



UFR

Biosciences

Université Claude Bernard Lyon 1

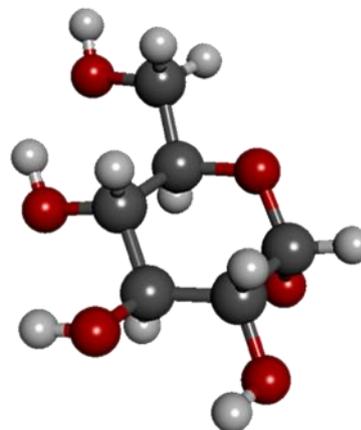
Université Claude Bernard



Lyon 1

LICENCE SCIENCES, TECHNOLOGIES, SANTE
MENTION BIOCHIMIE
UE CHIMIE ET BIOCHIMIE DES GLUCIDES
BCH1008L - 1^{ère} ANNEE

CHIMIE ET BIOCHIMIE DES GLUCIDES



FASCICULE DE COURS

2022-2023

Sommaire

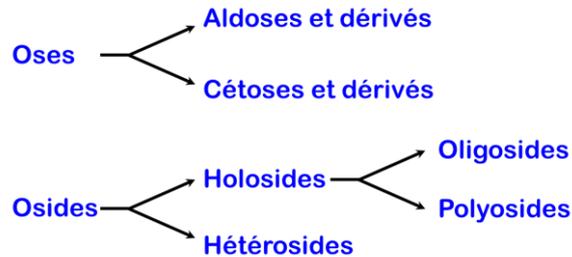
1. Introduction	3
2. Les oses (Monosaccharides)	3
2.1. Isomérisation	3
2.2. Filiation	4
2.3. Structure cyclique.....	9
2.4. Conformations	17
Exercice 4. Nommer les composés suivants :	18
3. Propriétés physiques des oses	18
3.1. Solubilité	18
3.2. Loi de Biot et pouvoir rotatoire.....	18
Annexe	21
Quelques fonctions organiques rencontrées en biochimie	21

Chimie et Biochimie des Glucides

1. Introduction

Les glucides viennent du mot grec "glukus" qui signifie "doux"

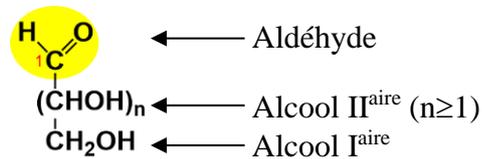
Classification des glucides :



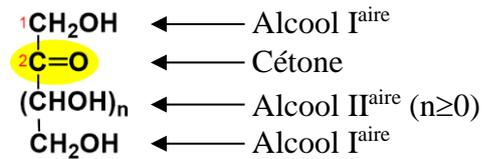
2. Les oses (Monosaccharides)

La formule brute d'un ose :

Formule générale d'un aldose :

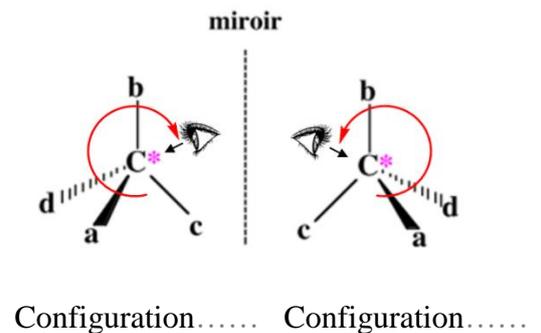


Formule générale d'un cétose :



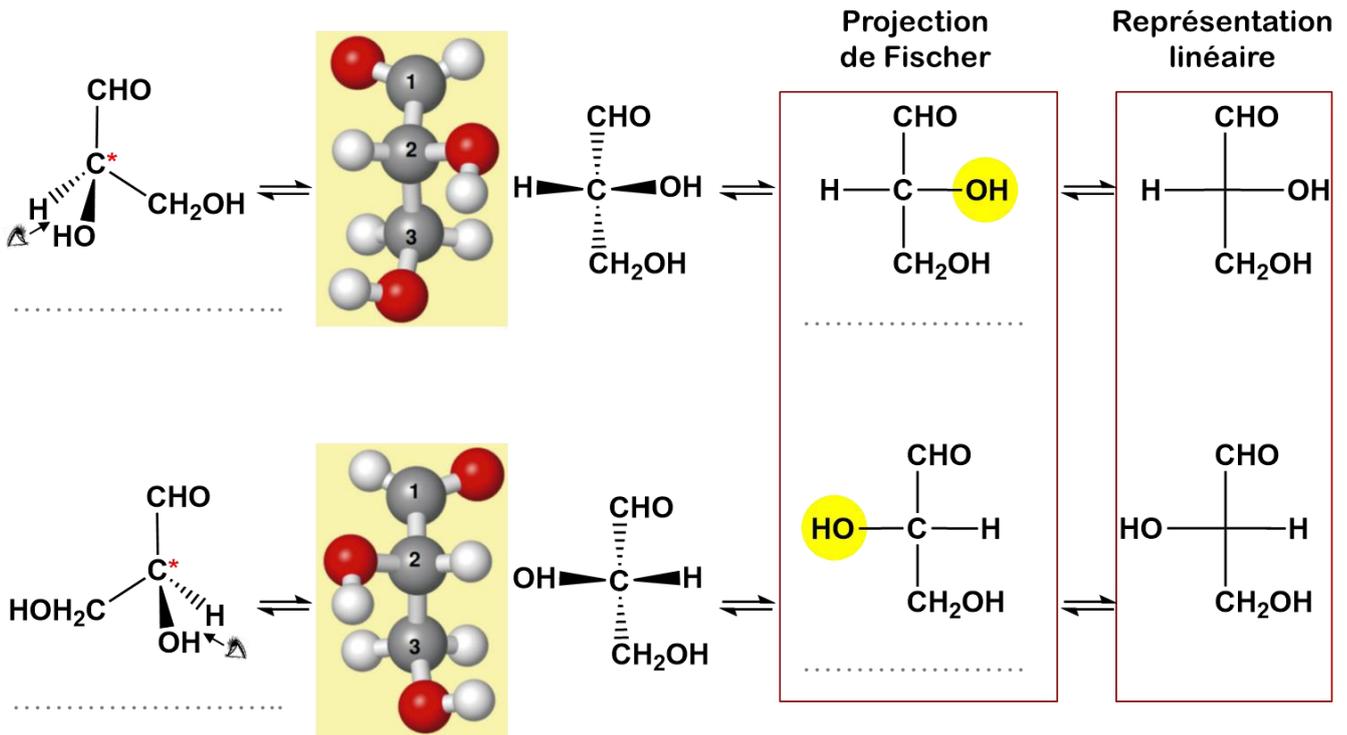
2.1. Isomérisation

- Une molécule chirale possède au moins un C
(centre chiral, noté C*).
- Nomenclature absolue du centre chiral : Règles séquentielles de Cahn, Ingold, Prelog.
 - Les 4 substituants sont classés par ordre de priorité selon l'ordre décroissant des numéros atomiques des atomes liés au C* (a>b>c>d)
 - On vise l'atome suivant l'axe C* → d
 - Séquence a, b, c
 - ✓ sens des aiguilles d'une montre : configuration R (*rectus*)
 - ✓ sens contraire des aiguilles d'une montre configuration S (*sinister*)
- 2 isomères, images l'un de l'autre dans un miroir, qui ne peuvent pas être superposées. Ce sont 2



Chimie et Biochimie des Glucides

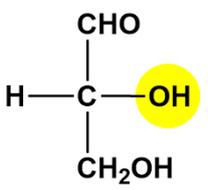
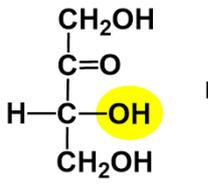
Différentes représentations du glycéraldéhyde :



Dans l'énantiomère D (*dexter*), le OH porté par le C* est

Dans l'énantiomère L (*laevus*), le OH porté par le C* est

2.2. Filiation

Aldoses		Cétooses	
	\Rightarrow		\Rightarrow
.....	Aldoses	Cétooses

Par analogie avec le D ou L-glycéraldéhyde, tous les oses sont classés dans Cette classification repose sur la position de la fonction alcool secondaire

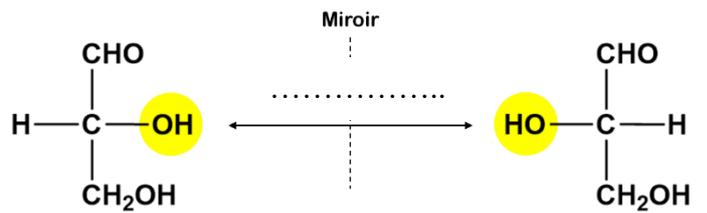
- Si le groupement OH porté par le C* le plus éloigné de la fonction aldéhyde ou cétone est situé à droite de l'axe formée par la molécule en représentation de Fischer : l'ose appartient
- Si le groupement OH porté par le C* le plus éloigné de la fonction aldéhyde ou cétone est situé à gauche de l'axe formée par la molécule en représentation de Fischer: l'ose appartient

La plus grande majorité des oses naturels sont de

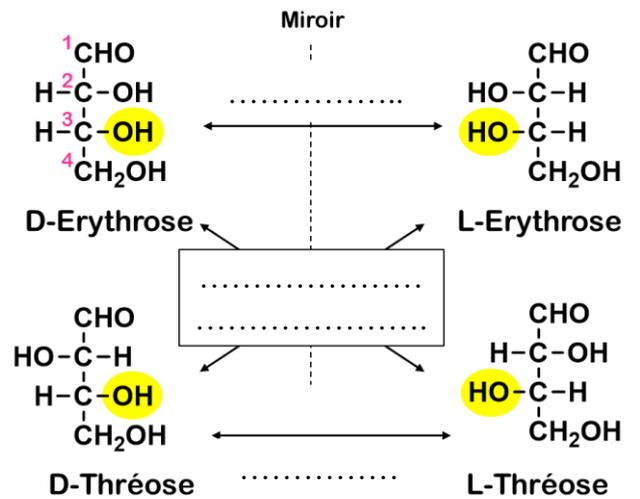
Chimie et Biochimie des Glucides

Aldoses :

- Aldotrioses : 1 C*
stéréoisomères
 d'énantiomères



- Aldotétraoses : 2 C*
 stéréoisomères
d'énantiomères



Des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères sont

Ex : le D- et le L-thréose sont les du D-érythrose

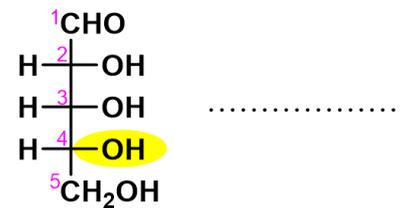
Épimères :

.....

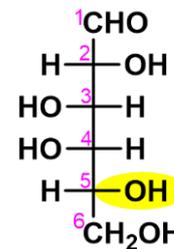
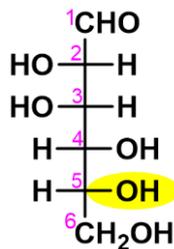
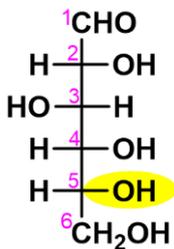
Ex : le L-thréose est l'épimère en

du D-érythrose

- Aldopentoses : 3 C*
stéréoisomères
d'énantiomères



- Aldohexoses : 4 C*
stéréoisomères
d'énantiomères dont :



.....

.....

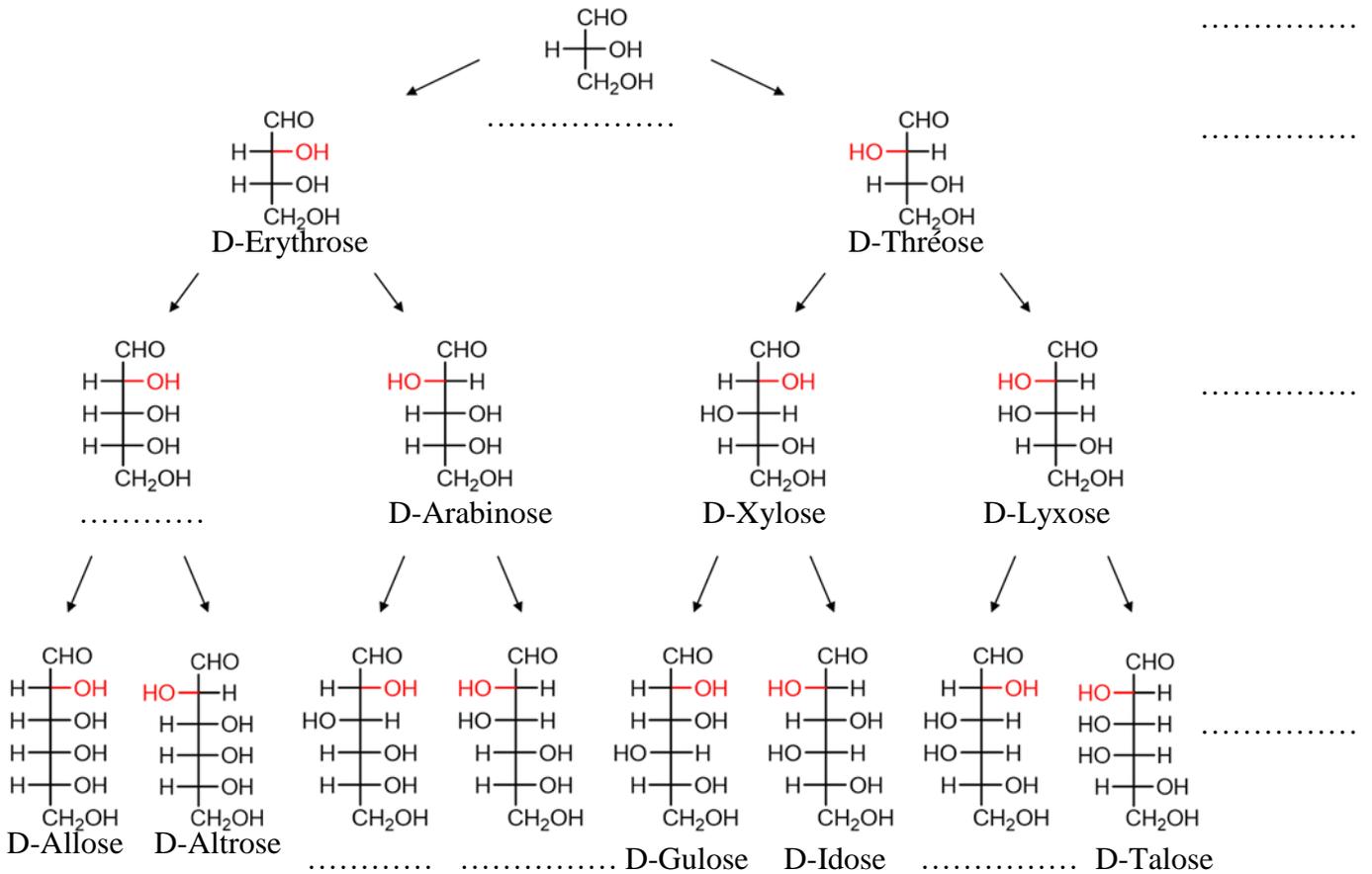
.....

épimère endu D-glucose

épimère endu D-glucose

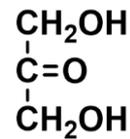
Chimie et Biochimie des Glucides

Filiation des D-aldoses :

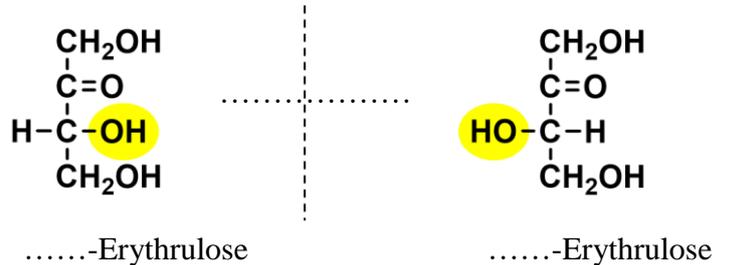


Cétooses :

- Le cétoose le plus simple n'a pas de centre chiral, c'est :
..... :

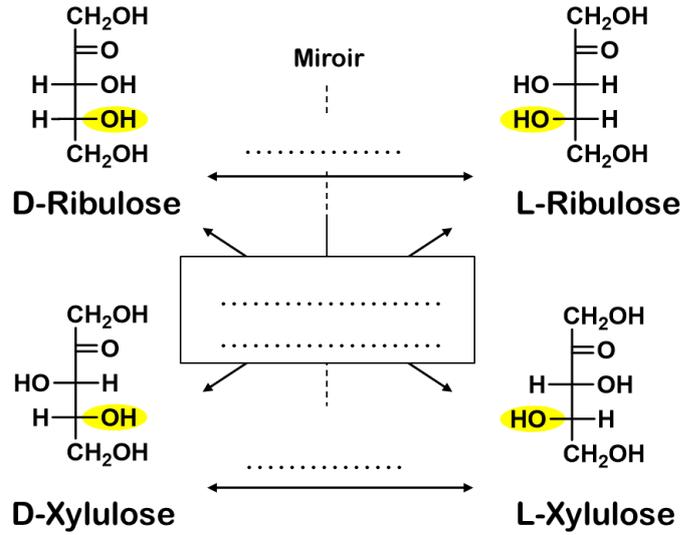


- Cétotétroses : 1 C*
..... stéréoisomères
..... d'énantiomères



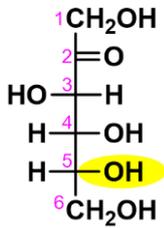
Chimie et Biochimie des Glucides

- Cétopentoses : 2 C*
 - stéréoisomères
 - d'énantiomères

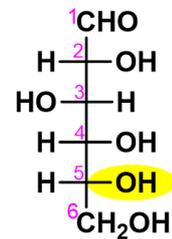


- Cétohexoses : 3 C*
 -stéréoisomères
 -d'énantiomères

D- et L-Psicose, D- et L-Fructose, D- et L-Sorbose, D- et L-Tagatose



Le fructose est qui correspond au : les OH portés par les C 3, 4 et 5 sont

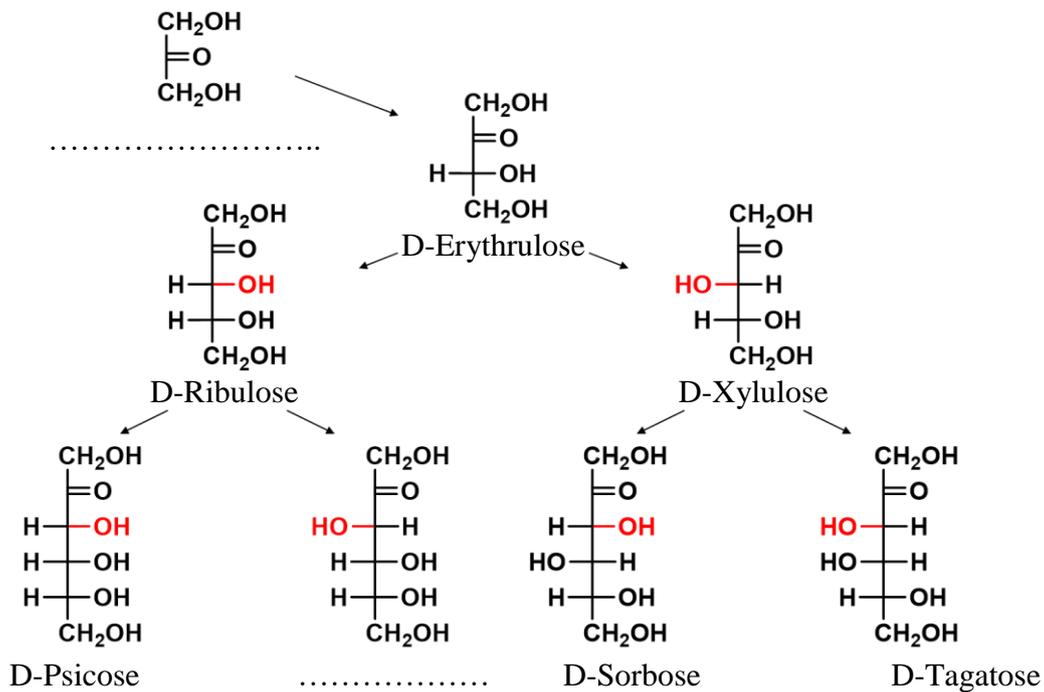


.....

.....

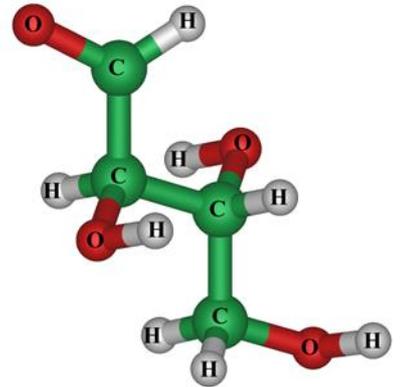
Chimie et Biochimie des Glucides

Filiation des D-cétooses :



Exercice 1. Soit la molécule :

- Combien de carbones stéréogènes possède cette molécule ?
- Quelle est la configuration absolue de ses carbones stéréogènes ?
- A quelle famille d'ose appartient-elle ?
- Comment définit-on la série d'un ose d'une manière générale ?
- A quelle série appartient cet ose ?
- En général, à quelle série appartiennent les oses naturels ?
- Ecrire la structure de cette molécule et celle de son épimère en C3 en projection de Fischer.
- Combien de stéréoisomères possède cette molécule ?
- Comment appelle-t-on les stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères ?
- Ecrire tous les stéréoisomères de cette molécule et préciser ceux qui sont énantiomères.

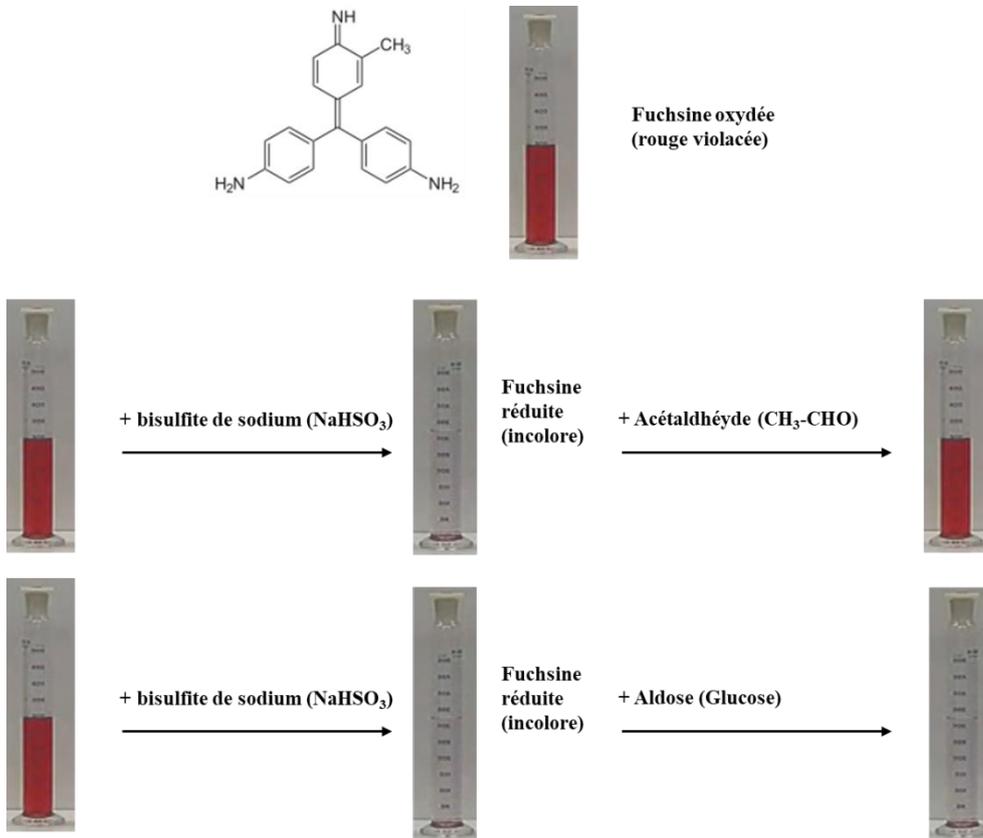


Chimie et Biochimie des Glucides

2.3. Structure cyclique

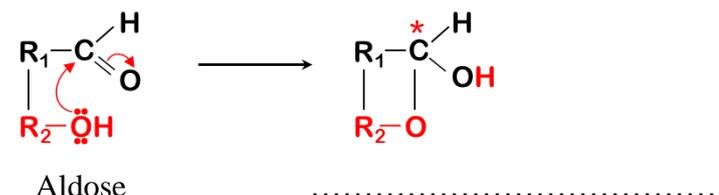
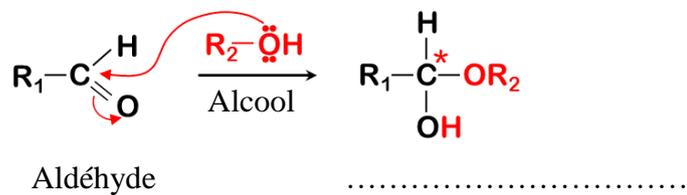
- Objection à la structure linéaire des oses :

- Les aldoses, contrairement aux aldéhydes, ne recolorent pas la fuchsine décolorée par le bisulfite de sodium, NaHSO₃ :



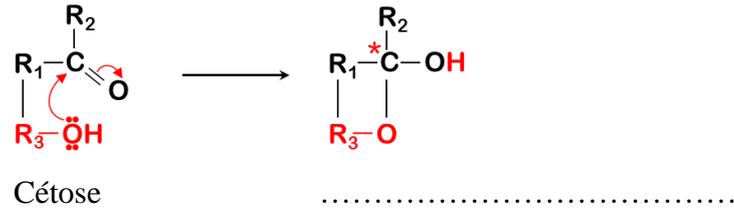
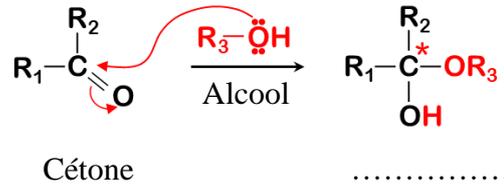
- Cyclisation des oses :

- La cyclisation des aldoses s'explique par la formation d'un **hémiacétal** intra-moléculaire :

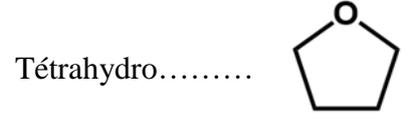
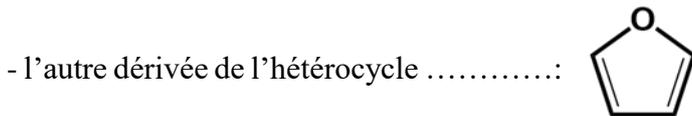
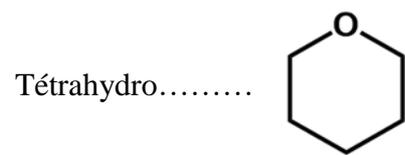
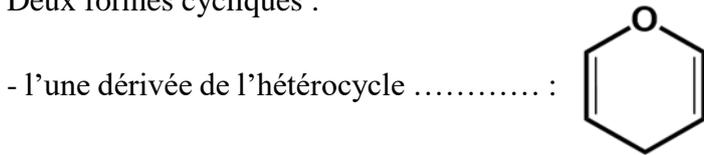


Chimie et Biochimie des Glucides

- La cyclisation des cétones s'explique par la formation d'un intra-moléculaire :



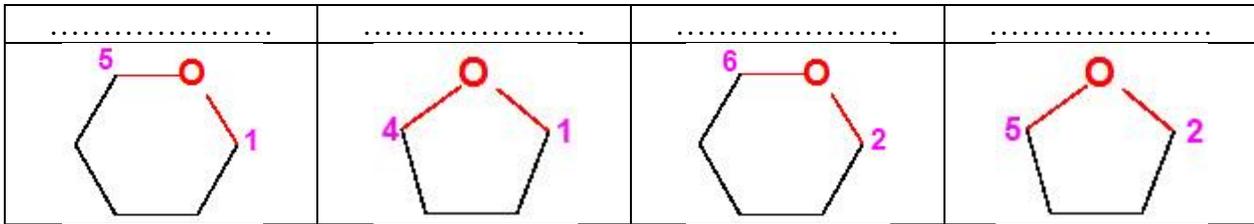
Deux formes cycliques :



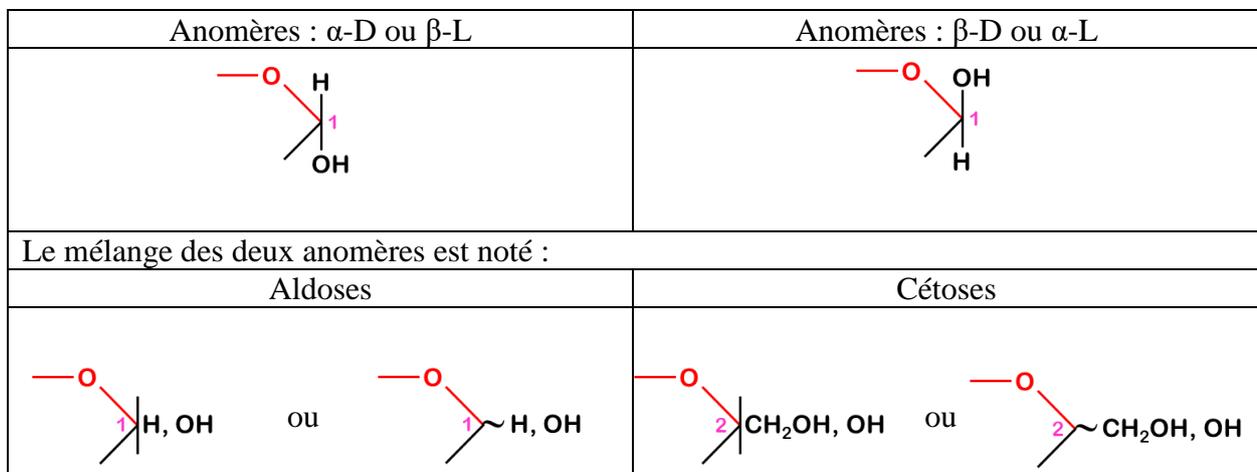
Chimie et Biochimie des Glucides

- Règles de cyclisation:

- Les C impliqués dans le pont oxydique sont :

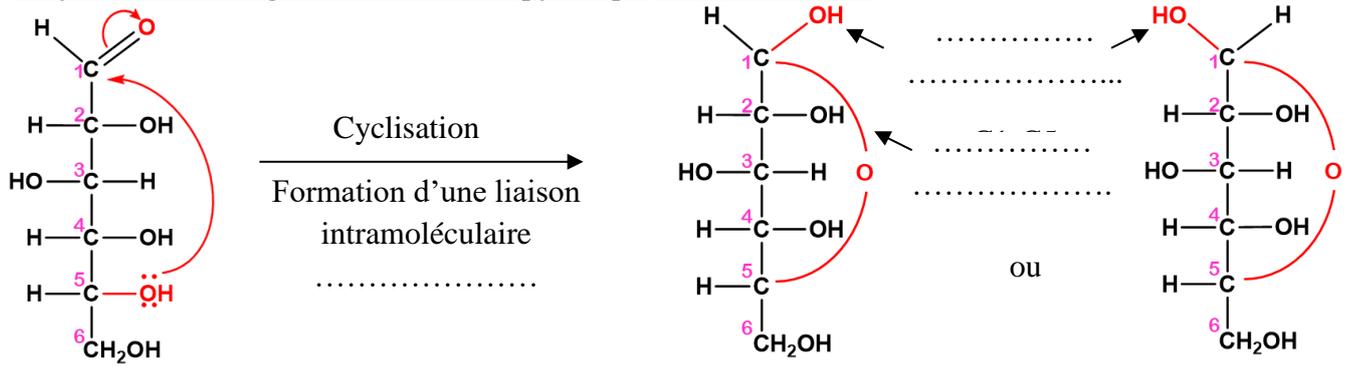


- Le pont oxydique est écrit du côté où se trouve le OH alcoolique qui sert à faire ce pont.
- Si le OH anomérique est α , il s'écrit du même côté que le OH qui définit la série.
- Un substituant écrit à droite dans la formule linéaire est placé en dessous du plan dans la forme cyclique.
- Un substituant écrit à gauche dans la formule linéaire est placé au-dessus du plan dans la forme cyclique.
- Si le pont oxydique est écrit à droite dans la formule linéaire, le reste de la chaîne (${}^6\text{CH}_2\text{OH}$ ou ${}^5\text{CHOH}-{}^6\text{CH}_2\text{OH}$) bascule sur la gauche et est situé au-dessus du plan.
- Si le pont oxydique est écrit à gauche dans la formule linéaire, le reste de la chaîne (${}^6\text{CH}_2\text{OH}$ ou ${}^5\text{CHOH}-{}^6\text{CH}_2\text{OH}$) bascule sur la droite et est situé en-dessous du plan.



Chimie et Biochimie des Glucides

- Cyclisation du D-glucose sous forme pyranique (Tollens, 1884) :

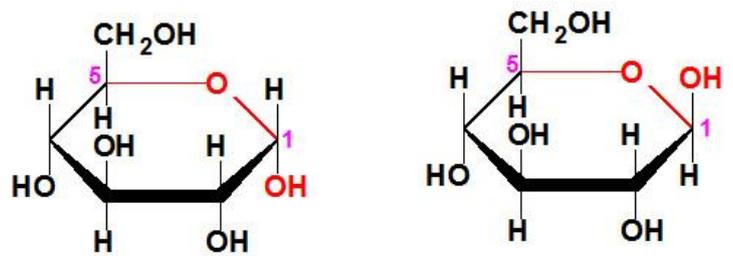


.....
Représentation de
.....

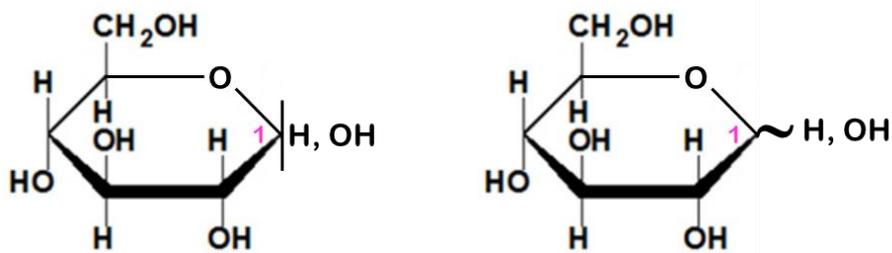
Représentation

- Le C1 est appelé C
- ou
- L'hydroxyle porté par le C1 est dit :
 -
 - ou
 - ou

Du fait de la cyclisation, le C1 devient, on obtient



Représentation de



..... : mélange des 2 anomères

Chimie et Biochimie des Glucides

- Cyclisation du D-Glucose sous forme furanique :

Chimie et Biochimie des Glucides

- Cyclisation du D-Fructose sous forme furanique :



Chimie et Biochimie des Glucides

- Ecrire les formules cycliques du α -D-fructopyranose et β -D-fructopyranose en représentations de Tollens et de Haworth :



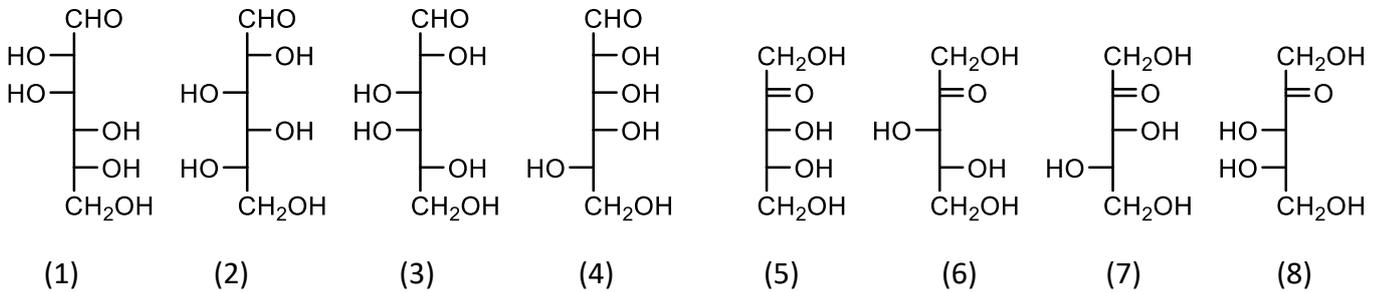
Chimie et Biochimie des Glucides

- Ecrire les formules cycliques du α -L-Galactopyranose en représentations de Tollens et de Haworth :

- Ecrire les formules cycliques du β -D-Ribofuranose en représentations de Tollens et de Haworth :

Chimie et Biochimie des Glucides

Exercice 2. Dans cette série de sucres, lesquels sont des pentoses, des hexoses, des aldoses, des cétooses ? Ces oses appartiennent-ils à la série D ou L ? Lesquels sont des stéréoisomères, des diastéréoisomères, des énantiomères ou des épimères ?

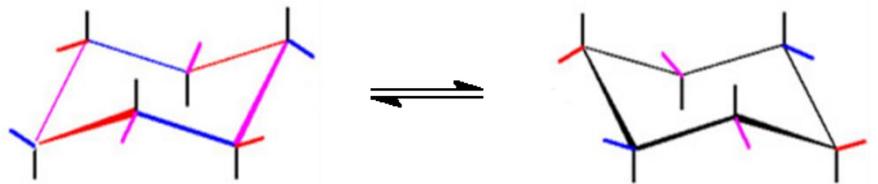


Décrire le passage de la forme linéaire du sucre (3) aux formes cycliques pyranique et furanique.

Exercice 3. Ecrire la formule cyclique du β-D-glucopyranose, du β-L-mannopyranose, de l'α-D-fructopyranose, de l'α-L-xylofuranose, du β-D-ribofuranose et du β-L-tagatofuranose (le tagatose est l'épimère en C-4 du fructose).

2.4. Conformations

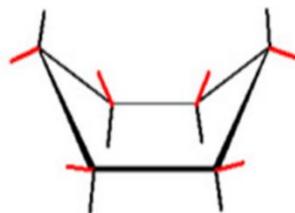
- Forme chaise :
thermodynamiquement
.....



Liaisons axiales —

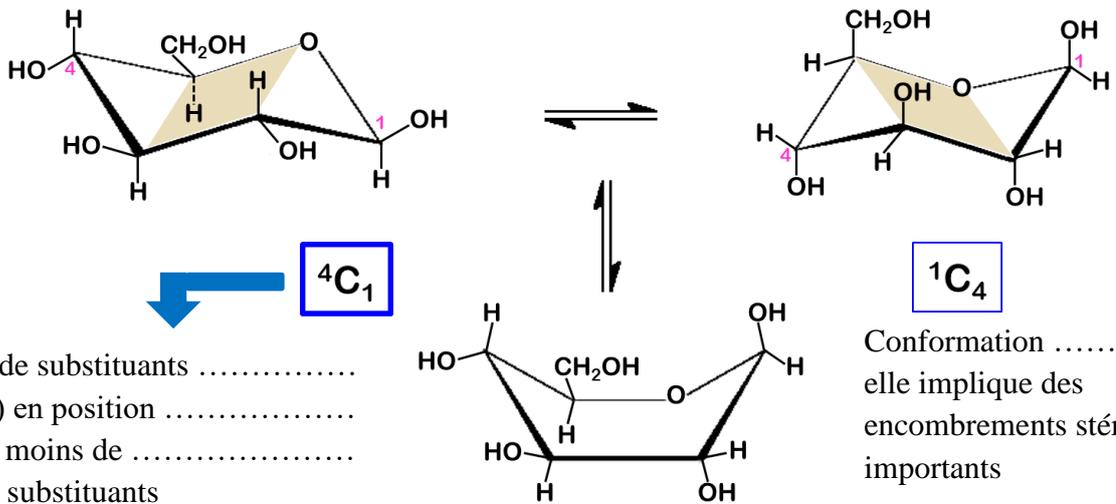
Liaisons équatoriales — — —

- Forme bateau

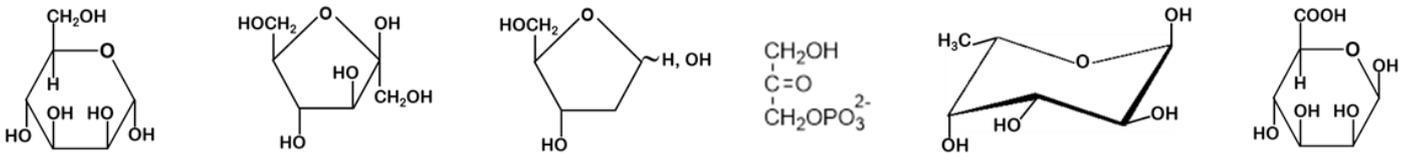


Chimie et Biochimie des Glucidess

- Conformations du β-D-Glucopyranose :



Exercice 4. Nommer les composés suivants :



3. Propriétés physiques des oses

3.1. Solubilité

Les oses sont généralement très solubles dans l'eau (présence d'hydroxyyles) et peu ou pas solubles dans les alcools.

3.2. Loi de Biot et pouvoir rotatoire

La loi de Biot exprime la proportionnalité entre l'angle de déviation de la lumière polarisée (α_{obs}) d'un milieu et les concentrations en produits optiquement actifs:

$$\alpha_{obs} = [\alpha]_D^T \cdot l \cdot C$$

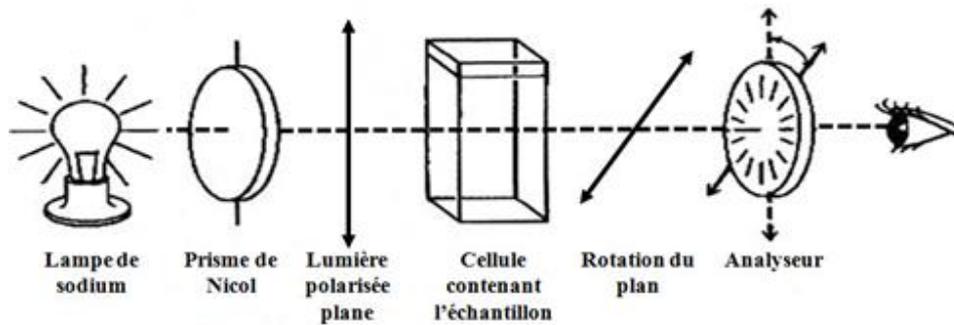
- α_{obs} : rotation observée (.....)
- $[\alpha]_D^T$: pouvoir rotatoire spécifique (.....)
- l : longueur du tube polarimétrique (.....)
- C : concentration de la solution (.....)
- T : température (20 °C)
- D : raie D du sodium (589 nm)

Le pouvoir rotatoire spécifique ($[\alpha]$) est le pouvoir rotatoire (α_{obs}) d'une solution de concentration égale mesuré dans un tube polarimétrique long de

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha_{obs}}{l \cdot C}$$

Chimie et Biochimie des Glucides

Polarimètre :



Deux énantiomères possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques. Ils ne diffèrent que par le fait qu'ils dévient le plan de la lumière polarisée d'un même angle mais en sens opposé.

- l'un est dit, son pouvoir rotatoire spécifique est de signe
- l'autre est dit, son pouvoir rotatoire spécifique est

	$[\alpha]$ (degré.dm ⁻¹ .g ⁻¹ .mL)
D-(+)-glycéraldéhyde	+14,5
L-(-)-glycéraldéhyde	-14,5
D-(+)-glucose	+52,7
α -D-(+)-glucopyranose	+112
β -D-(+)-glucopyranose	+19
D-(-)-fructose	-92,2
D-(+)-mannose	+14,5
D-(-)-ribose	-23,7

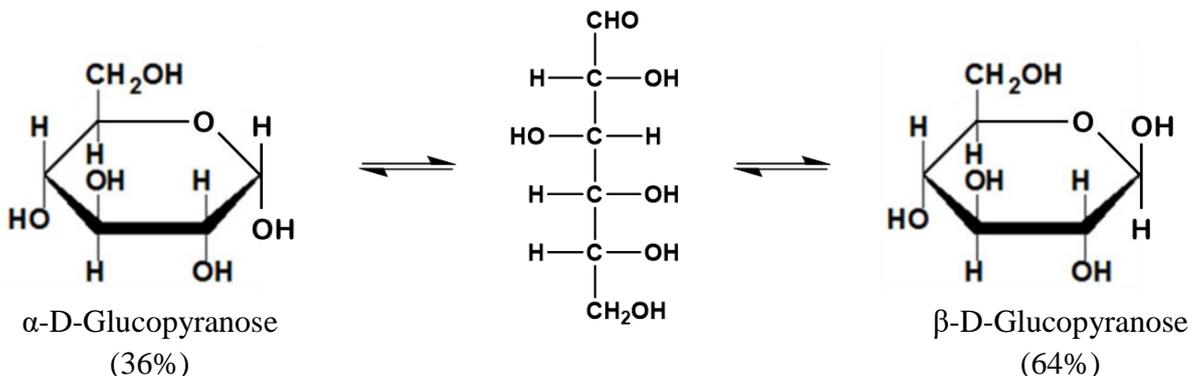
La loi de Biot est : le pouvoir rotatoire α d'un mélange de molécules optiquement actives est de leurs pouvoirs rotatoires α_i :

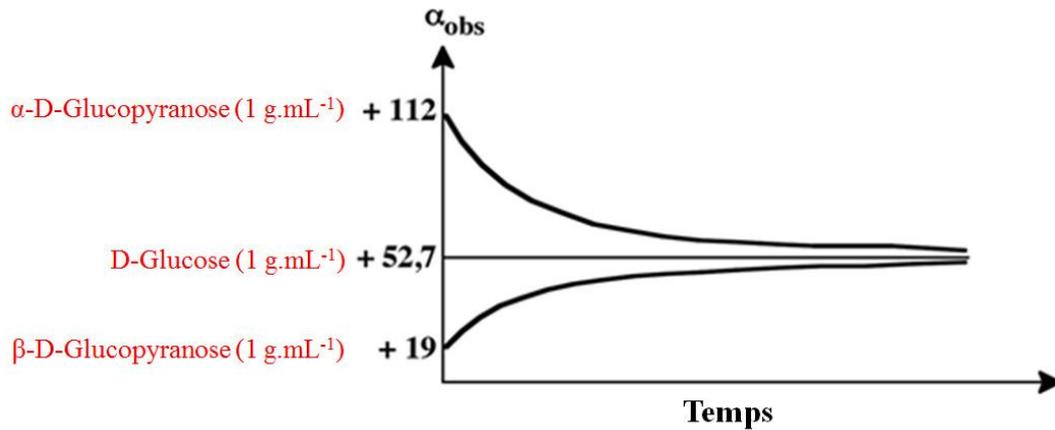
$$\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha_i = \sum_{i=1}^n \left([\alpha_i]_D^T \cdot l \cdot C_i \right)$$

- Objection à la structure linéaire des oses :

Le pouvoir rotatoire d'une solution fraîchement préparée de glucose évolue avec le temps, signe d'une modification de la structure de la molécule en solution :

Ex. Mutarotation du D-Glucose : des anomères α et β en solution aqueuse:



Chimie et Biochimie des Glucides


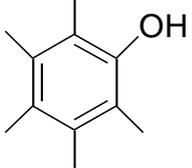
Exercice 5. Le pouvoir rotatoire d'une solution de D-xylose, mesuré dans un tube polarimétrique long de 20 cm, est de + 2,85 degrés. Quelle est la concentration en D-xylose, exprimée en g.L^{-1} et en mol.L^{-1} ? *N.B. Le pouvoir rotatoire spécifique du D-xylose est de + 19 degré. $\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{mL}$.*

Exercice 6. Une solution A renfermant du saccharose possède un pouvoir rotatoire de +1,05 degré. Calculer la concentration molaire de cette solution. Quel serait l'angle observé, si on ajoutait dans 1 L de cette solution 10 g de fructose.

N.B. : Le pouvoir rotatoire spécifique (en degré. $\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{mL}$) du saccharose est de +66,6 et celui du D-fructose est de -92.

La masse moléculaire du saccharose est de 342 g.mol^{-1} . La longueur du tube polarimétrique est de 10 cm.

Chimie et Biochimie des Glucides
Annexe
Quelques fonctions organiques rencontrées en biochimie

FONCTION CHIMIQUE		FORMULE
Hydrocarbures	Alcane	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$
	Alcène	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
	Alcyne	$-C \equiv C-$
	Cycloalcane	
Fonctions monovalentes	Alcool	$\begin{array}{c} H \\ \\ R-C-OH \\ \\ H \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} H \\ \\ R_1-C-OH \\ \\ H \end{array} & \begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1-C-OH \\ \\ H \end{array} & \begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1-C-OH \\ \\ R_3 \end{array} \\ \text{Alcool I} & \text{Alcool II} & \text{Alcool III} \end{array}$
	Amine	$\begin{array}{c} R_1-N-R_3 \\ \\ R_2 \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} R_1-N-H \\ \\ H \end{array} & \begin{array}{c} R_1-N-R_2 \\ \\ H \end{array} & \begin{array}{c} R_1-N-R_3 \\ \\ R_2 \end{array} \\ \text{Amine I} & \text{Amine II} & \text{Amine III} \end{array}$
	Ether-oxyde	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$
	Halogénure	$\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \end{array} \quad (X=F, Cl, Br, I)$
	Phénol	
	Thiol	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$
	Fonctions bivalentes	Aldéhyde
Cétone		$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-R_2 \end{array}$
Imine		$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C=N-R_3 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$
Fonctions trivalentes	Acide carboxylique	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ OH \end{array}$


Chimie et Biochimie des Glucides

	Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{O}-\text{R}_2 \end{array}$
	Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array} \end{array}$
	Anhydride d'acide	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$