Structurale

### ⇒ Projection linéaire de Fischer :

Il faut tourner la molécule de façon à ce que le groupe le plus oxydé (ici le CHO) soit dirigé vers le sommet et on continue de tourner jusqu'à ce que les liaisons entre les différents C soient alignées dans le plan de la feuille.

### LE GLUCOSE REPRÉSENTATION DE FISCHER



D(+) Glucose

L(+) Glucose

Les 16 stéréoisomères obtenus sont dans le Document 4.

**Le glucose naturel** est le **D-glucose** et il possède un pouvoir rotatoire (+) et son énantiomère, le L-glucose un pouvoir rotatoire (-) **Exercice n°2**.

### 3) Formules développées cycliques

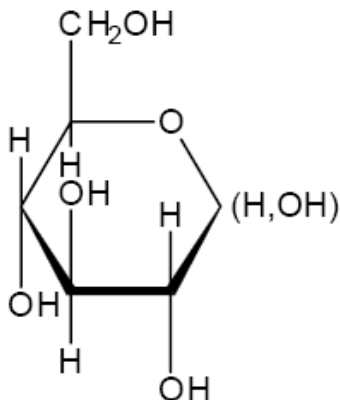
#### a). Diverses objections à la formule linéaire du glucose :

- ⇒ Si le glucose se comporte comme un aldéhyde vrai avec certains réactifs, il n'en est pas de même dans toutes les réactions caractéristiques de la fonction. Par exemple, il ne recolore pas le réactif de Schiff (fuchsine décolorée par  $\text{SO}_2$ ), ce qui est pourtant une caractéristique des aldéhydes. Il ne réagit pas non plus de la même manière que les autres aldéhydes avec le méthanol en milieu acide.
- ⇒ Le pouvoir rotatoire d'une solution de D glucose fraîchement préparée diminue pour se stabiliser au bout d'environ 1 heure. Ce changement (**mutarotation**) traduit une modification de structure qui ne peut pas être expliquée par la forme linéaire.
- ⇒ Par réaction de méthylation, le glucose ne donne pas ce qui est prévisible théoriquement.

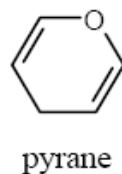
#### b). Représentation cyclique du glucose

Pour expliquer ces anomalies, Tollens, en 1883 va émettre une hypothèse pour les expliquer et arriver à une **représentation cyclique du glucose** :

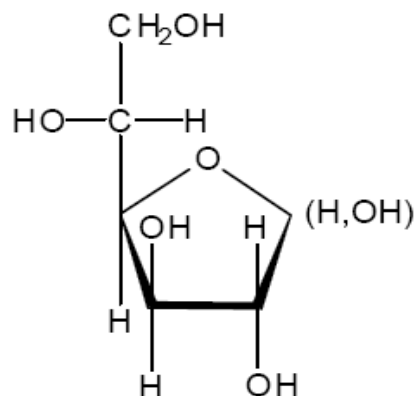
- ⇒ Un **pont oxydique** s'établit par formation d'une **liaison héli-acétalique\*** (Héli-=moitié, vient du grec) interne entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool du même ose, formant ainsi un cycle.
- ⇒ Si le pont oxydique se forme **entre le C<sub>1</sub> et le C<sub>5</sub>**, on obtient un **pyranose**
- ⇒ Si le pont oxydique se forme **entre le C<sub>1</sub> et le C<sub>4</sub>**, on obtient un **furanose**.



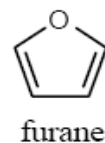
D-(+)-glucopyranose



pyrane



D-(+)-glucofuranose



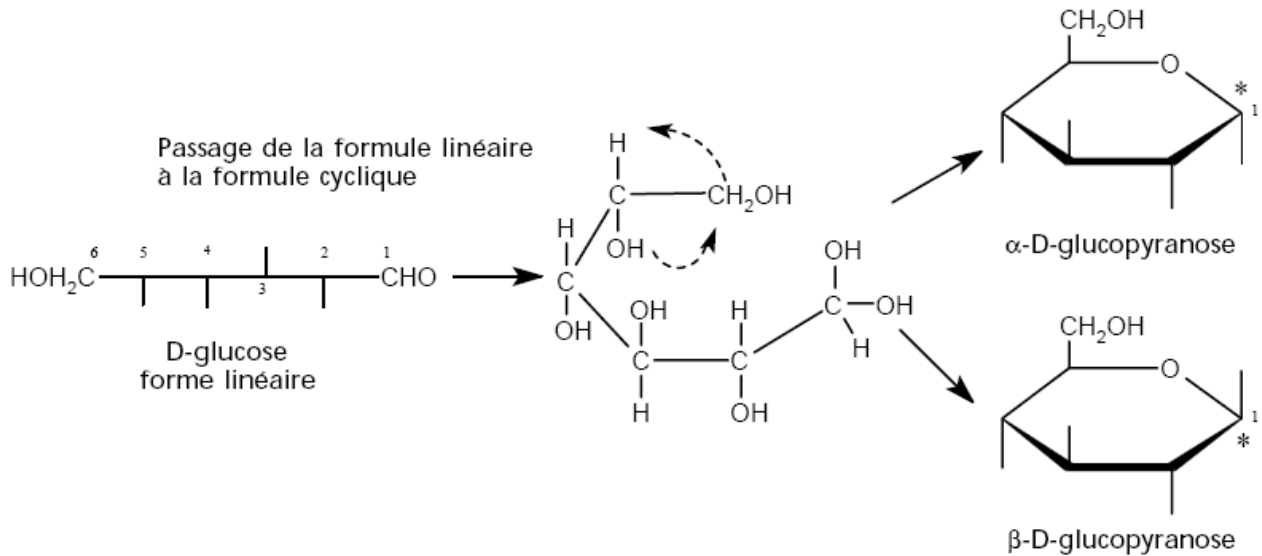
furane



## c) Représentation cyclique de Haworth

### Passage de la forme linéaire à la forme cyclique de Haworth :

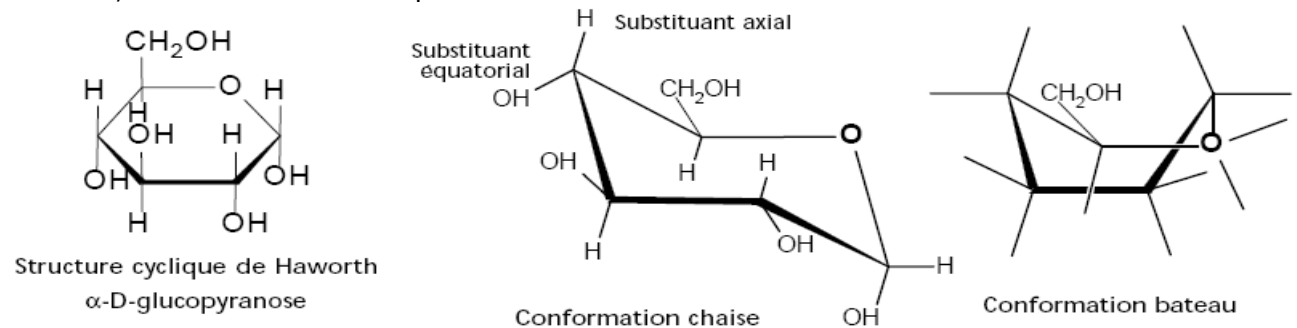
On part de la **forme hydratée** hypothétique de la fonction aldéhyde



L'**anomère  $\beta$**  du D-glucopyranose est prépondérant par rapport à l'**anomère  $\alpha$**  car il est plus stable (ceci car ses 5 substituants sont en position équatoriale).

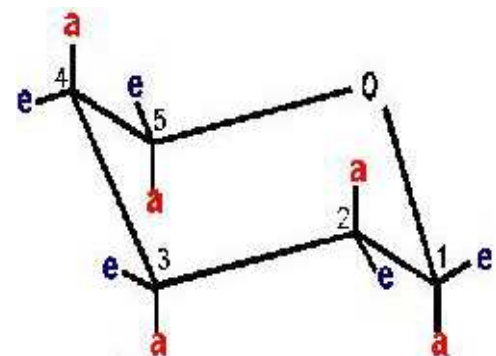
## d) Les conformations chaise et bateau

Cette représentation plane ne correspond pas à la réalité (cf. angle de valence du C). Le cycle pyrane possède une conformation spatiale se présente sous forme **bateau** ou **chaise** ; cette dernière est la plus stable.



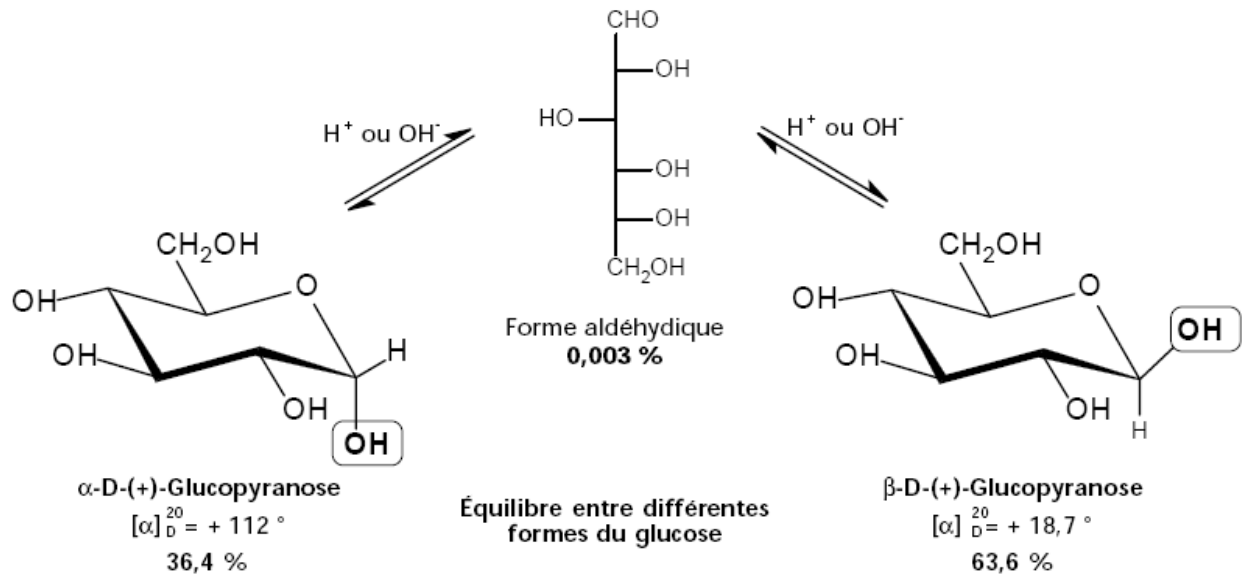
**Dans la conformation bateau**, les substituants à la « proue » et à la « poupe » sont entassés (ce qui provoque un **encombrement stérique**), alors que les autres constituants le long des côtés sont éclipsés ; cela explique que cette conformation est *moins stable*.

**Dans la conformation chaise**, les substituants qui sont orientés parallèlement à l'axe de rotation sont appelés **axiaux [a]** (ils sont bien ajustés) et ceux qui sont orientés en dehors de cet axe de symétrie sont appelés **équatoriaux [e]** (ils sont décalés et se projettent alternativement au-dessus et en-dessous du plan moyen du cycle).



## e) L'équilibre de mutarotation

On peut représenter l'équilibre qui se crée à l'état libre entre les différentes formes du D-glucose ; cet équilibre est appelé **équilibre de mutarotation**.



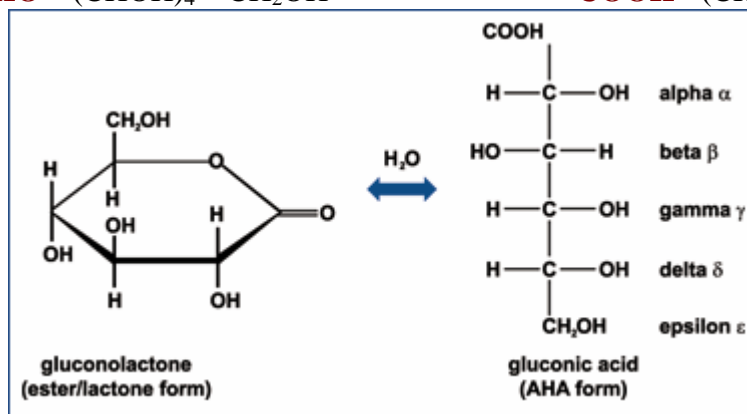
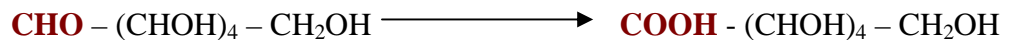
Le glucose existe aussi sous forme **furanique** (sous forme  $\alpha$  et  $\beta$ ). Cependant les formes stables des oses à l'état libre sont les formes pyraniques. **Exercice n°3**

## E. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

### 1) Propriétés de la fonction aldéhyde

#### a) Oxydation douce

La fonction aldéhyde s'oxyde en présence de Brome, d'iode en milieu légèrement alcalin et en présence de  $\text{HNO}_3$  très dilué. On obtient **l'acide gluconique** qui se cyclise en **gluconolactone** (ester interne)



Cette réaction est aussi catalysée par la **GOD** (Glucose OxyDase) ; on l'utilise pour un **dosage enzymatique du glucose sérique**.



#### b) Oxydation forte

Sous l'action de **l'acide nitrique**  $\text{HNO}_3$  à chaud, on oxyde la fonction aldéhyde et la fonction alcool primaire du  $\text{C}_6$  et on obtient ainsi un diacide : **l'acide glucarique**.



#### c) Réduction des complexes cuivriques

Le glucose réduit en milieu alcalin et à chaud le  $\text{Cu}^{2+}$  (liqueur de Fehling) en un précipité rouge d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ; c'est une réaction non stoechiométrique ; elle est utilisée pour le **dosage du glucose**. Voir TP.

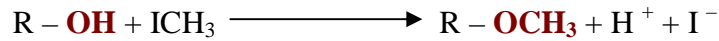
## Biochimie Structurale

### d) Réduction des composés organiques

Le glucose réduit divers composés organiques, dont le **DNS** (acide DiNitroSalicylique) en milieu alcalin et à chaud. Méthode également utilisée pour le **dosage du glucose**. Voir TP.

## 2) Propriétés des fonctions alcools

### a) Méthylation

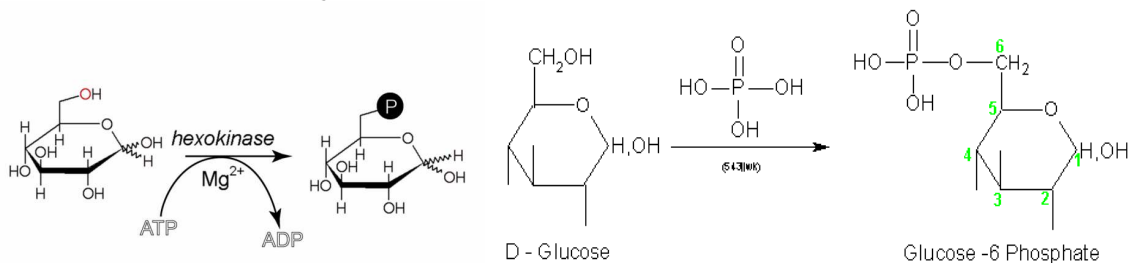
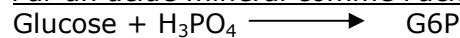


Cette réaction permet de mettre en évidence les fonctions alcools libres.

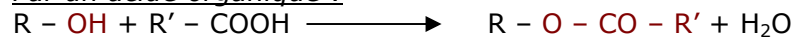
### b) Formation d'esters

Les fonctions alcools primaires et secondaires peuvent être estérifiées par des acides minéraux ou organiques.

Par un acide minéral comme l'acide phosphorique :



Par un acide organique :



Les esters phosphoriques ont une importance fondamentale au niveau métabolique, c'est la forme utilisable par la cellule.

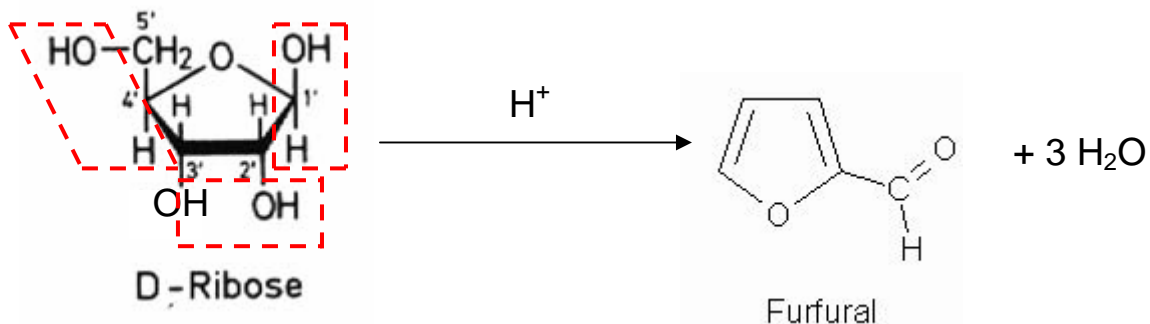
## 3) Les réactions furfuraliques

En milieu acide et à chaud, le glucose subit **une déshydratation interne avec cyclisation**. Le composé ainsi obtenu est un composé **furfuralique** (furfural ou dérivé de furfural).

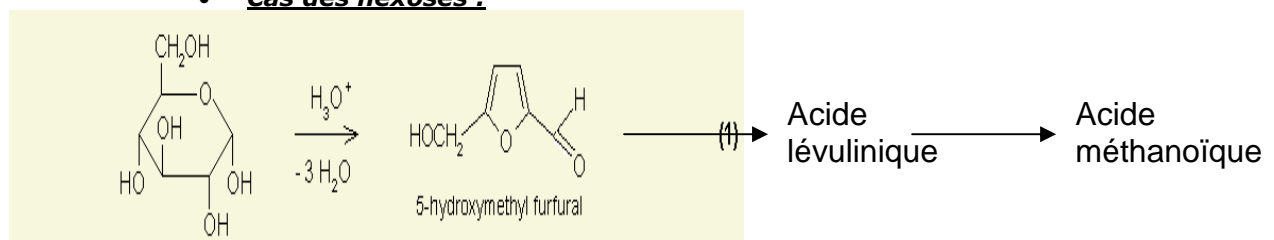
**Remarque :** cette réaction ne peut se faire que si les oses possèdent au moins 5 carbones. On l'observera donc notamment chez **les pentoses et les hexoses**.

**Donner aux élèves juste à titre indicatif :**

- **Cas des pentoses :**



- **Cas des hexoses :**



## Biochimie Structurale

Ces dérivés furfuraliques ont la propriété de se condenser avec **des phénols** ou des **amines cycliques** pour former des **composés colorés** dont la teinte est fonction de l'ose de départ. Selon les conditions d'utilisation de ces réactions, elles permettront soit une analyse qualitative (ex : révélation de la présence d'oses sur une CCM), soit une analyse quantitative (ex : sous forme d'un dosage colorimétrique). Une réaction est couramment utilisée :

- **Réaction de Molish :**

Elle permet la caractérisation de tous les glucides (à partir de 5 carbones). Le furfural formé réagit avec l'**α-naphtol** en milieu sulfurique et à chaud pour donner un composé coloré en brun violet se prêtant à une analyse qualitative (CCM par exemple : chromato sur couche mince en gel de silice).

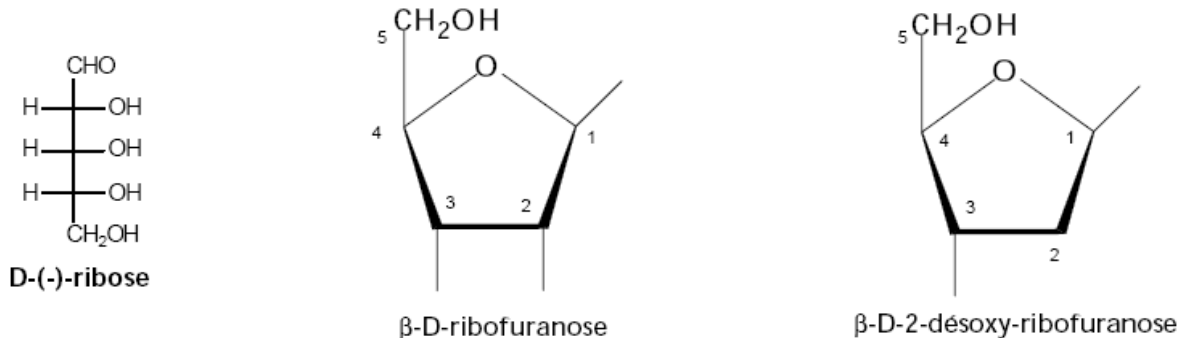
- **Réaction de l'ortho-toluidine :**

En milieu acétique concentré et à chaud, les aldohexoses sont furfuralisés et se condensent à l'ortho-toluidine en donnant une coloration verte qui donne lieu à un dosage.

## F. ETUDE DE QUELQUES OSES D'IMPORTANCE BIOLOGIQUE

### a). Les cétopentoses:

#### ⇒ Le D-Ribose (-)



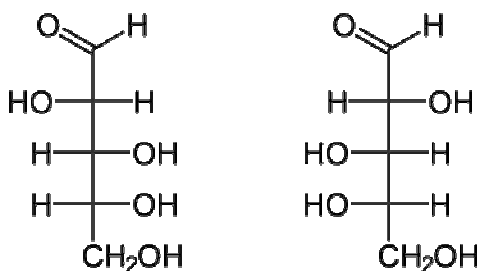
Très rare à l'état libre ou en association avec d'autres oses.

Il est présent dans toutes les cellules à l'état combiné avec l'acide phosphorique et des bases azotées pour former les nucléotides. Il est alors sous la forme **β-D-Ribofuranose** dans l'ADN

#### Remarques :

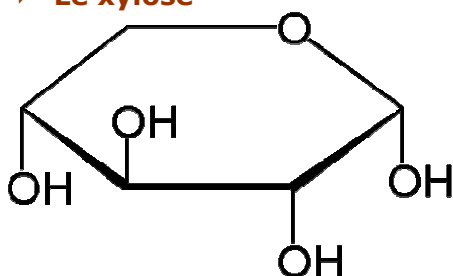
- Forme α-D-Ribofuranose dans la vitamine B12
- Forme β-D-Désoxyribofuranose dans les désoxynucléotides de l'ADN  
(ATTENTION : Le Désoxyribofuranose est un dérivé d'ose)

#### ⇒ Les D et L Arabinoses



L'arabinose est un sucre essentiellement végétal (gommes, fruits), peu métabolisé dans l'organisme humain mais excrété dans l'urine. C'est un épimère du ribose.

#### ⇒ Le xylose



Le xylose est abondant dans les produits d'hydrolyse du bois d'où son autre dénomination « sucre du bois ». Il entre dans la constitution de nombreux osides végétaux. Il n'est pas métabolisé dans l'organisme humain.

## b) Les cétopentoses

Ils sont au nombre de 4 : le **D et L xylulose** et le **D et L ribulose**.

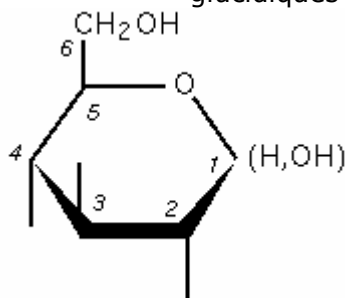
Le **D ribulose** (cétose correspondant au D ribose), est un ose très important bien qu'il ne soit jamais présent en quantité importante. Son ester 1-5 diphosphorique, le **ribulose 1-5 diphosphate** est un intermédiaire important de la *voie des pentoses phosphates* et de la *photosynthèse*.

## c) Les aldohexoses

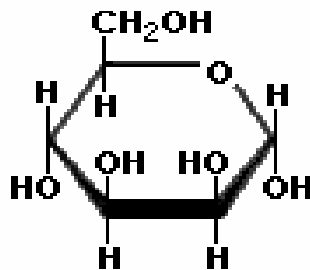
Ils sont 16 : 8 de la série D et 8 de la série L dû à la présence de 4 C\*.

Les 3 plus importants, métabolisés par l'organisme humain sont :

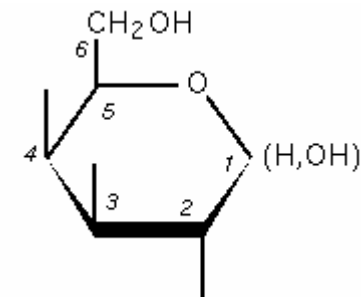
- ⇒ **D-Glucose** : présent dans toutes les cellules à l'état libre et condensé et dans de nombreux liquides de l'organisme.
- ⇒ **D-Mannose** : épimère en 2 du D-Glucose, peu abondant à l'état libre mais fréquent dans les osides végétaux et les lipides complexes.
- ⇒ **D- et L-Galactose** : épimère en 4 du D-Glucose. Peu répandu à l'état libre, c'est l'ose le plus abondant après le glucose dans les combinaisons glucidiques et lipidiques.



D-Glucose



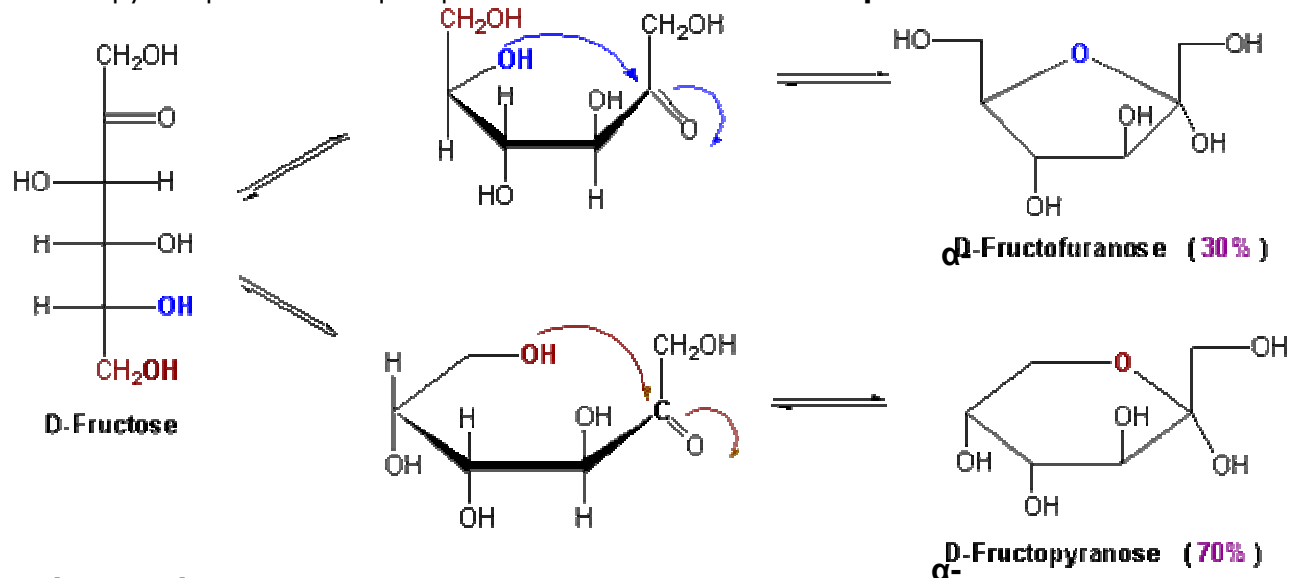
$\alpha$ -D-Mannose



D-Galactose

## d) Les cétohexoses

Chez les cétohexoses les liaisons hémiacétaliques existent également conduisant à des formes pyranique et furanniques présentant des anoméries  $\alpha$  et  $\beta$ .

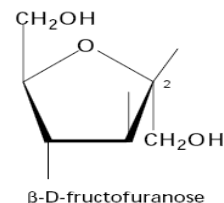
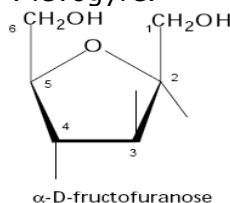
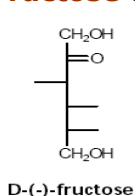


### Mais attention :

- ⇒ Les liaisons 1-5 (pyranes) et 1-4 (furanes) deviennent des liaisons 2-6 et 2-5.
- ⇒ Les formes furanniques, contrairement aux aldohexoses, participent aux équilibres en solution et à de nombreuses combinaisons naturelles. Ex : le fructose ne se rencontre que sous forme furannique dans ses combinaisons.

Le cétohexose le plus important :

- ⇒ **D-Fructose** ou **lévulose** : lévogyre.



## Biochimie Structurale

Cristallise essentiellement sous forme pyranique  $\beta$  (70%), mais est toujours combiné sous forme furanique.

Il présente une **savueur très sucrée**, surtout la forme  $\beta$  alors que certains oses sont amers.

C'est un sucre abondant à l'état libre dans les fruits et le miel, très répandu dans l'ensemble des végétaux à l'état combiné.

Chez l'homme il est métabolisé facilement.

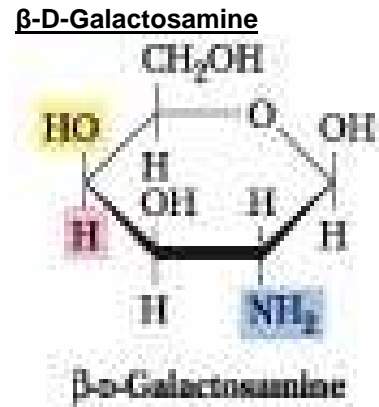
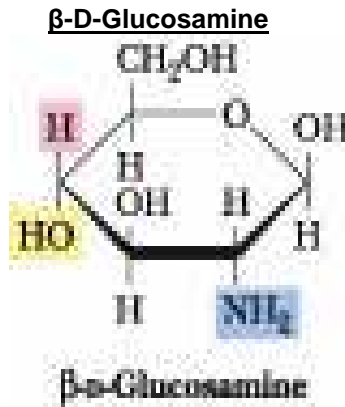
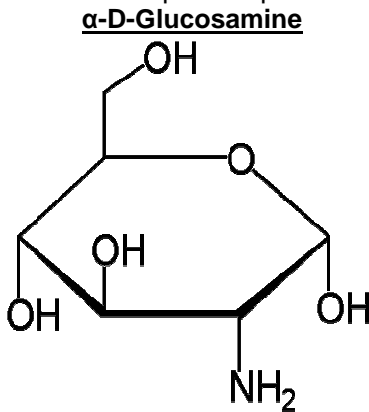
### e) Les heptoses

Seul le sédoheptulose, un cétose, intervient dans les réactions d'interconversion de la voie des pentoses phosphates (voir métabolisme).

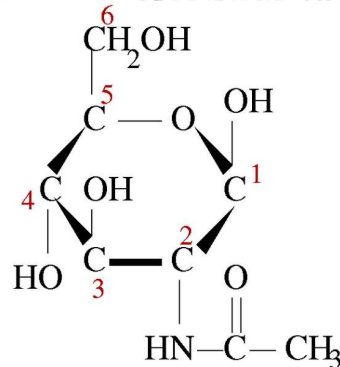
## G. ETUDE DE QUELQUES DERIVES D'OSES AYANT UN INTERET BIOLOGIQUE.

### 1) Les osamines. (A connaître)

Les 2 plus importantes sont des **hexosamines**.



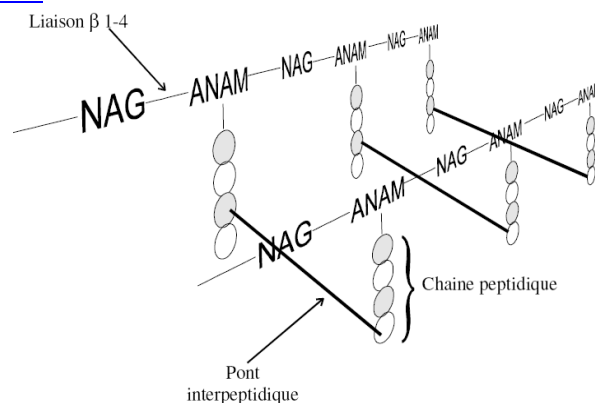
On les rencontre dans les polysides, le plus souvent sous forme acétylées, comme dans la molécule de : **N-acétyl-glucosamine**

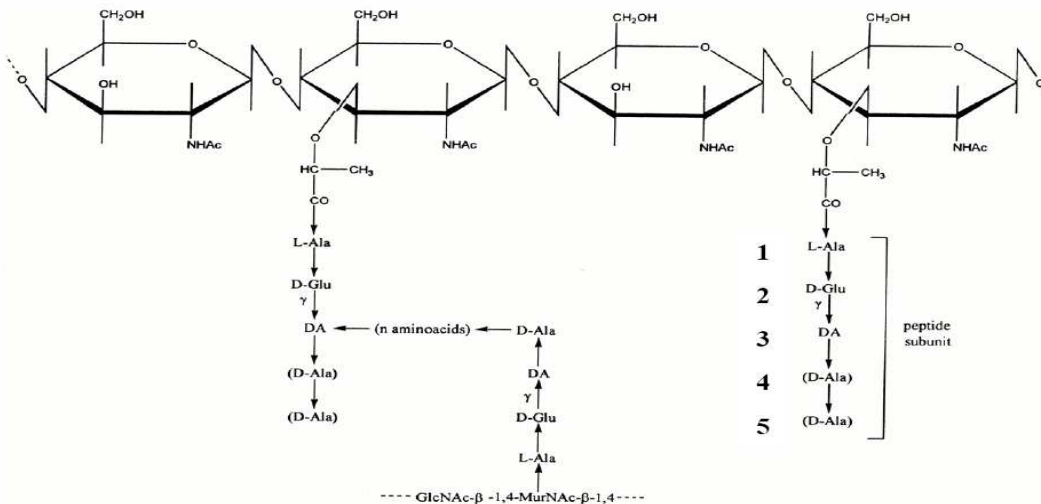


Ce composé se retrouve en tant que constituant de la **muréine (peptidoglycane) des parois bactériennes**, ou encore de **la chitine des insectes et crustacés**. La présence de la fonction amine acétylée la rend plus résistante à l'hydrolyse\*.

### 2) L'acide N-Acétilmuramique.

Avec la N-acétyl-glucosamine, il entre pour une part importante dans la composition du **mucopolysaccharide** des parois bactériennes et est responsable **de la solidité et de la rigidité des parois bactériennes**.



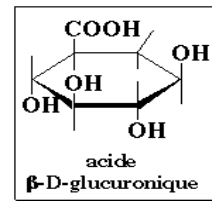
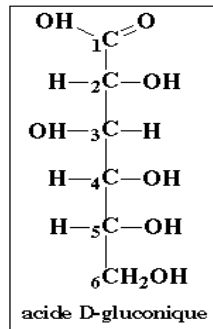


**NAG** - **NAM** - **NAG** - **NAM**  
**NAM** = Acide N-acétylmuramique  
**NAG** = Acide N-acétyl-glucosamine

### 3) Les acides uroniques

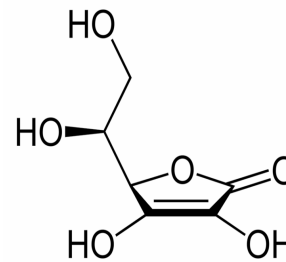
Ils dérivent des aldoses par oxydation de la fonction alcool primaire du carbone 6. Le représentant principal est :  
 Ex : **Acide D-glucuronique**.

Il entre dans la composition, notamment, de l'**héparine**.  
 Il est le précurseur de la voie de synthèse de la **vitamine C**



### 4) La vitamine C ou acide L-ascorbique *Donné à titre indicatif*

Elle dérive d'un aldohexose, le L-gulose. Elle est la lactone de l'acide L-gulonique (revoir les réaction d'oxydations douces). **Acide L-ascorbique**.

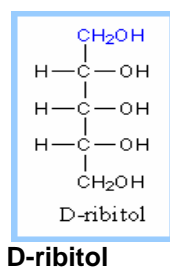
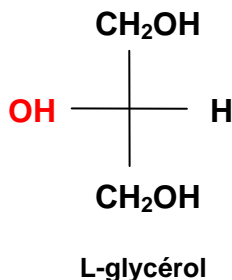
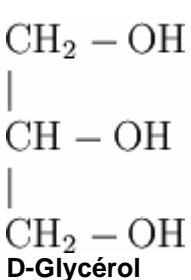


Il joue un rôle important dans les réactions d'oxydo-réductions cellulaires et **protège les membranes**.

Présent dans la plupart des aliments frais d'origine végétale, l'acide ascorbique est également synthétisé par de nombreux animaux. Mais l'Homme et le cobaye ne peuvent réaliser cette synthèse au cours de leur métabolisme glucidique. Pourtant, cette substance leur est indispensable et doit donc être apportée par l'alimentation : l'acide ascorbique est donc une **vitamine** pour ces organismes.

### 5) Le glycérol et le ribitol

Ce sont des **polyalcools acycliques\***, qui dérivent respectivement de la réduction du **glycéraldéhyde et du ribose**.



Outre le fait que le glycérol tient une place importante dans les voies métaboliques, il est, avec le ribitol un constituant **des acides teichoïques et lipoteichoïques** de la paroi des bactéries **Gram +**