Biochimie Structurale

Plan du Cours

Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

1. Les oses
2. Les oligosides
3. Les polysaccharides
4. Les hétérosides

Plan du Cours

Chapitre II : Structure et propriétés des lipides

1. Les acides gras

2. Les acylglycérols

3. Principaux constituants des membranes biologiques

Plan du Cours

Chapitre III : Structure et propriétés des amino-acides et des protéines

1. Les acides aminés
2. Les Peptides
3. Les Protéines

Plan du Cours

Chapitre IV : Structure et propriétés des acides nucléiques

1. Constituants des acides nucléiques
2. Structure des acides nucléique
3. Caractéristiques physico-chimiques et fonctionnelles de l'ADN

introduction

Biochimie

- Chimie des molécules du vivant ;
- Etude de la structure et de la conformation des molécules du vivant
- Etude de leurs transformations lors de réactions chimiques *in vivo*.

introduction

Biochimie

Molécules biologiques sont groupées en 3 classes :

Glucides, Lipides* et *Protéines

4ème classe : A.N → *matériel génétique de la cellule*

Les briques moléculaires permettant de fabriquer les cellules vivantes

⇒ « nous sommes faits de ce que nous mangeons »

Chapitre 1:

Structure et propriétés des glucides

Structure et propriétés des glucides

- OSES
- FILIATION DES OSES
- CYCLISATION
- OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE
- LIAISON OSIDIQUE
- HOLOSIDES
- HÉTEROSIDES
- CARACTÉRISATION DES GLUCIDES

Glucides

Classe prépondérante (en masse) des molécules organiques

Molécules partiellement réduites, souvent solubles dans l'eau, et remplissant de multiples fonctions

- Réservoir d'énergie (glucose, glycogène, amidon, saccharose)
- Rôle structurel (chitine, cellulose)
- Point de départ pour la synthèse d'autres constituants
- Intervenant dans la structure de ADN et ARN
- Garnissant certaines protéines ou lipides

Classification des Glucides

Glucides

oses

(Monosaccharides)
Unités simples
non hydrolysables
+
dérivésd'oses

= $(CH_2O)_n$

* n-1 fonctions alcools
* 1 fonction carbonyle
* n atomes de carbone

Aldoses

1 fonction aldéhyde sur C1

Cetoses

1 fonction cétone sur C2

osides

Holosides
hydrolyse
1 ou plusieurs types d'oses

Oligosides
(oligosaccharides)
2 ≤ x ≤10

- X= 2 (diholoside)
- X= 3 (tiholoside)
- X= 4 (tetraholoside)
- Etc…..

polyosides
(polysaccharides)
X unités > 10

- (1 seul type d'oses) Homopolyosides
- Hétéropolyosides (Pls types d'oses)

Héterosides
hydrolyse

- O-Héterosides
- N-Héterosides
- S-Héterosides

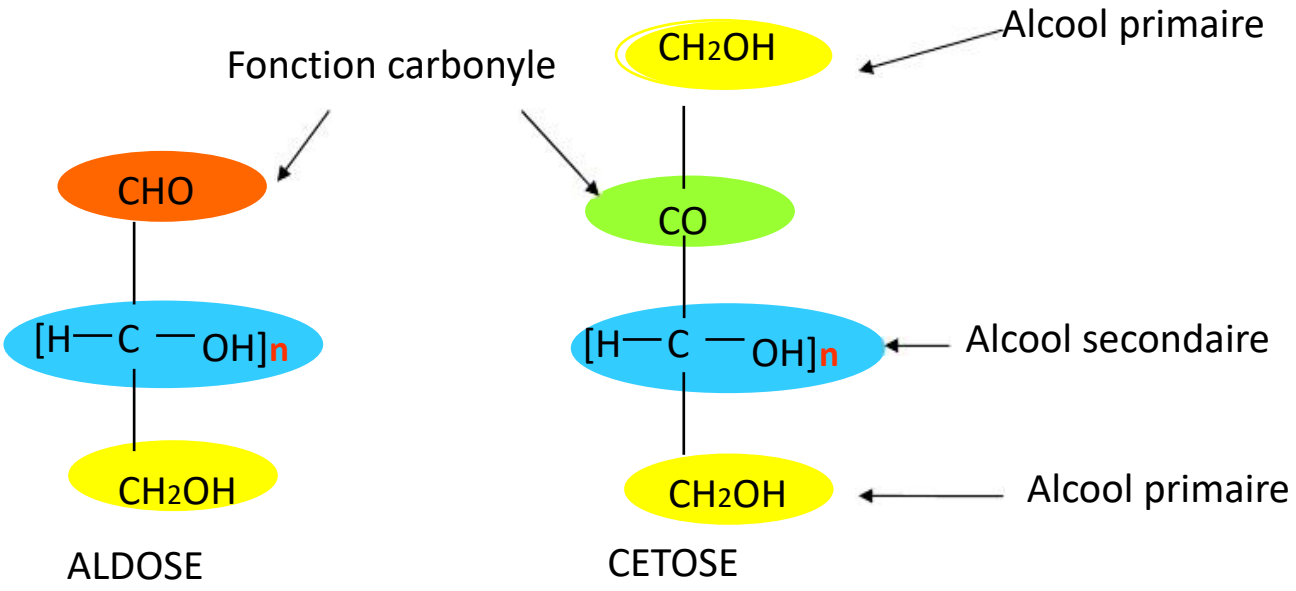
Fraction glucidique
+Fraction non glucidique
= aglycone

Les oses

la base structurale des oses

Plan de base des oses

Les **oses**, **monosaccharides** ou encore **sucres simples**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 carbones).



On distingue deux familles d'oses, définies par les deux fonctions du carbonyle.

Un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un cétose.

Appellation des oses

Les oses peuvent être classés de deux manières:

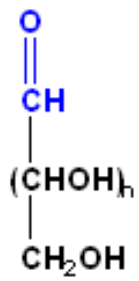
+ par le nombre de carbones de leur squelette (3 : **trioses**, 4 : **tétroses**, 5 pentoses, 6 hexoses etc...)

+ par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde = **aldoses**, cétone = **cétoses**).

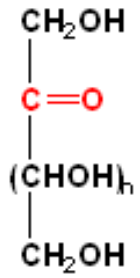
Les deux classifications peuvent être combinées:

* aldotétrose (aldose à 4 carbones)

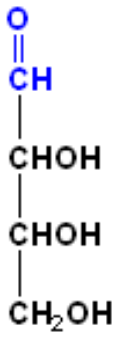
* cétopentose (cétose à 5 carbones)



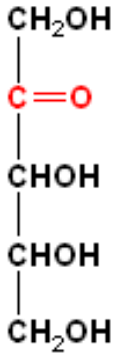
Un aldose



Un cétose



Un aldotétrose

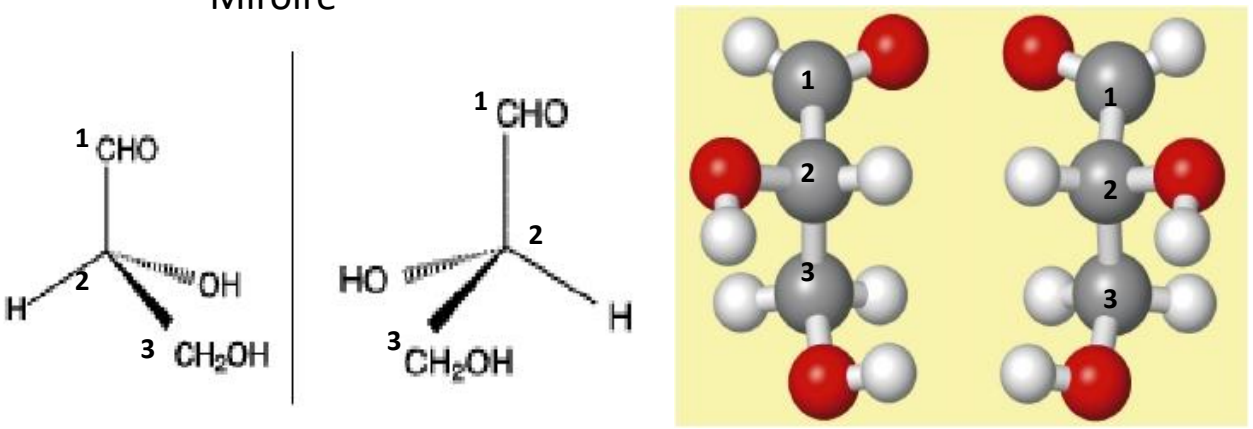


Un cétopentose

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

Chiralité : Exemple du glycéraldéhyde

Miroire



Le carbone 2 est lié à quatre substituants différents: C'est un **carbone asymétrique**.(C*)

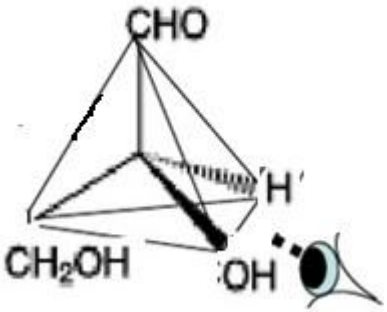
C'est un **centre de chiralité** = aucun élément de symétrie.

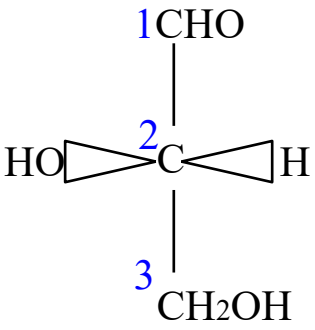
La molécule est dite **chirale** (non superposable à sa propre image dans un miroir).

Elle présente une **activité optique** : une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse.

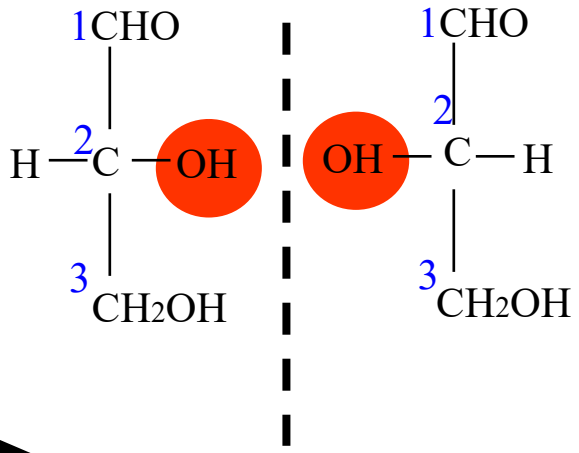
Projections Fischer

Cas du glycéraldéhyde





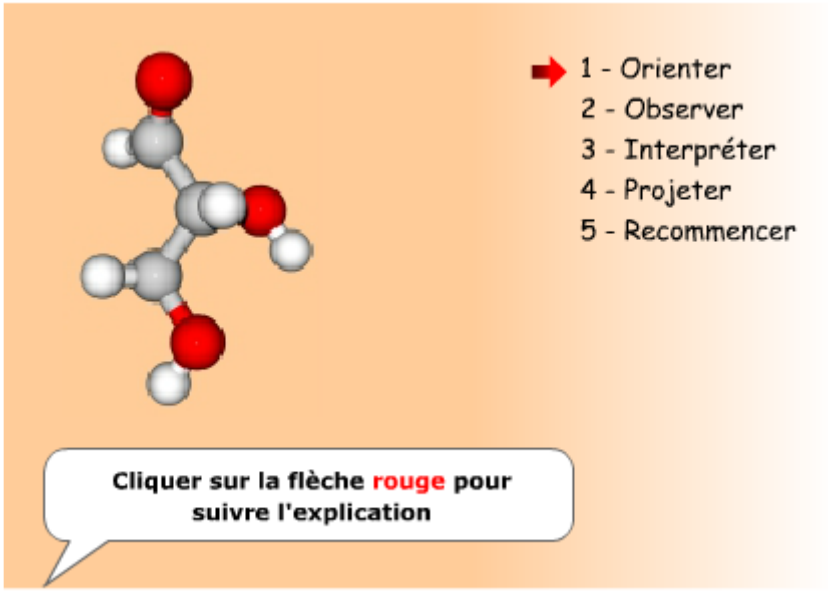
Perspective

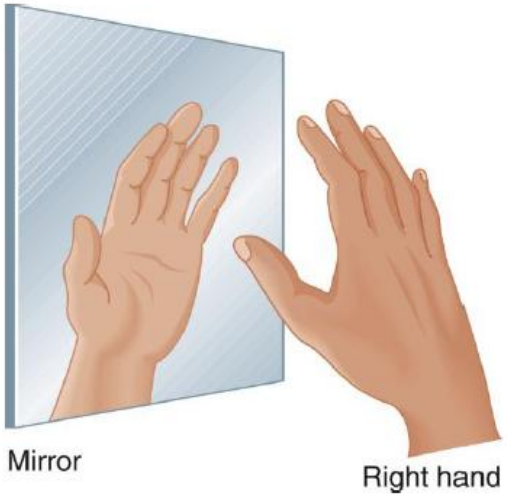


Miroire

Les carbones C1, C2 et C3 sont dans le plan vertical et l'angle la fonction H;OH vers l'observateur

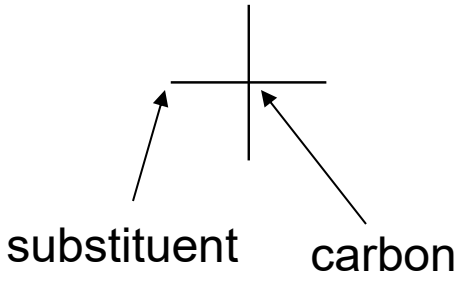
Aldotriose(moléculechirale) C2 est asymétrique



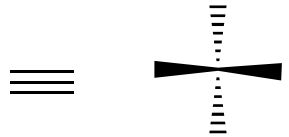


Projections de Fischer : La représentation d'une molécule en trois dimensions comme une structure plane. Carbone tétraédrique représenté par deux lignes croisées:

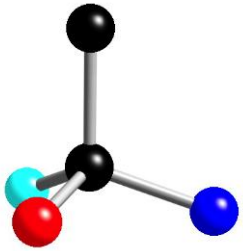
ligne horizontale vient hors du plan de la Page (vers vous)

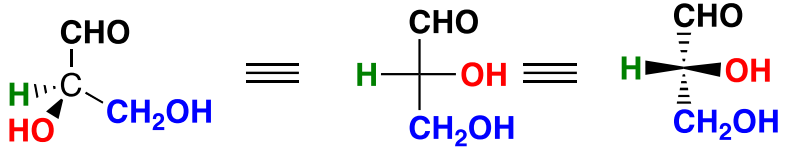


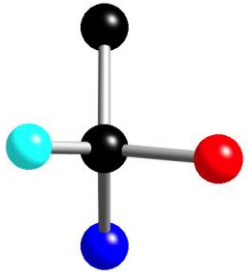
ligne verticale va revenir derrière le plan de la page (loin de vous)

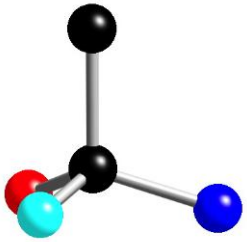


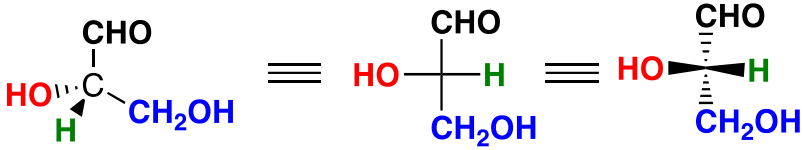
(*R*) glycéraldéhyde

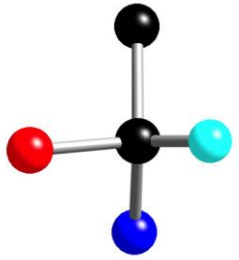












(*S*) glycéraldéhyde

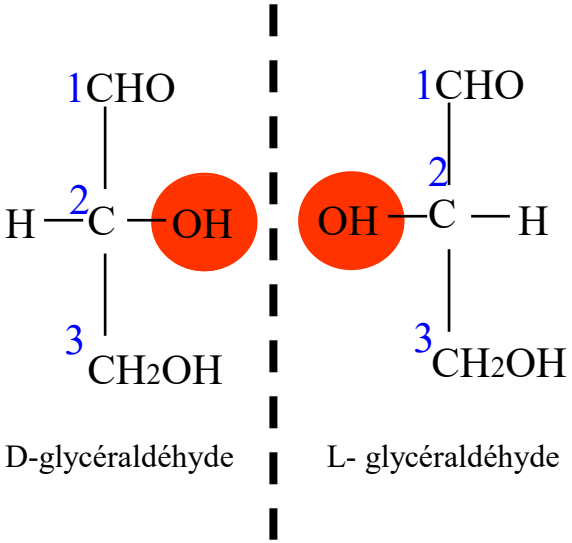
Appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C_{n-1}.

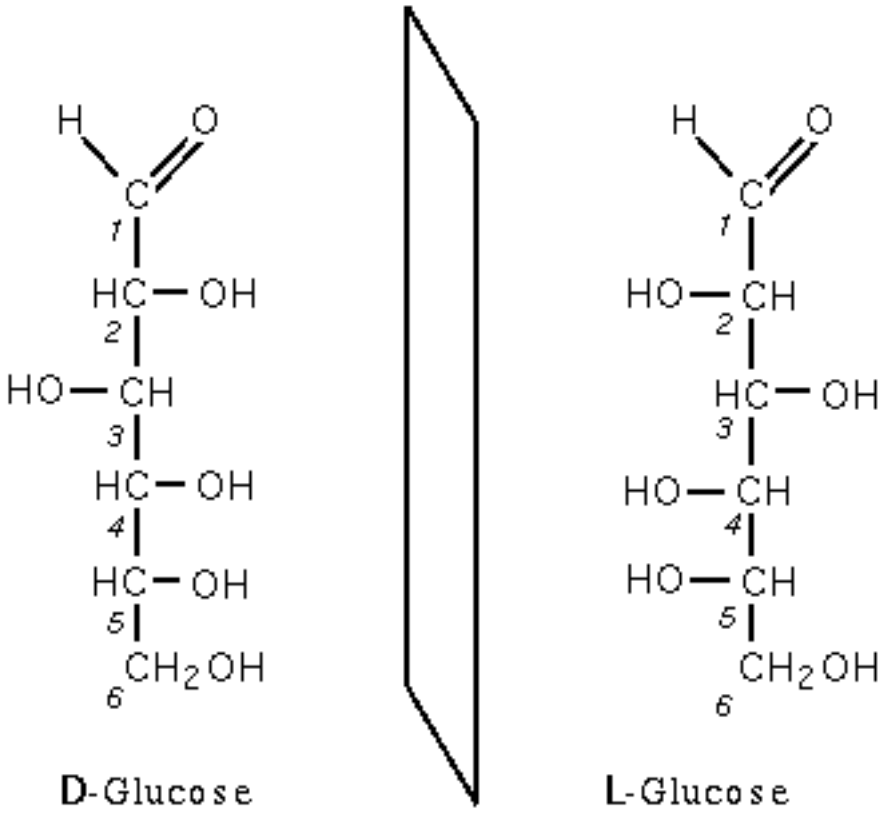
NB:

pour un ose donné, les formes D et L sont appelées énantiomères

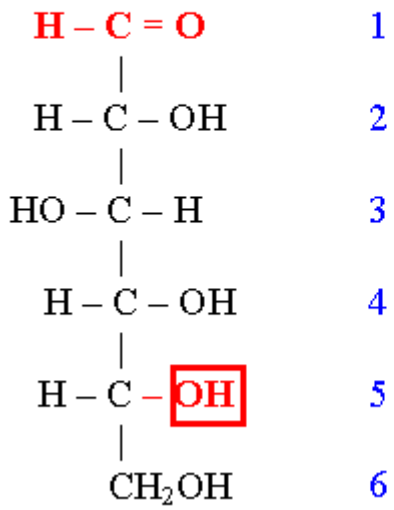
Ils ont les même propriétés chimiques mais le pouvoir rotatoire est différent.



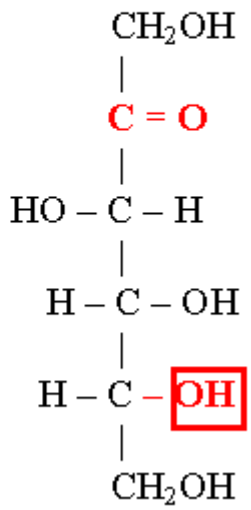
D et L des oses



D Aldohexose



D Cétohexose



Configuration absolue est R ou S (voir TP 1)

Règles séquentielles Cahn Ingold et Prelog

Les substituants liés au centre stéréogène sont classées selon une séquence de priorité.

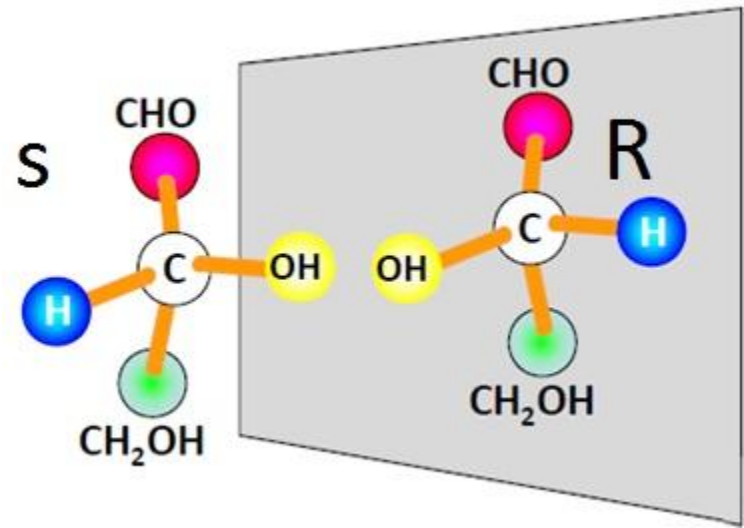
Règle 1 : Le substituant prioritaire est celui dont l'atome directement lié (une liaison) au centre stéréogène possède le numéro atomique Z le plus grand.

Règle 1bis : Dans le cas d'isotopes : l'isotope de nombre de masse supérieur est prioritaire.

Règle 2 : Quand deux substituants sont liés au centre stéréogène par des atomes identiques, on compare entre eux les atomes situés à la proximité suivante (deux liaisons) et on applique la règle 1 à cette proximité. S'ils sont identiques, on poursuit la comparaison dans les proximités suivantes de la ramification prioritaire.

Règle 3 : Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété autant de fois qu'il est lié dans cette liaison. Cependant, on ne poursuivra l'arborescence qu'à partir d'un seul de ces atomes s'il est nécessaire de regarder la proximité suivante

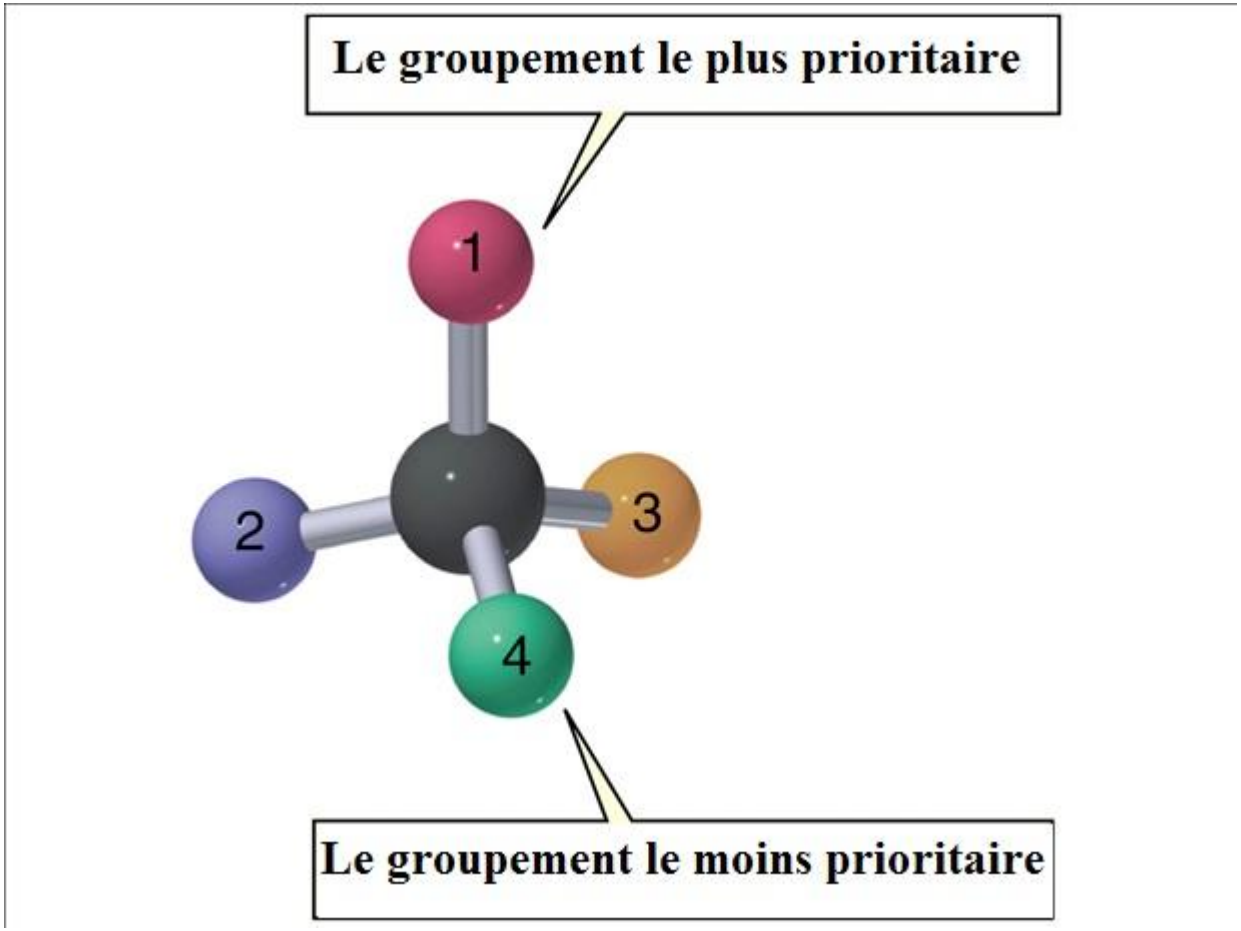
On dit que la configuration absolue est R (du latin rectus = la main droite). Si au contraire on tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration est dite S (du latin sinister = la main gauche).



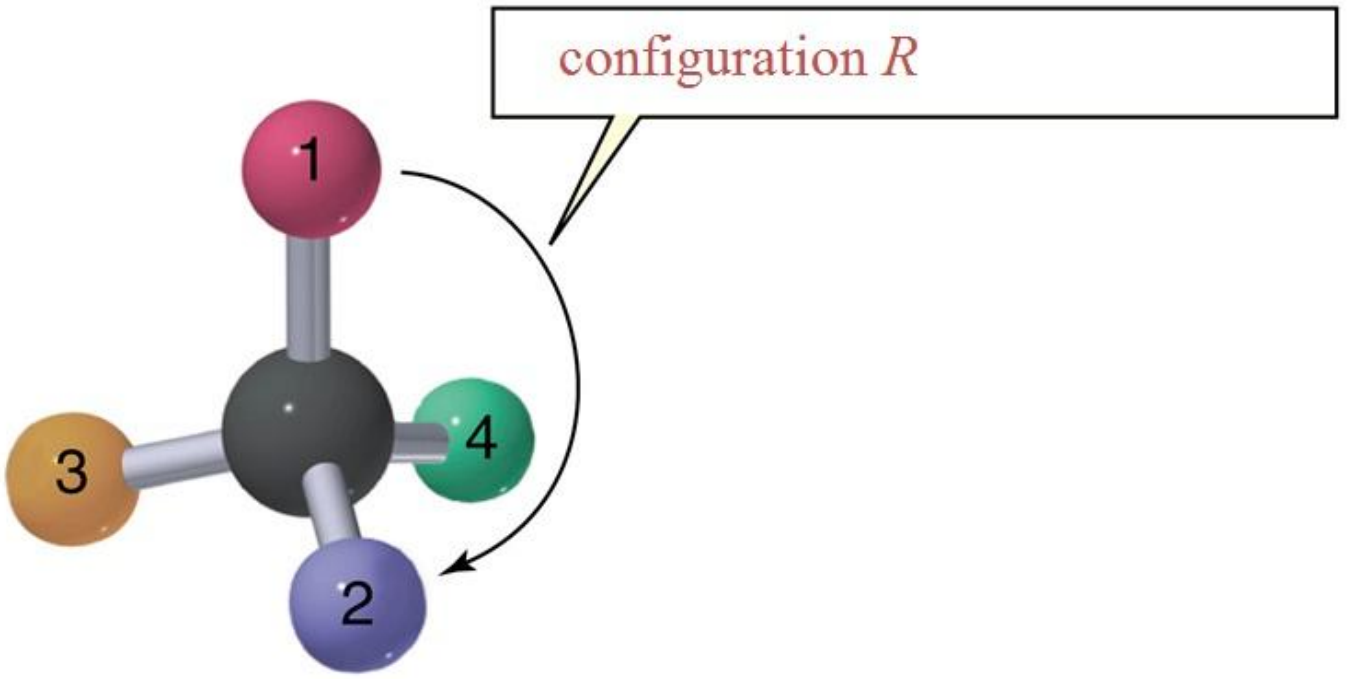
nomenclature des Enantiomers

Configuration *R,S*

Numérotez les groupes (atomes) liées au centre de chiralité



On oriente le groupement le moins prioritaire (4) vers l'arrière

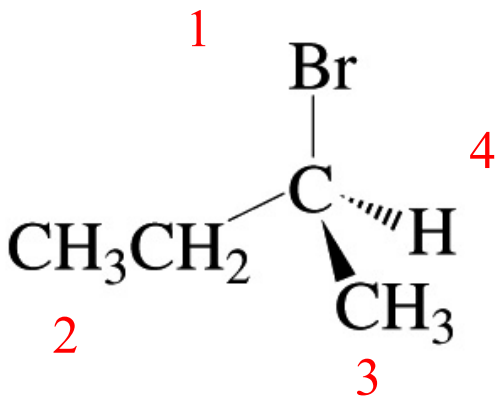


le sens d'une aiguille d'une montre = configuration *R*

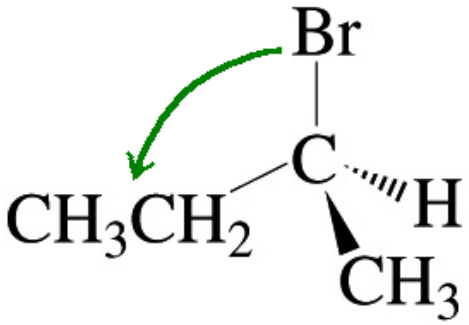
le sens contraire d'une aiguille d'une montre= *S* configuration

Nomenclature d'une forme en perspective

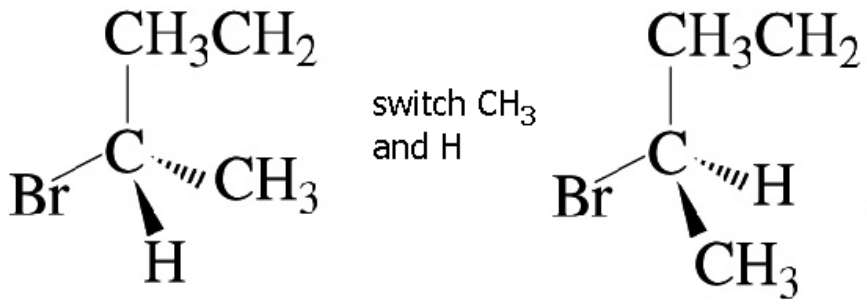
1. Numérotez les groupes liés au carbone asymétrique



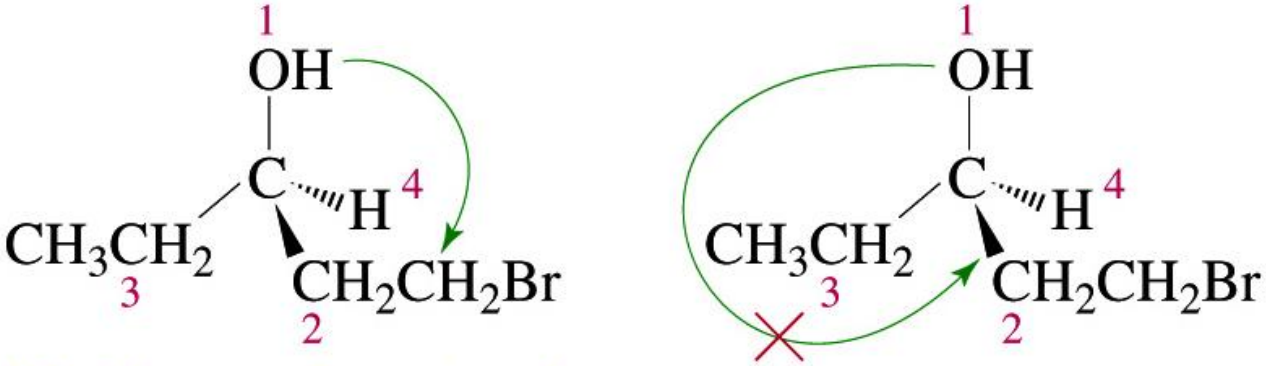
2. le groupe (ou atome) avec la priorité la plus basse est vers l'arrière



3. Si nécessaire, faites pivoter la molécule de sorte que indice le plus bas (atomes) est lié par dans le coin hachuré



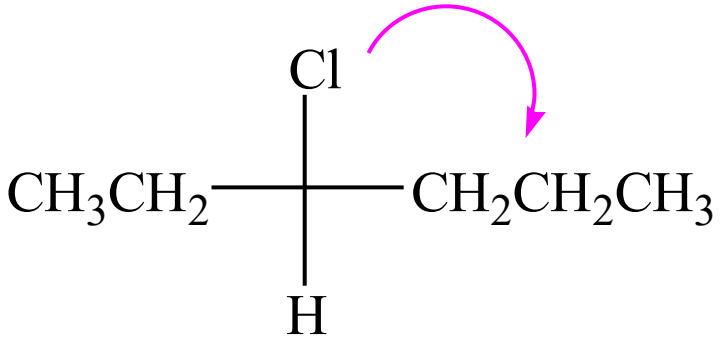
4. Vous pouvez numéroter le groupe 1 au groupe 2, et dépasser le groupe 4, mais jamais 3



(*R*)-1-bromo-3-pentanol

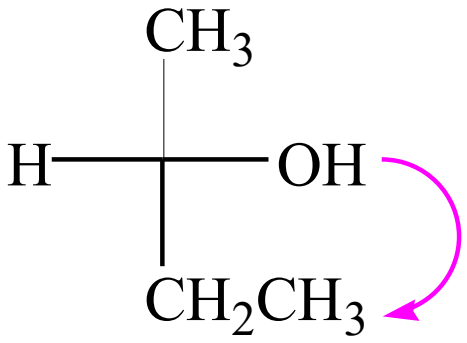
Nomenclature d'une Projection Fischer

1. Classer les groupes (atomes) qui sont liés au carbone asymétrique et trier les, de plus haute priorité au plus bas



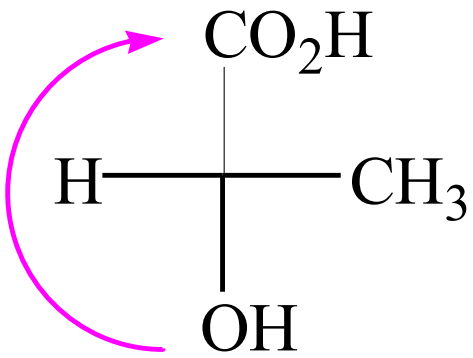
(*R*)-3-chlorohexane

2. Si la priorité la plus basse est sur une liaison horizontale, la dénomination est opposée à la direction de la flèche

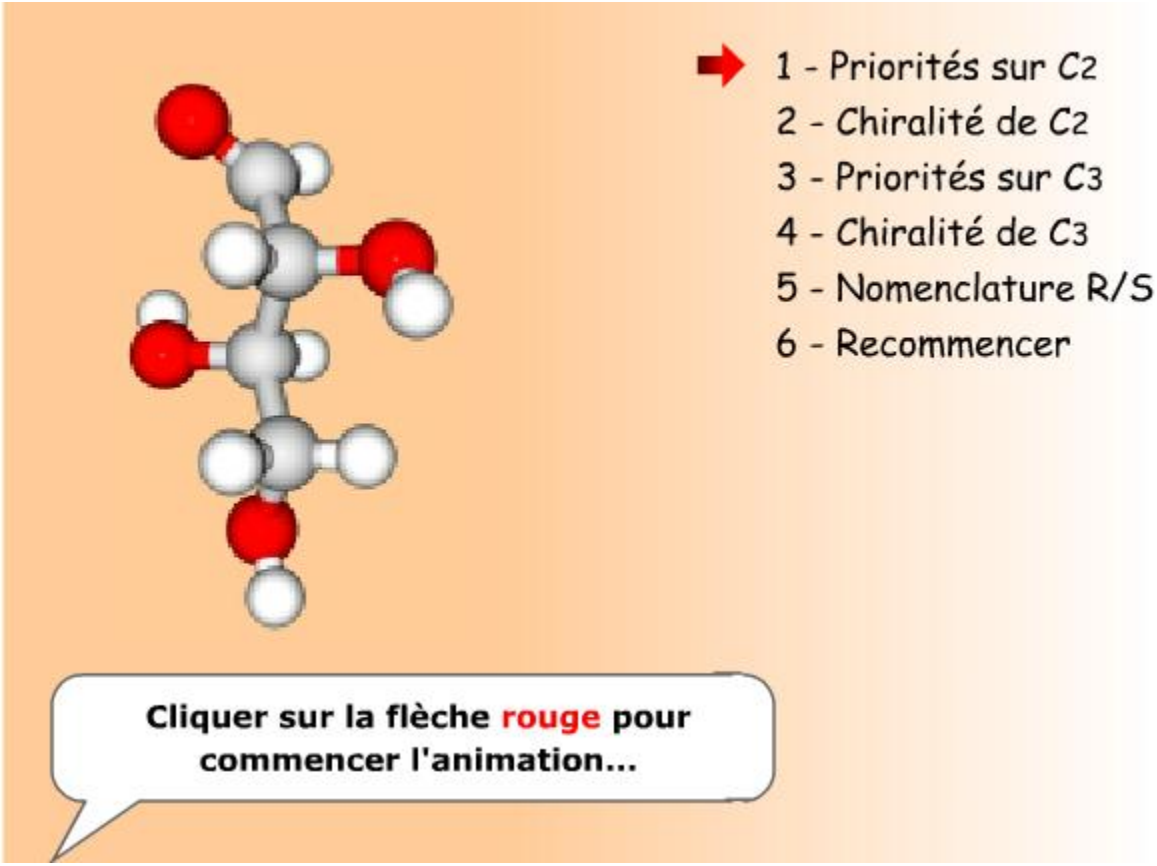


(*S*)-2-butanol

3. La flèche peut aller du groupe 1 au 2, en dépassant le groupe 4, mais pas le groupe 3

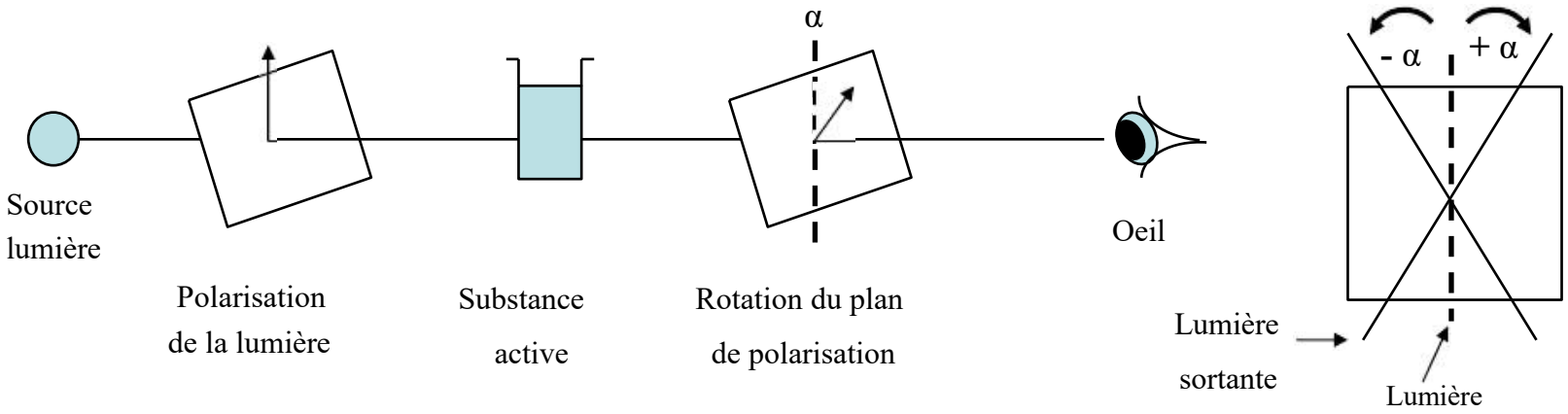


(*S*)-Acide lactique



La configuration absolue, R ou S, de chacun des carbones asymétriques est déterminée selon la convention de Cahn, Ingold et Prelog. Un nom est donné à la molécule, tenant compte du nombre de carbones du squelette.

Pouvoir rotatoire spécifique, Loi de Biot :



Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire :

Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière.

Le polarimètre ouvert



loi de Biot

L'angle α de rotation est donné par la loi de Biot : $\alpha = [\alpha]\, l\, C$

[α] est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée, l est la longueur de la cuve polarimétriqueet C la concentration de la solution étudiée.

* **Lorsque la rotation est vers la droite le composé est dit dextrogyre** et son pouvoir rotatoire est positif

* **Lorsque la rotation est vers la gauche le composé est dit levogyre** et son pouvoir rotatoire est négatif

NB :

Le pouvoir rotatoire d'un mélange de substances est la somme des pouvoirs rotatoires de chaque substance.

$$\alpha = \sum [\alpha_i\, l\, C_i]$$



- *# α : pouvoir rotatoire algébrique de la substance*
- *# [α] : pouvoir rotatoire spécifique de la substance (dépend de T et de l)*
- *# C : concentration massique pour une substance en solution (en g.cm-3)*
- *# l : longueur de substance traversée par la lumière (en dm)*

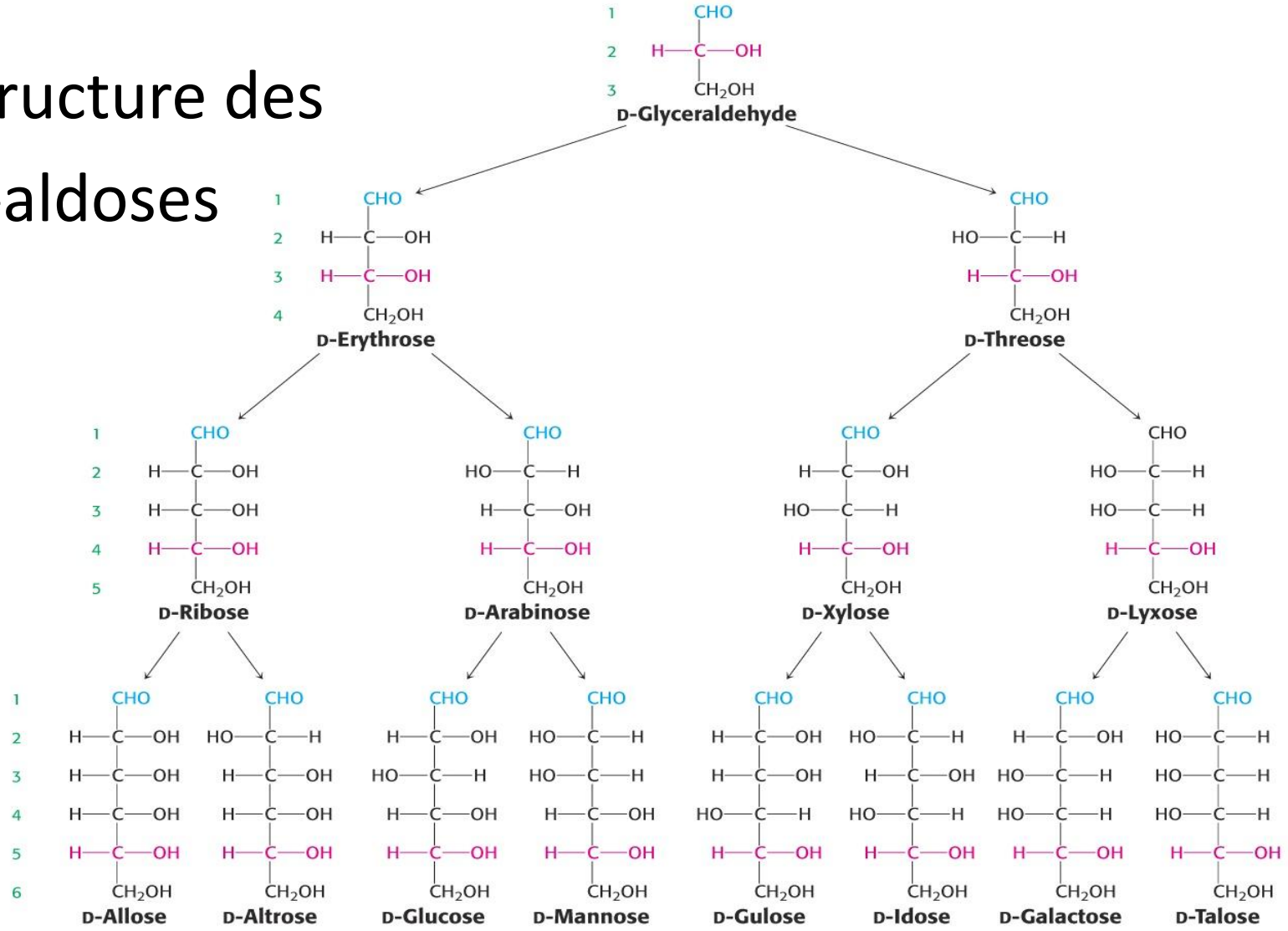


LES GLUCIDES

- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LIAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

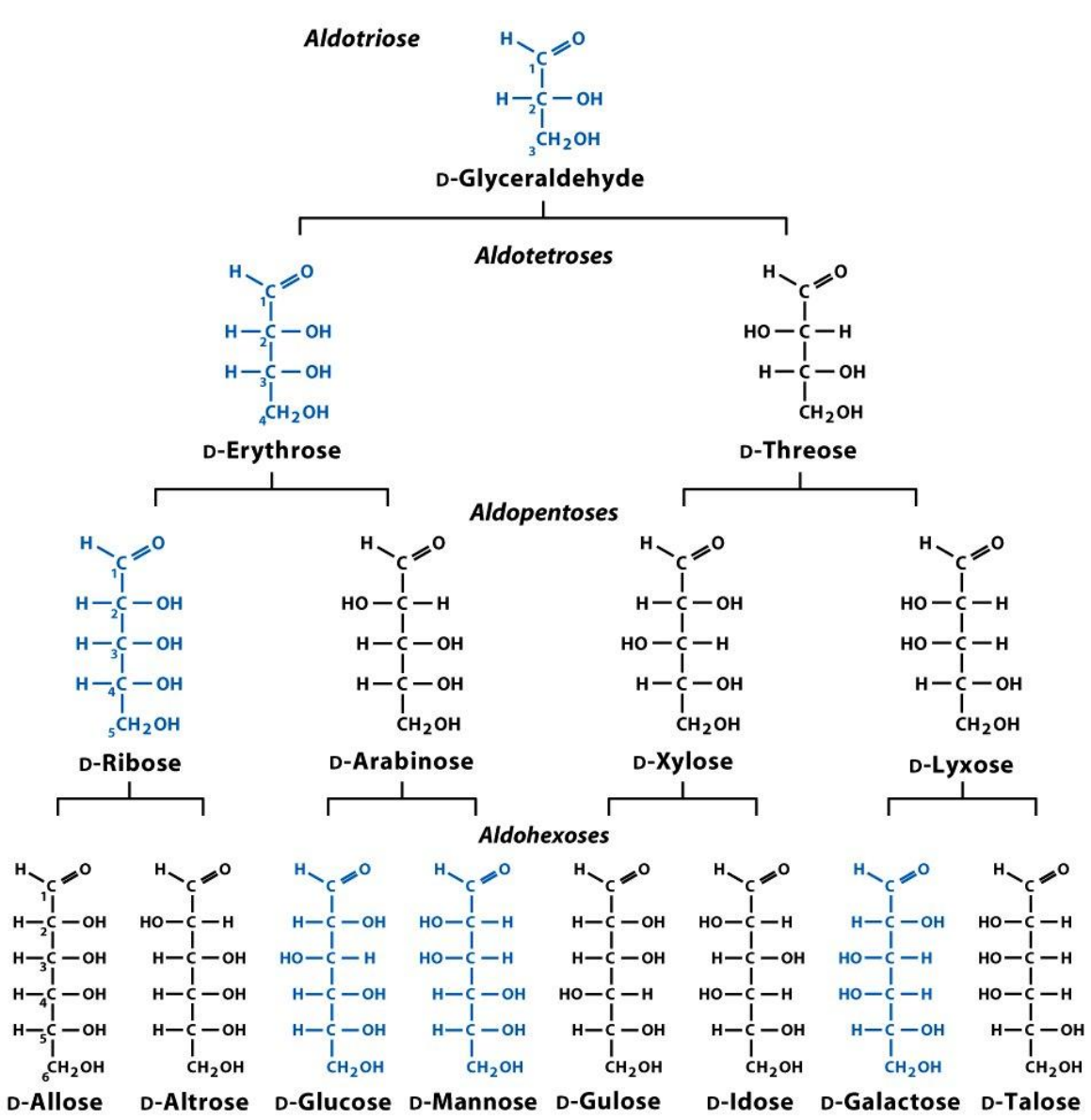
FILIATION DES OSES

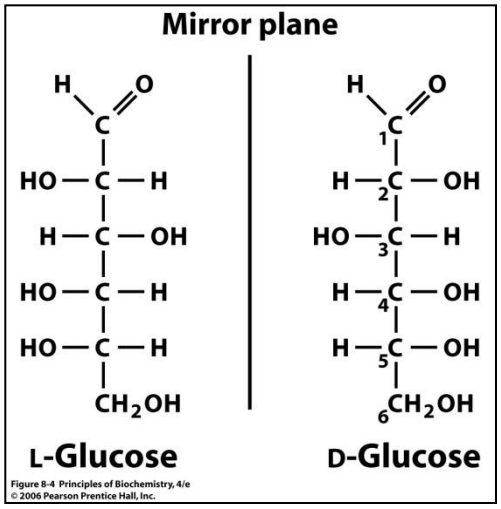
Structure des D-aldoses



Pour tout composés portant *n* carbones chiraux, il existe 2^n stéréoisomères potentiels. Pour les aldohexoses, qui possèdent 4 carbones chiraux, il y a 24, soit 16 stéréoisomères. Les stéréoisomères non énantiomériques sont les diastéréomères.

Structure des D-aldoses



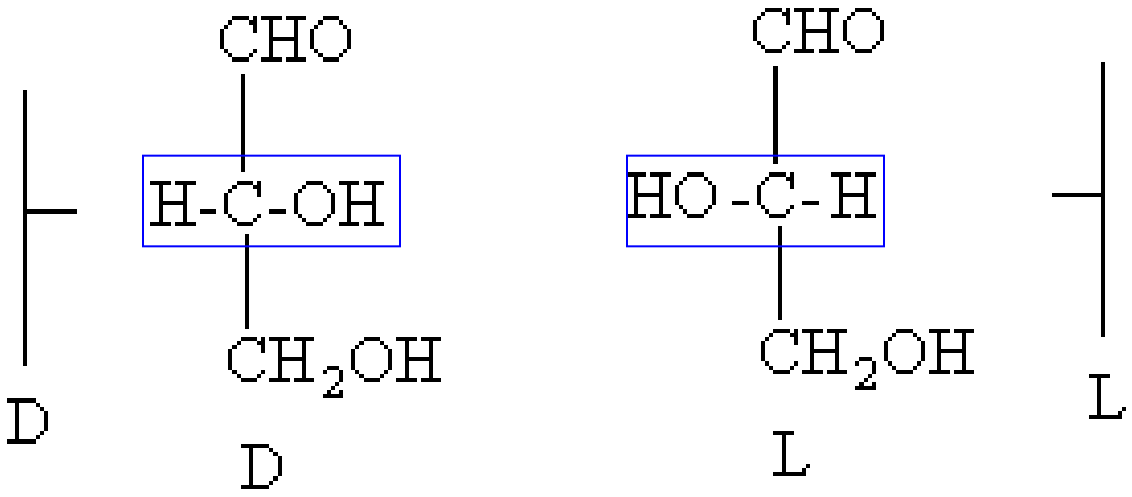


Enantiomères

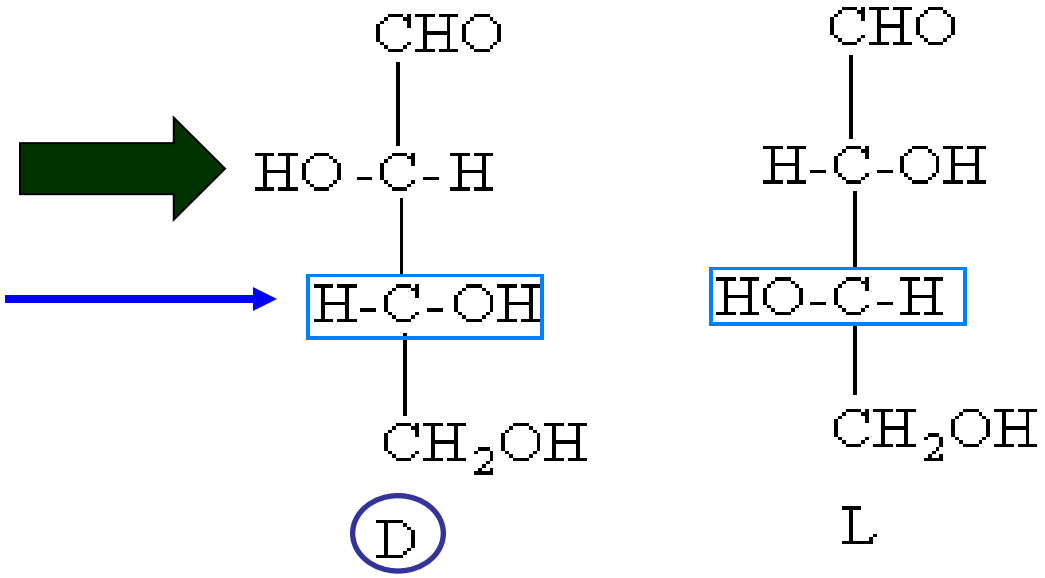
Epimères – différèrent par la configuration d'un seul carbone chiral,

Aldoses :

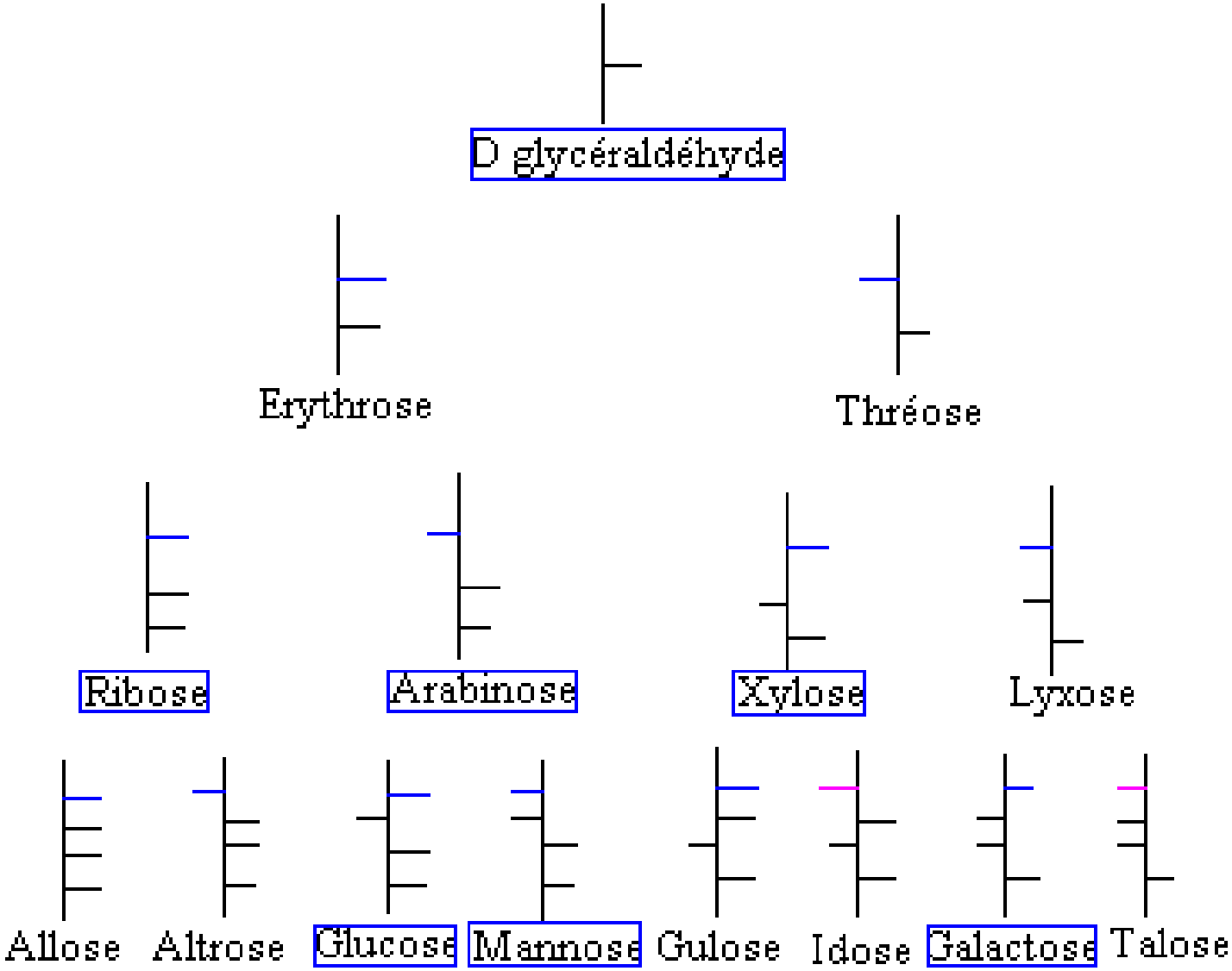
- Glycéraldéhyde *(+ simple)* : CHO-*CHOH-CH_2OH
  - Triose (3C)
  - 1*C *(asymétrique)* → 2 énantiomères (D et L)



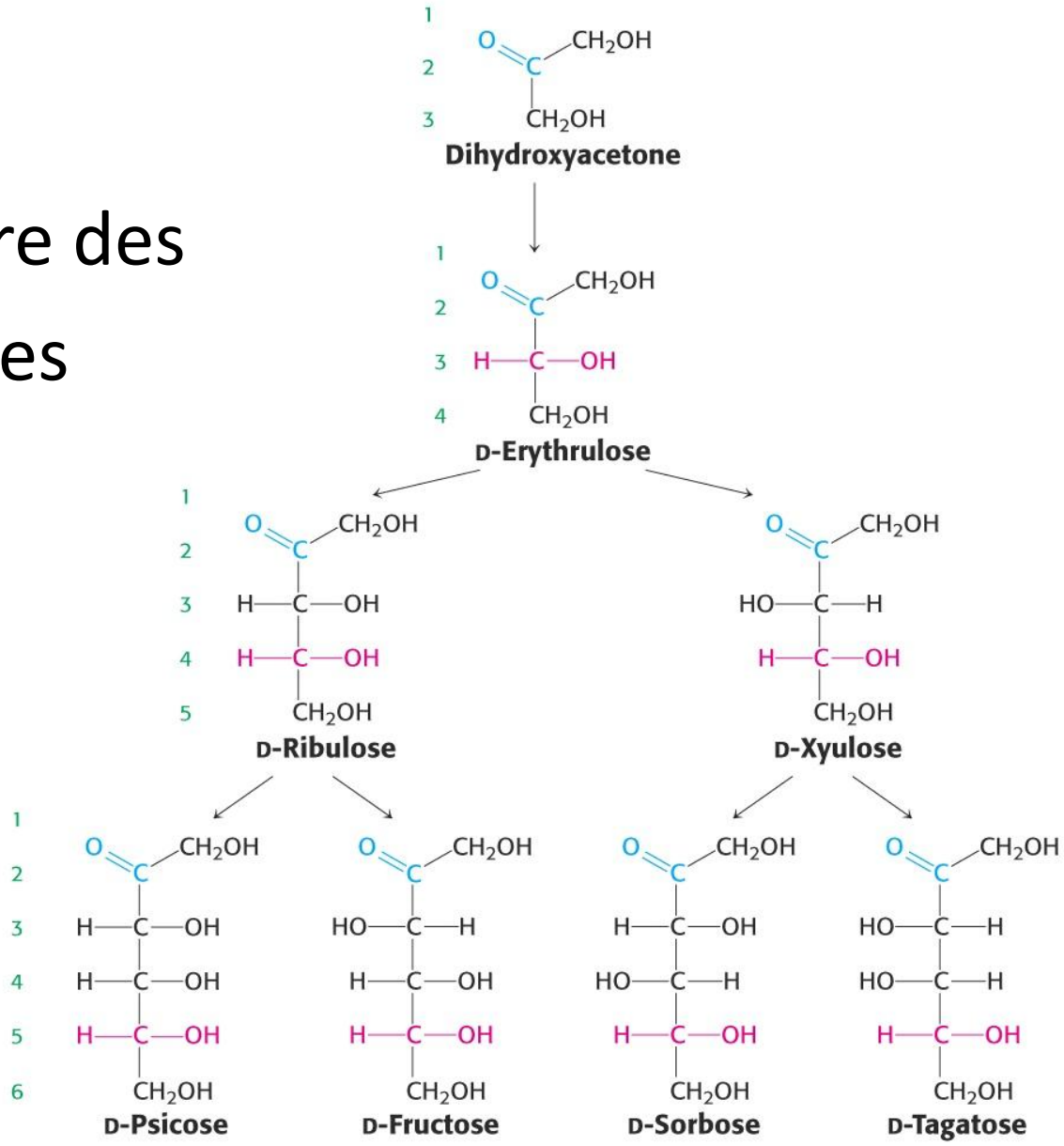
- **Aldoses dérivent du glycéraldéhyde**
- **Ajout d'1C *(portant OH→*C)* entre CHO et *C *(initial).***
- **Dernier *C → configuration (D ou L)**
- **Epimères : ≠ par configuration d'1*C *(D-mannose/ D-glucose)***
- **Nature: ∃ seulement isomères D**



Classification des aldoses



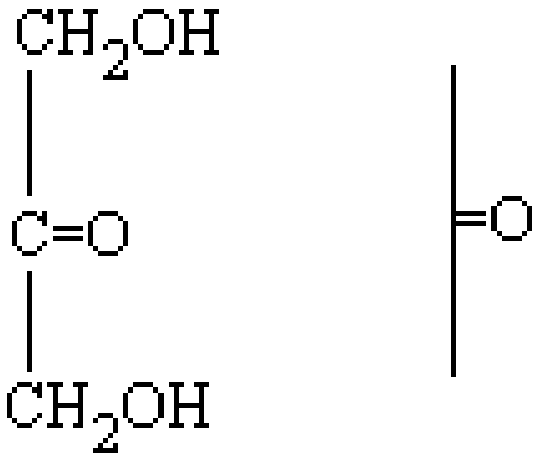
Structure des D-cétoses



Les diastéréomères qui ne diffèrent que par un seul de leurs centres chiraux sont les épimères. Le D-mannose et le D-galactose sont respectivement le C-2 et C-4 épimères du D-glucose.

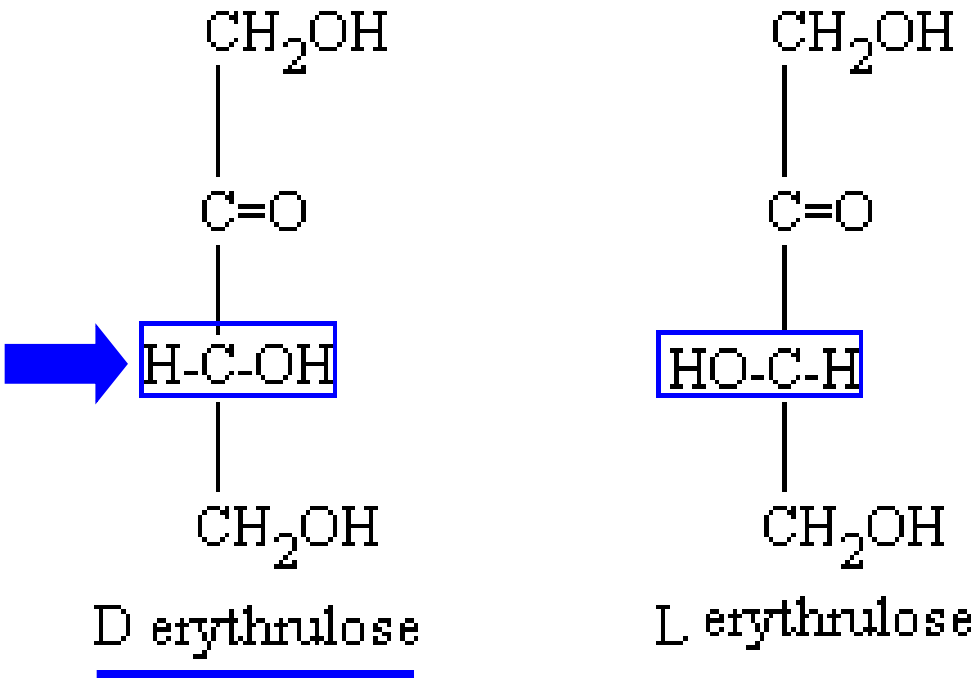
Cétoses :

- Dihydroxyacétone *(+ simple):* $CH_2OH\text{-}CO\text{-}CH_2OH$
  - Triose (3 C)
  - Pas de *C

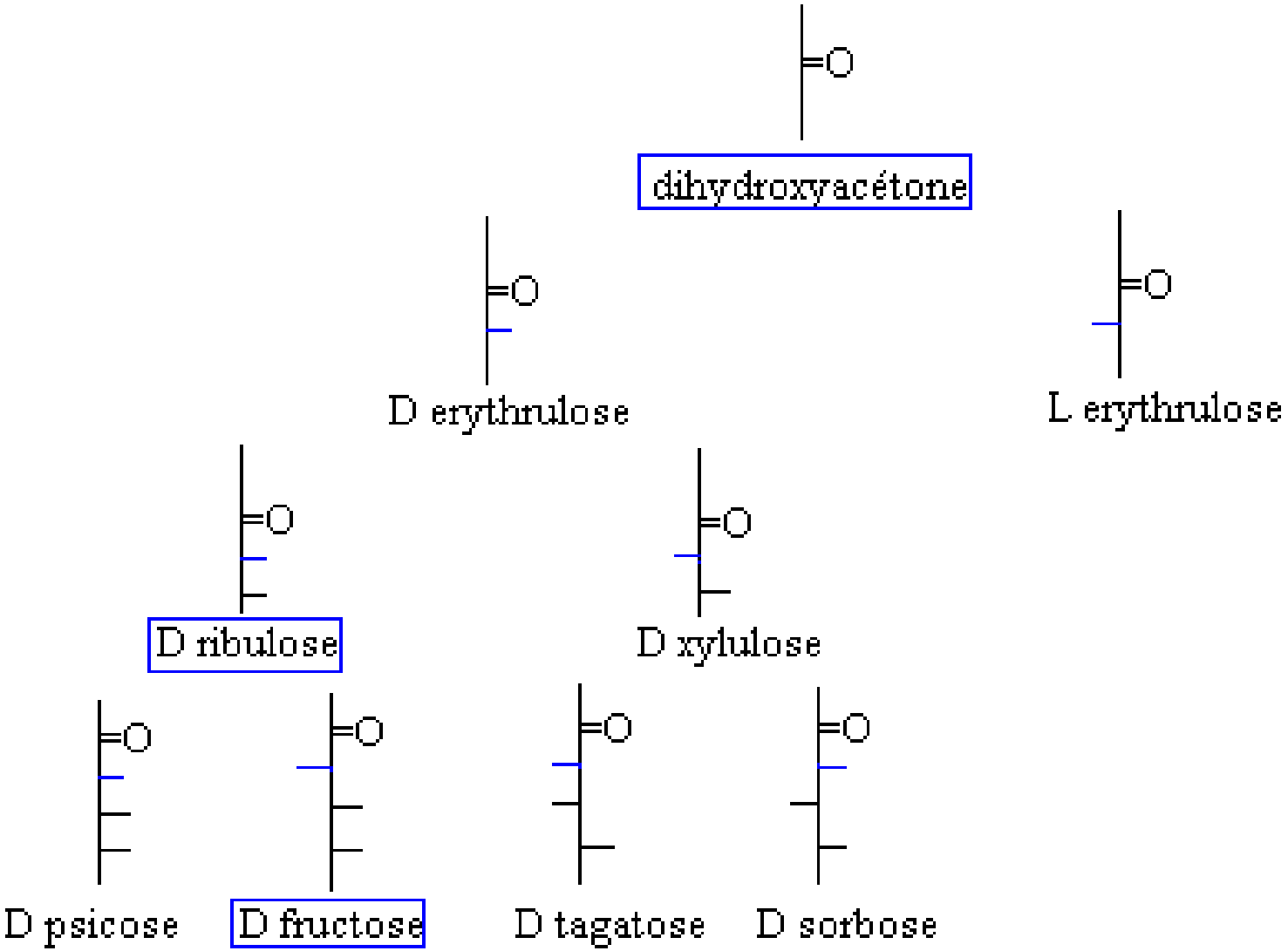


Dihydroxyacétone

- Ajout d'1C (portant OH $\rightarrow$*C) entre C= O et CH_2OH
- Ce *C (premier ajouté) $\rightarrow$ configuration (L ou D)
- Epimères : D-ribulose / D-xylulose
- Nature : $\exists$ seulement série D



Classification des cétoses

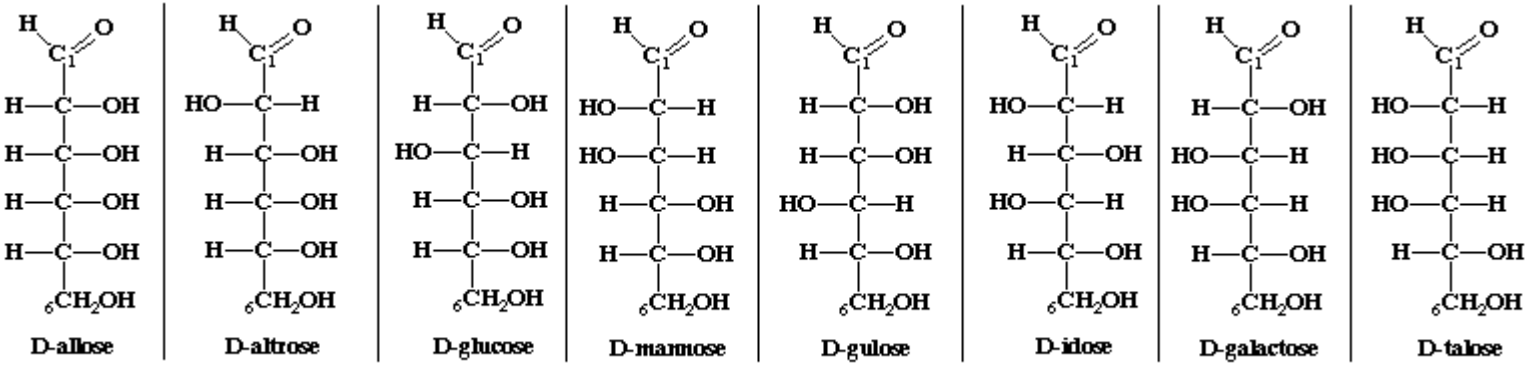


Isomérie des oses

a. Les stéréoisomères

Les oses ont des carbones asymétriques : 4 carbones asymétriques pour un hexose.
Le nombre N de stéréoisomères est relié au nombre n de carbone asymétriques par la relation : $N = 2^n$

Pour un hexose le nombre de stéréoisomères est donc de 2^4 soit 16 stéréoisomères.

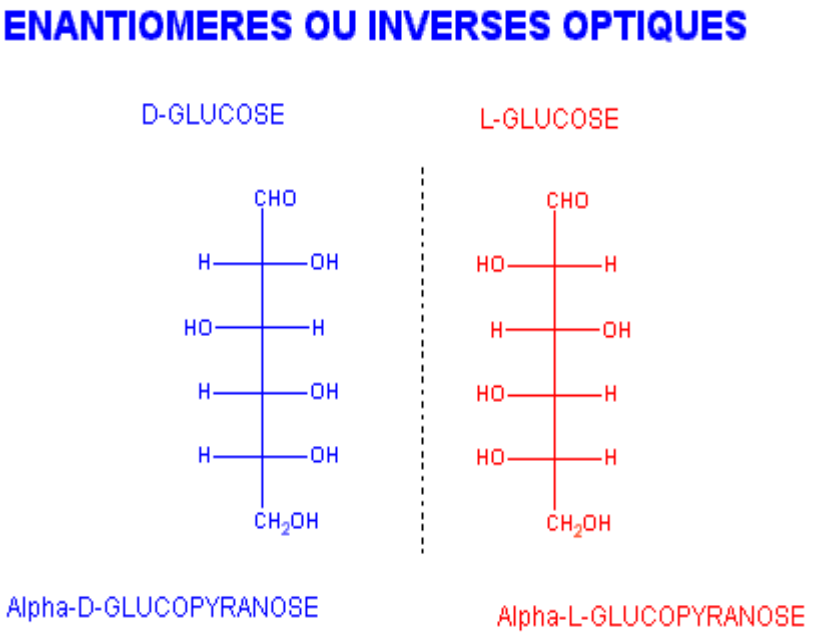


E. Jaspard (2008)

b. Les énantiomères

La présence d'un carbone asymétrique entraîne l'existence d'une isomérie optique. Pour chaque sucre simple, on aura 2 énantiomères : une molécule D et une molécule L.

Par convention, on attribue la forme D aux glucides dont le carbone chiral qui a le plus grand numéro est en configuration D. En projection de Fischer, il s'agira donc de l'avant dernier atome de carbone qui portera le OH à droite.

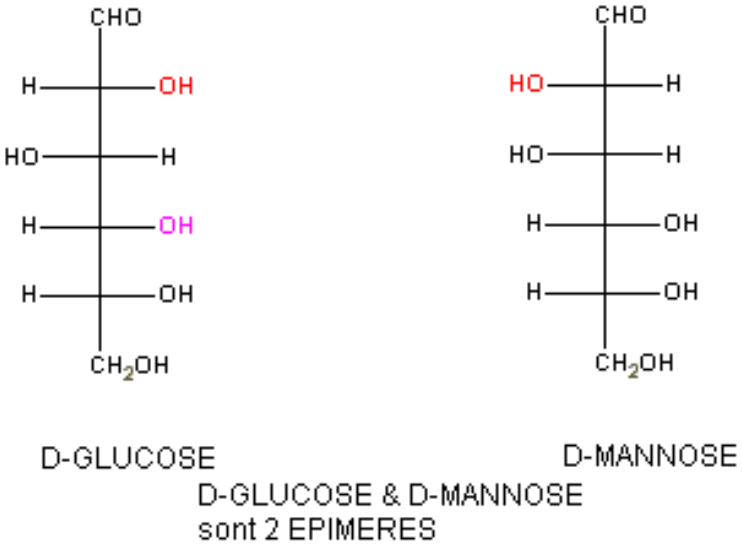


c. Les diastéréoisomères

Tous les stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères sont des diastéréoisomères

d. Les épimères

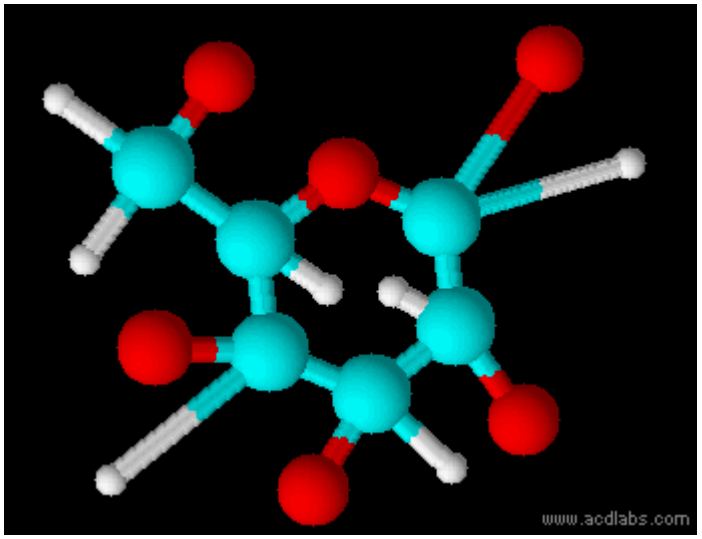
Les épimères sont des diastéréoisomères particuliers. Les épimères diffèrent les uns des autres par la configuration d'un seul carbone asymétrique : par exemple, le glucose et le mannose sont 2 épimères, ils diffèrent par la configuration du carbone 2.

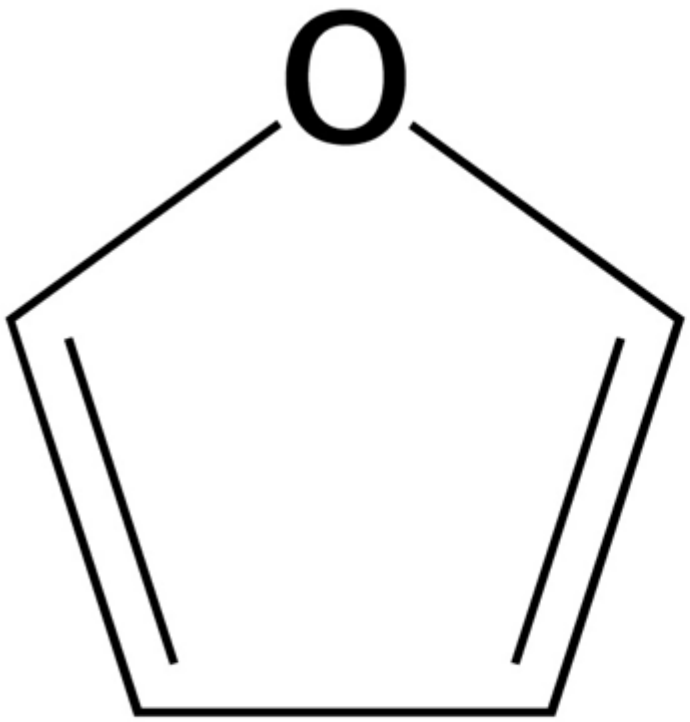


LES GLUCIDES

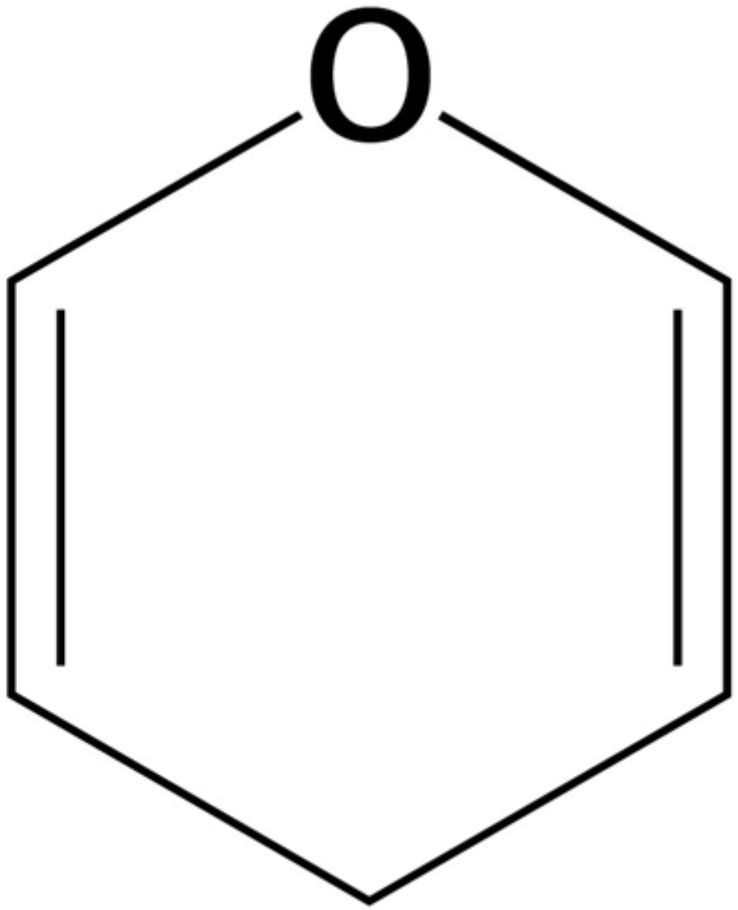
- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LIAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

Cyclisation





Furane



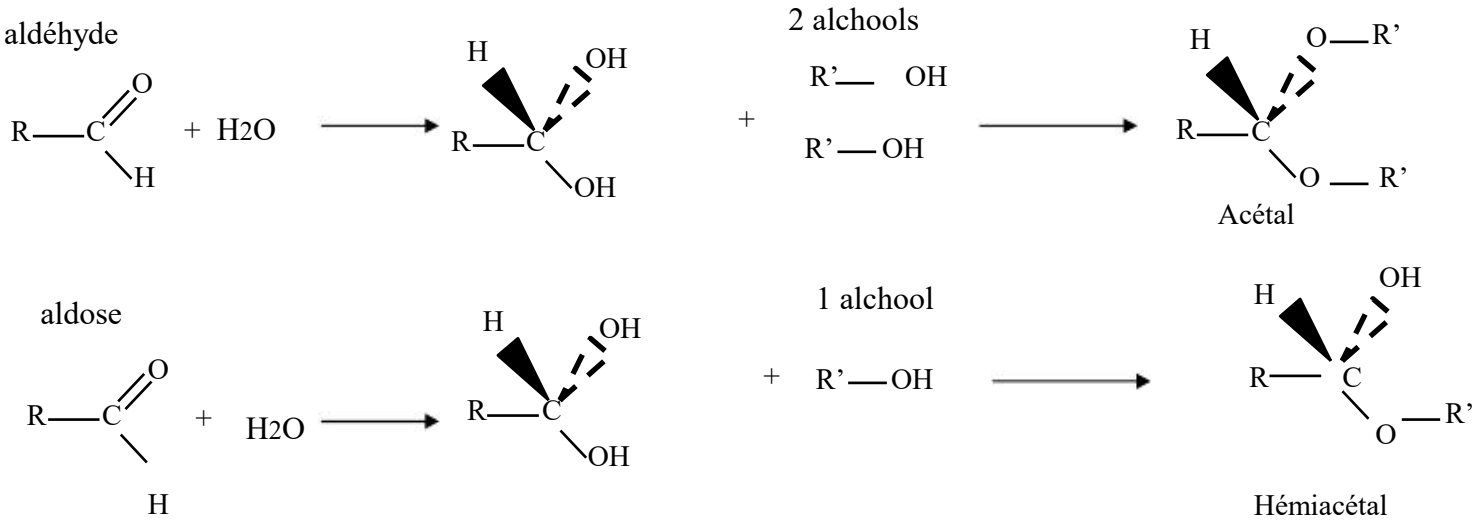
Pyrane

Structure cyclique des oses

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

Objection à la forme linéaire

Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des **Acétals** alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un **Hémiacétal**.



L'objection à l'obtention d'un acétal indique l'existence d'un nouveau C* au niveau du carbonyle.

L'hémiacétal obtenu se présente sous 2 formes ayant un pouvoir rotatoire différent

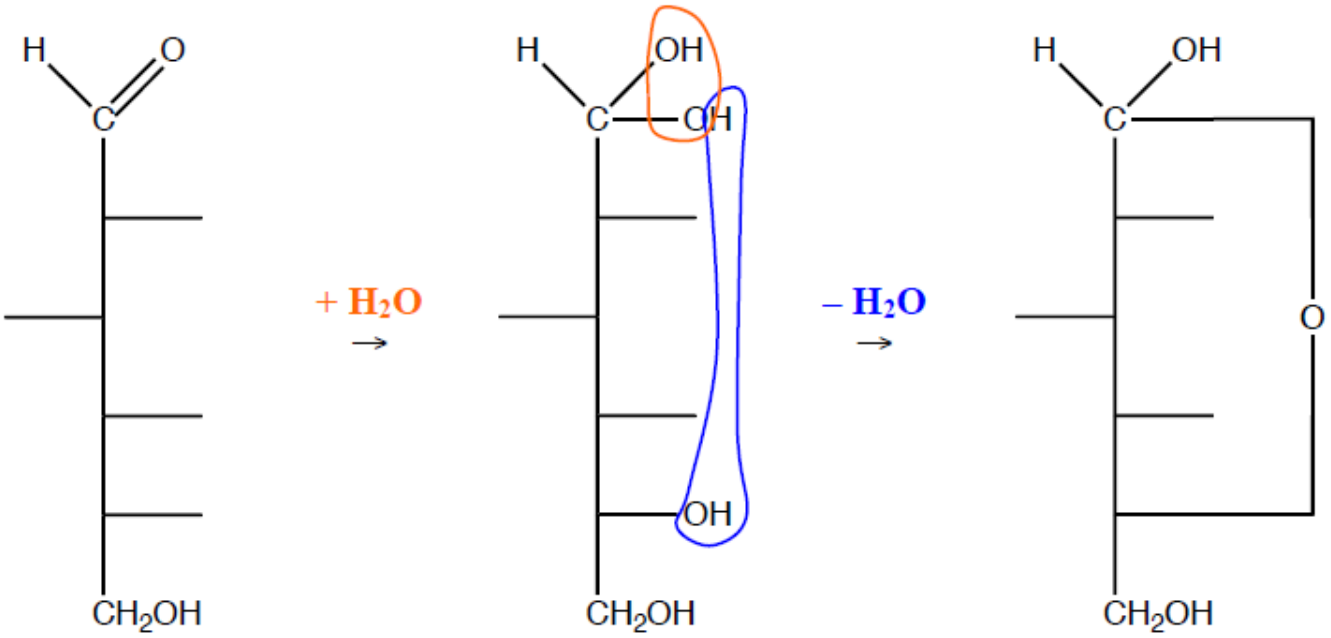
Une forme α méthyl oside et une forme β méthyl oside

Hémiacétalisation et ses conséquences

- Possibilité de former hémiacétal (aldose) ou hémicétal (cétose)
- Cycle à 6 atomes (pyranose) ou à 5 atomes (furanose)
- Création d'un carbone asymétrique supplémentaire : carbone anomérique
- Deux configurations anomériques supplémentaires
  - Alpha = OH en-dessous du cycle (pour sucre série D)
  - Bêta = OH au-dessus du cycle (pour sucre série D)
  - Interconversion spontanée ± lente

structure cyclique selon Tollens :

C'est une représentation cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxidique intramoléculaire avec un OH alchoolique ***(hémiacétalisation)***, créant un nouveau C*.
Ce nouveau cas de stéréoisomérie s'appelle **anomérie**. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérie α ou β)



D-glucose
Forme
aldéhydique libre

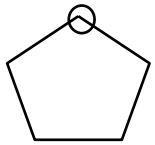
Hydrate
d'aldéhyde

Hémiacétal
Forme
glucopyranose
(pont oxydique en
C1 et C5)

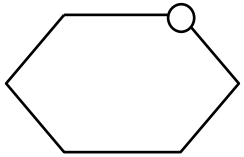
Principaux cycles des oses

Compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les cycles les plus répandus dans la nature comportent :

* 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses**.



* 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses**.



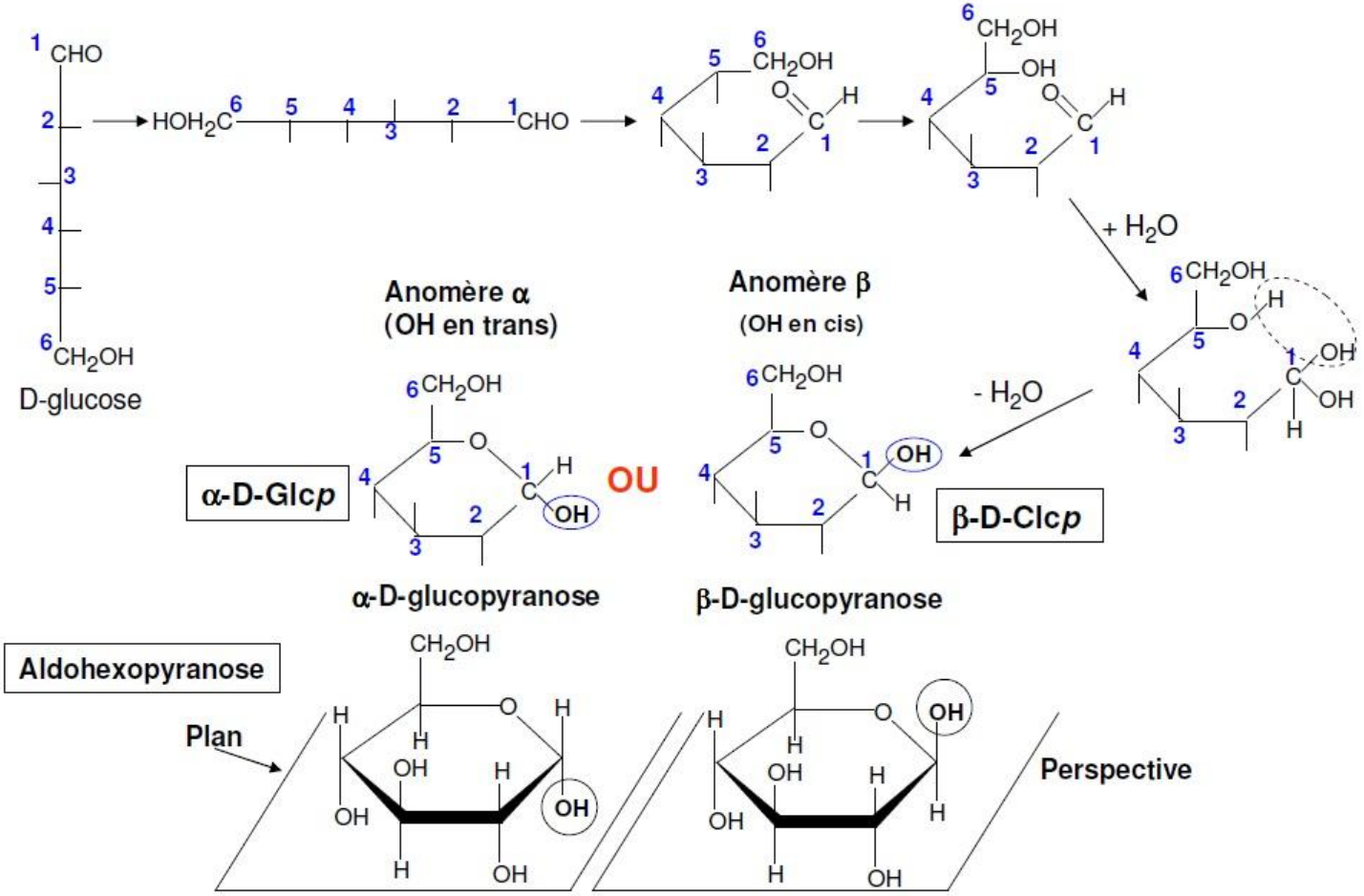
Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.
Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.

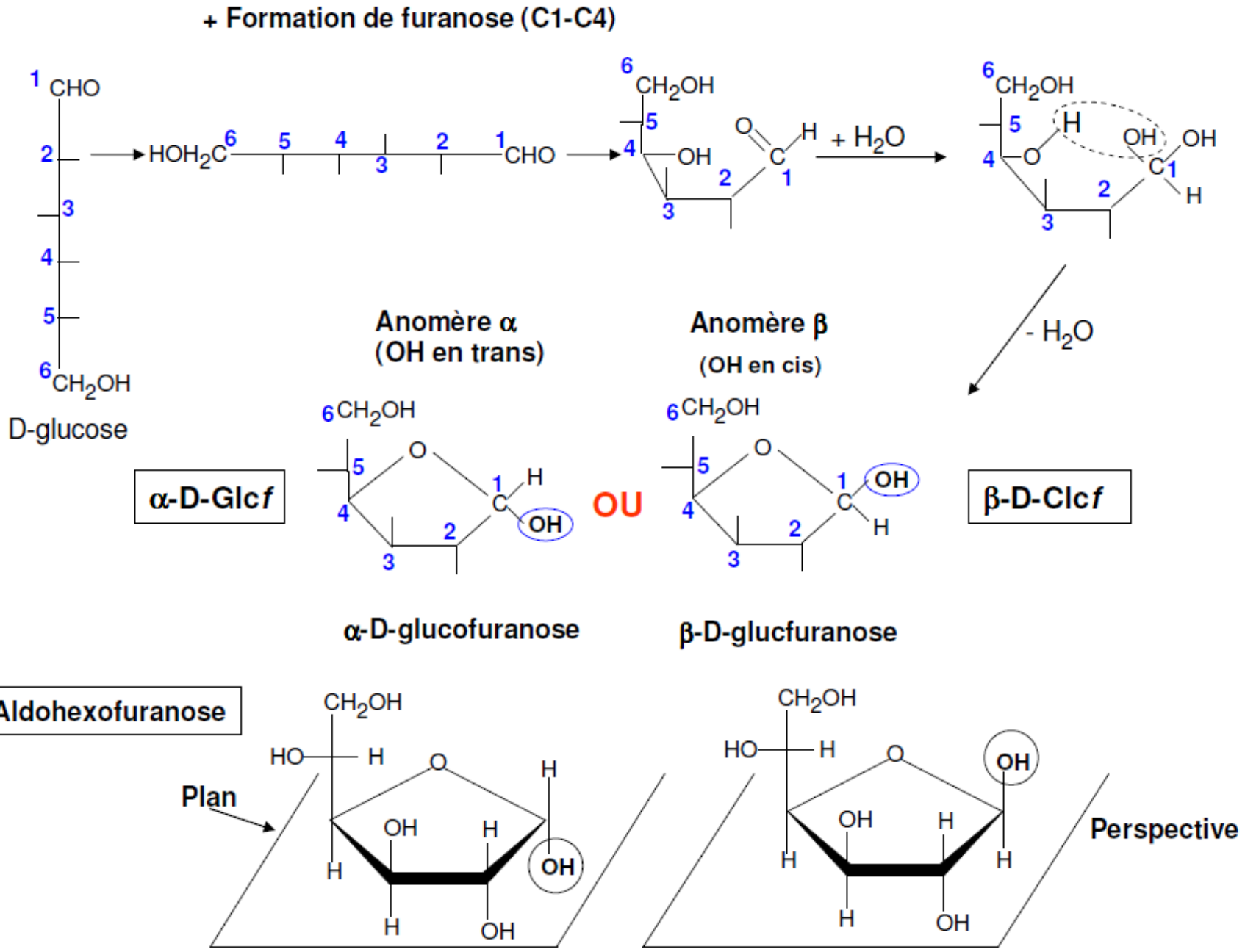
structure cyclique Selon Haworth

C'est une représentation cyclique en perspective. On a des cycles à 5 sommets **(pyranoses)** ou 6 sommets **(furanoses)**

CYCLISATION DES ALDOSES:

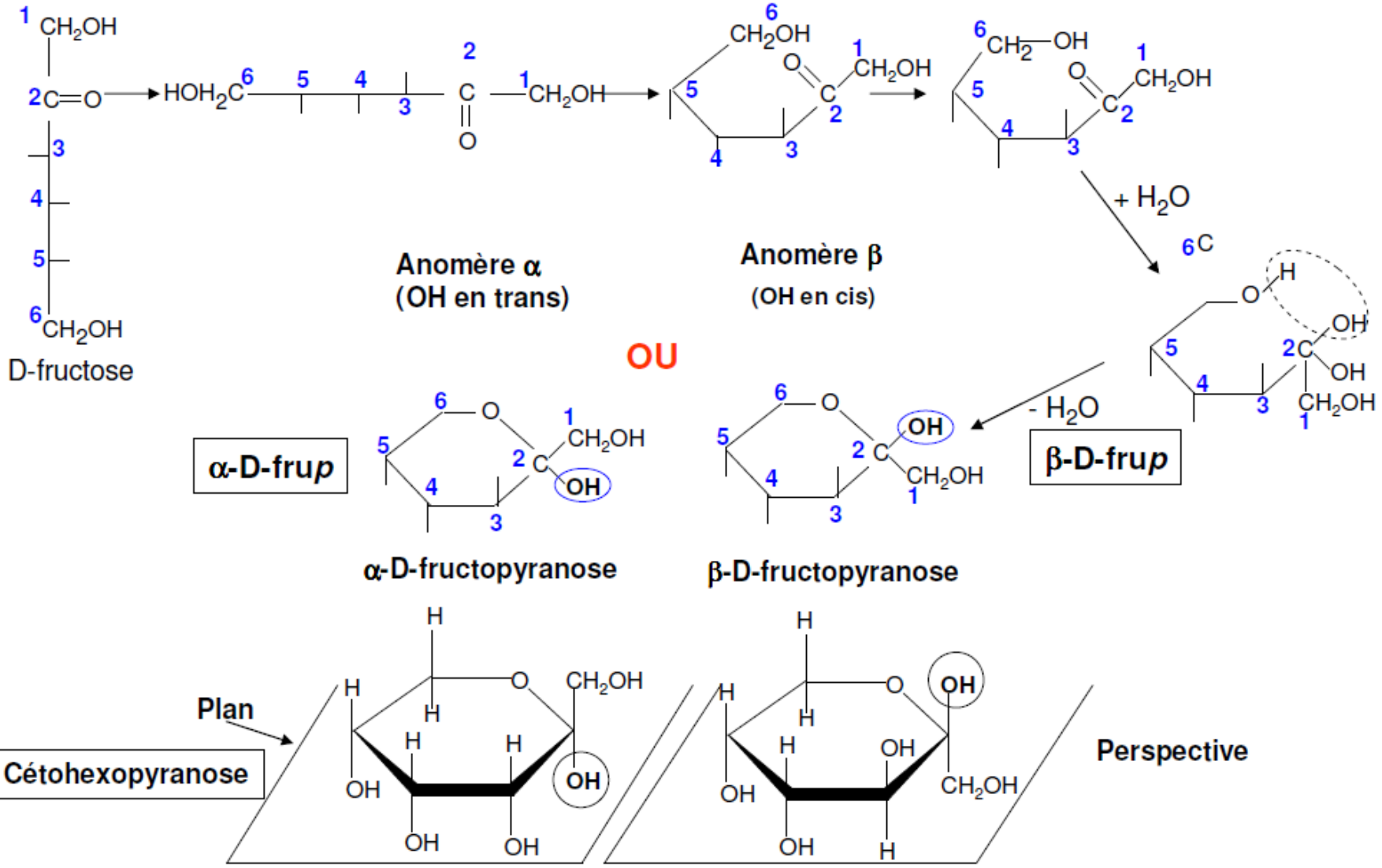
+ Formation de pyranoses (C1-C5)



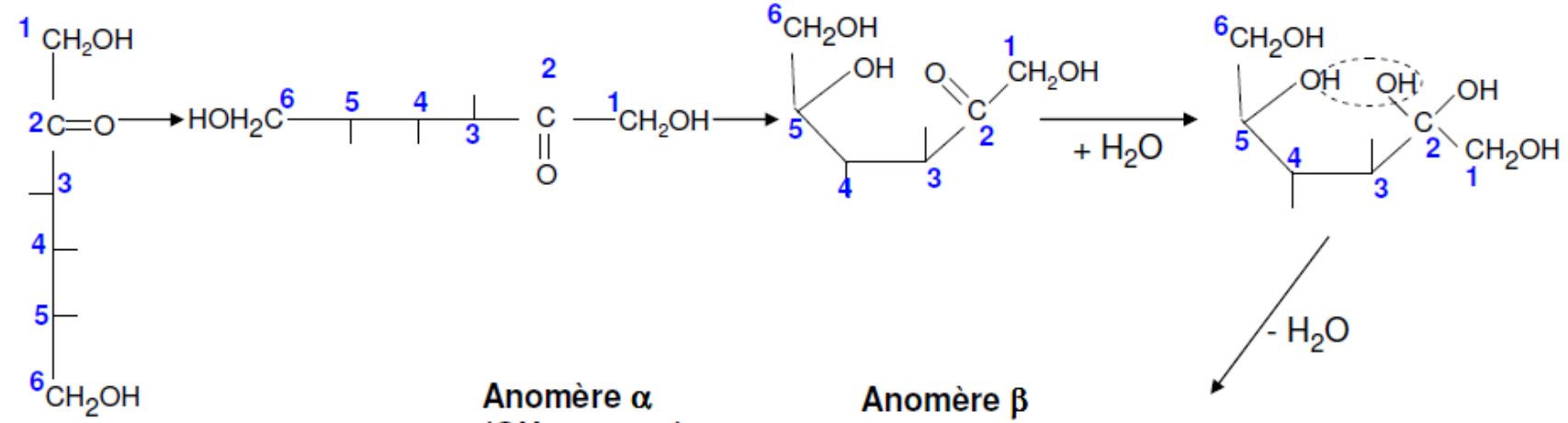

+ Formation de furanose (C1-C4)
D-glucose
+ H_2O
- H_2O
Anomère α
(OH en trans)
Anomère β
(OH en cis)
α-D-Glc*f*
OU
β-D-Clc*f*
α-D-glucofuranose
β-D-glucfuranose
Aldohexofuranose
Plan
Perspective

b-3-2 Cyclisation des cétoses:

+ Formation de pyranoses (C2-C6)



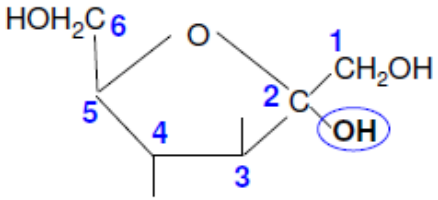
+ Formation de furanose (C2-C5)

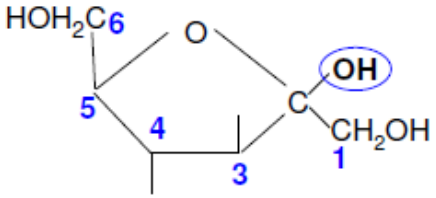


Anomère α
(OH en trans)

Anomère β
(OH en cis)

α-D-fru*f*





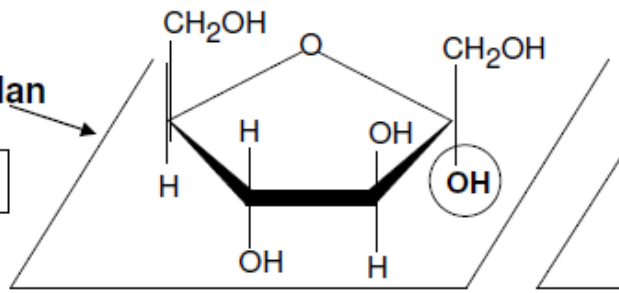
β-D-fru*f*

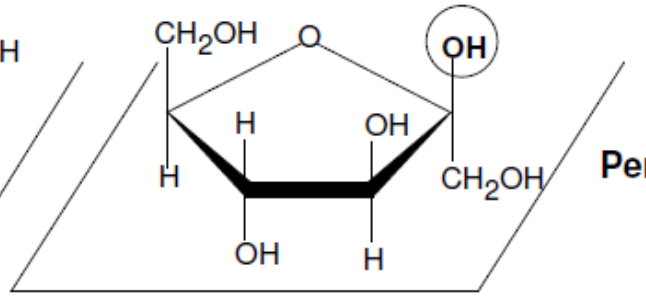
α-D-fructofuranose

β-D-fructofuranose

Aldohexofuranose

Plan





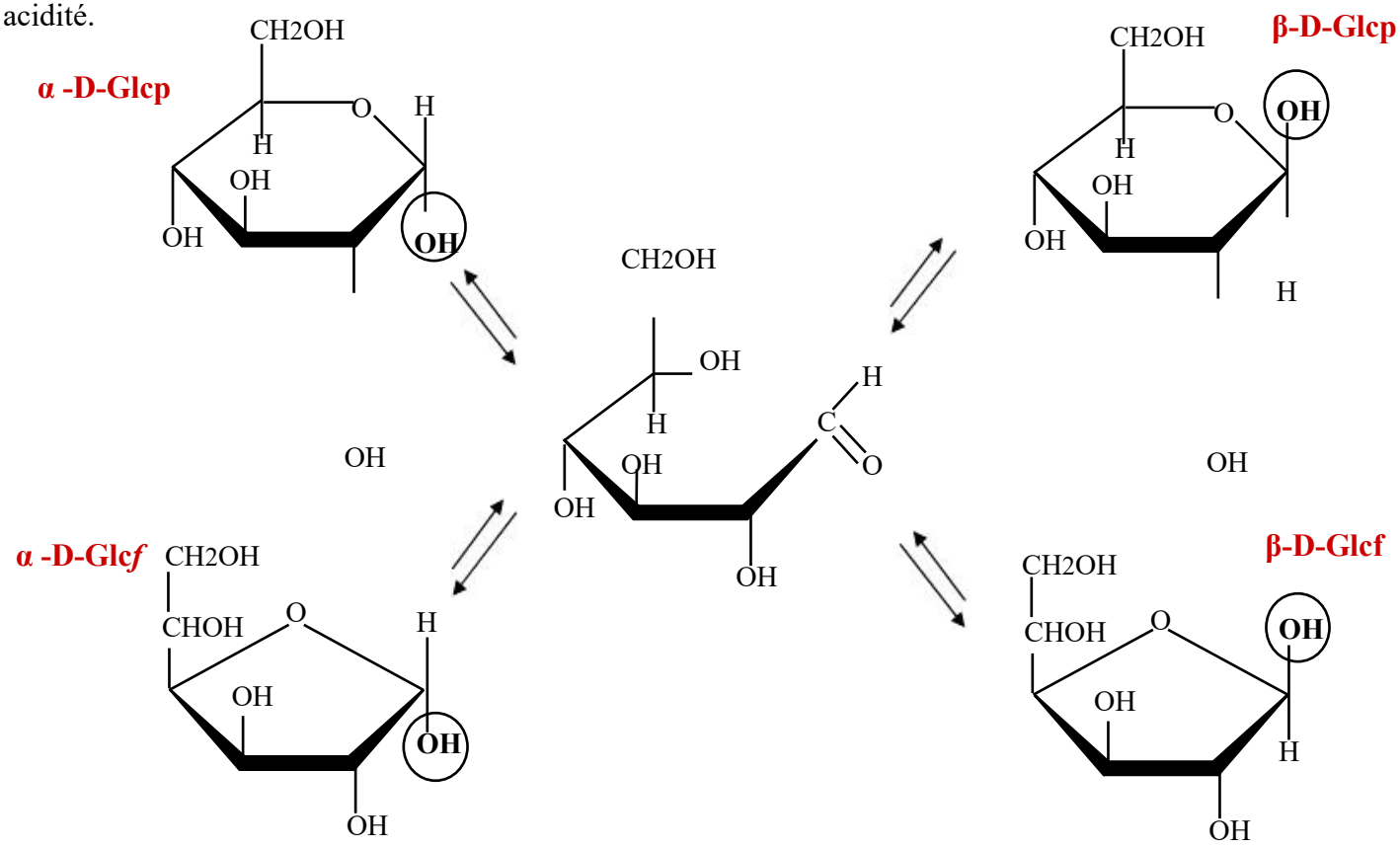
Perspective

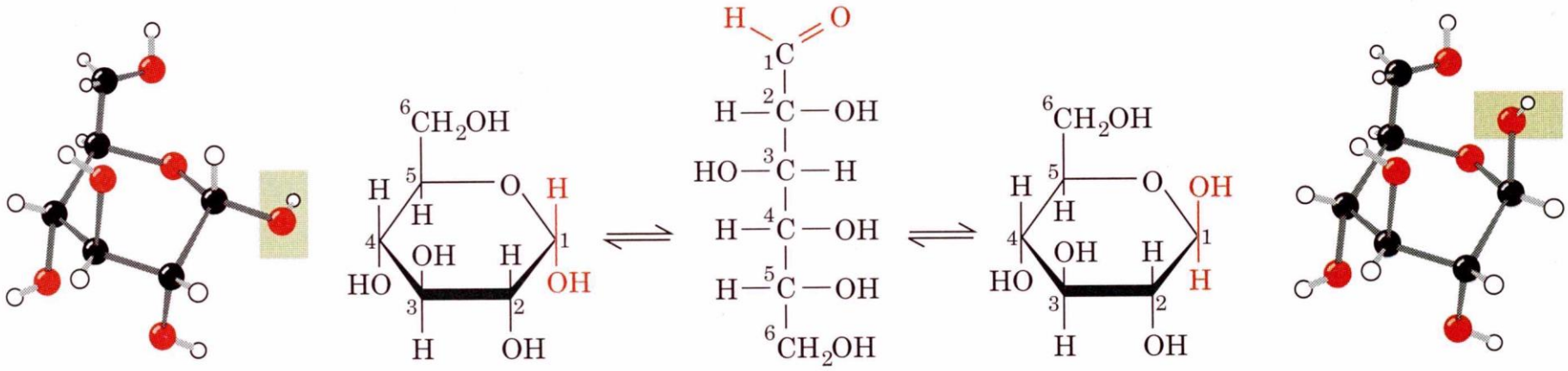
Mutarotation

(cas du D-Glucose)

Le glucose (glucopyranose ou glucofuranose) peut se présenter sous 2 formes avec des pouvoirs rotatoires différents : α -D-Glc, β-D-Glc. La modification du pouvoir rotatoire s'appelle la mutarotation.

Ces transformations entre cycles pyranes et furane et entre l'anomère α et βse font dans des conditions de douce acidité.





36 %

<< 1 %

64 %

Conformation spatiale des oses

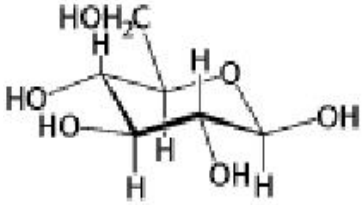
la structure plane impliquerait des tensions considérables
Elle est incompatible avec les données cristallographiques du cycle pyrane.

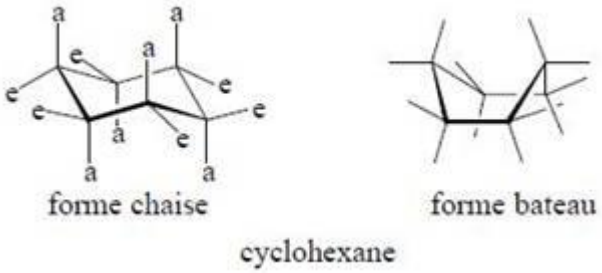
Formes chaise et bateau. Conformères :

e : équatorial
a : axial

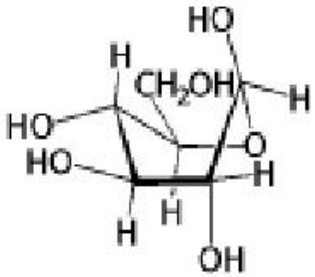
L'étude cristallographique a montré que le cycle pyrane n'est pas plan.
Il peut adopter 2 positions principales dans l'espace :

* La forme chaise qui est la plus stable





*La forme bateau qui est moins stable car elle implique des encombrements stériques importants.



LES GLUCIDES

- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LIAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

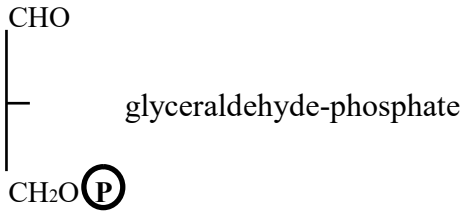
Oses d'intérêt biologique

Oses d'intérêt biologique

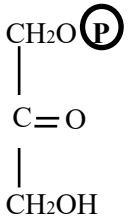
Les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

a- Trioses

Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés dérivés du catabolisme du du fructose 1-6 diphosphate



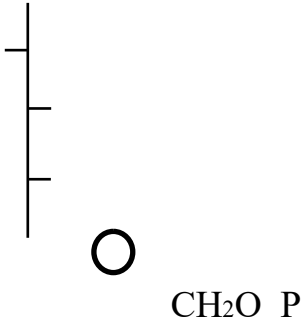
glyceraldehyde-phosphate



Dihydroxyacétone-phosphate

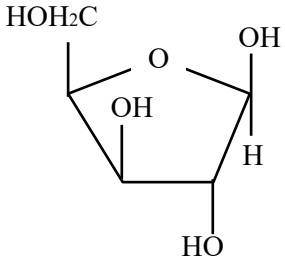
b- Tétroses

Le seul tétrose d'intérêt est le D-érythrose. Son ester-4-phosphate est l'un des intermédiaires de laphotosynthèse et de dégradation de l'acide phospho-gluconique.



c- Pentoses

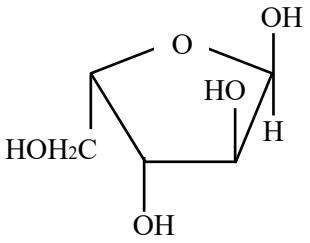
- **le D-xylose**, dans bois dont et polyosides de matrices extracellulaires animales.



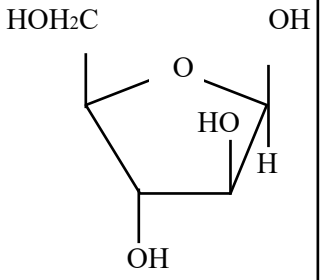
- **le L-arabinose**, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.

-**Le D-arabinose** lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.

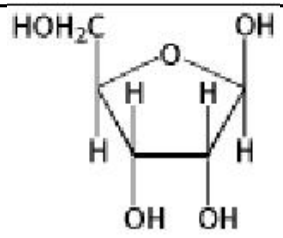
L-arabinose



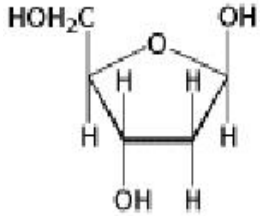
D-arabinose



- **le D-ribose** et son dérivé le **D-2-déoxyribose** entrent composition des acides nucléiques (ARN et ADN).

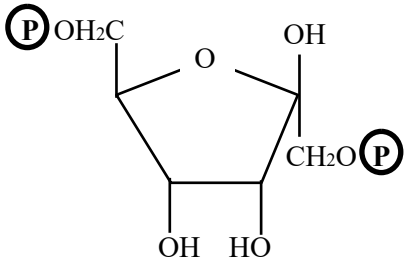


D-Ribose



2-Deoxy-D-ribose

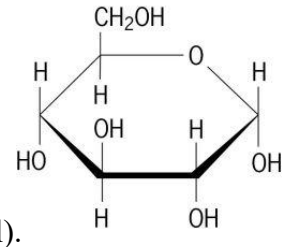
- **le D-ribulose** cétopentose trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est fondamental dans les réactions de photosynthèse.



d- Hexoses

Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le **glucose**, deux de ses épimères **le galactose** et **le mannose** ainsi qu'un cétose, le **fructose** et des **dérivés aminés**.

- le D-glucose



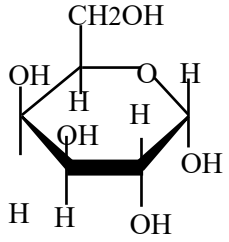
la "molécule carburant" du monde vivant.

abondant à dans miel et fruits.

Sous forme polymérisée constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal).

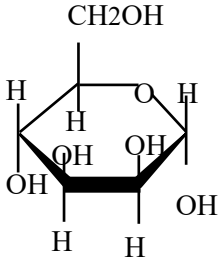
- le D-galactose

entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères.



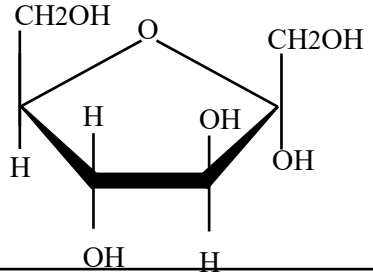
- le D-mannose

Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.



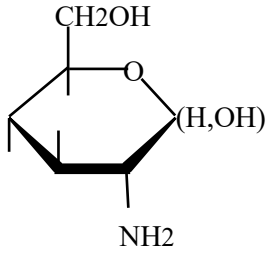
- le D-fructose

C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.

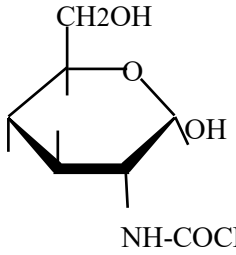


- les osamines

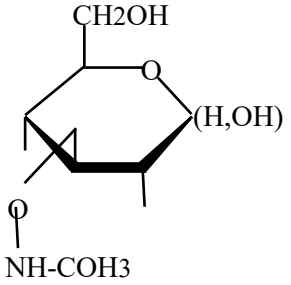
Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée par une amine. Les plus importantes sont des hexosamines, dérivés du glucose ou du galactose par substitution sur le **C2** :
Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, formes cycliques,…) et les propriétés des amines (basique : fixation d'un proton).
On les trouve essentiellement dans :
- sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine (squelette des arthropodes)
- dans la confection de la muréine (paroi des bactéries)
- dans les glycoprotéines.



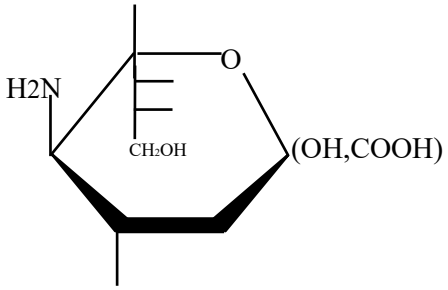
D-glucosamine



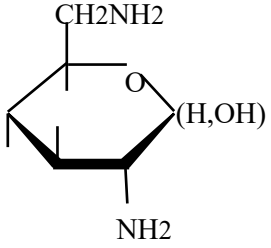
N-acétyl α D-glucosamine



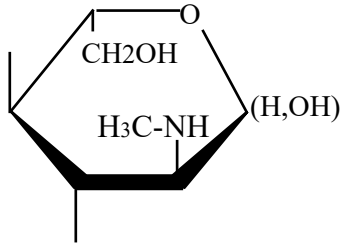
CH3-CH-COOH
Acide N-acétyl muramique



Acide neuraminique



Néosamine



N-méthyl L glucosamine

LES GLUCIDES

- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LIAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

LAISON OSIDIQUE

Classification des Glucides

Glucides

oses = $(CH_2O)_n$

- * n-1 fonctions alcools
- * 1 fonction carbonyle
- * n atomes de carbone

Aldoses

1 fonction aldéhyde sur C1

Cetoses

1 fonction cétone sur C2

(Monosaccharides)
Unités simples
non hydrolysables
+
dérivésd'oses

osides

Holosides

hydrolyse
1 ou plusieurs
types d'oses

Oligosides
(oligosaccharides)
2 ≤ x ≤10

- X= 2 (diholoside)
- X= 3 (tiholoside)
- X= 4 (tetraholoside)

Etc…..

polyosides
(polysaccharides)
X unités > 10

- (1 seul type d'oses)
  Homopolyosides
- Hétéropolyosides
  (Pls types d'oses)

Héterosides

- O-Héterosides
- N-Héterosides
- S-Héterosides

hydrolyse

- Fraction glucidique
- +Fraction non glucidique
- = aglycone

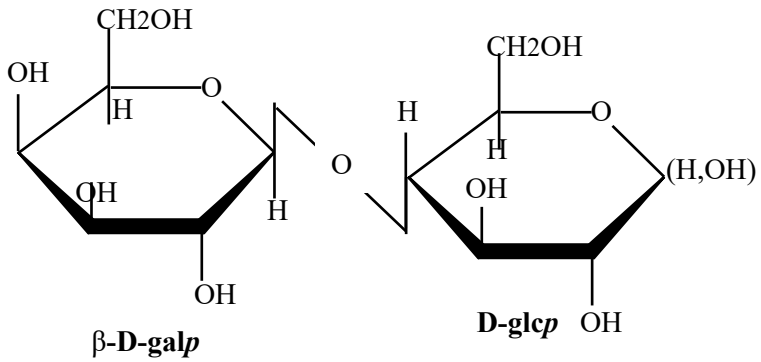
LIAISON OSIDIQUE

Les oligosaccharides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **Liaison *O*-glycosidique**

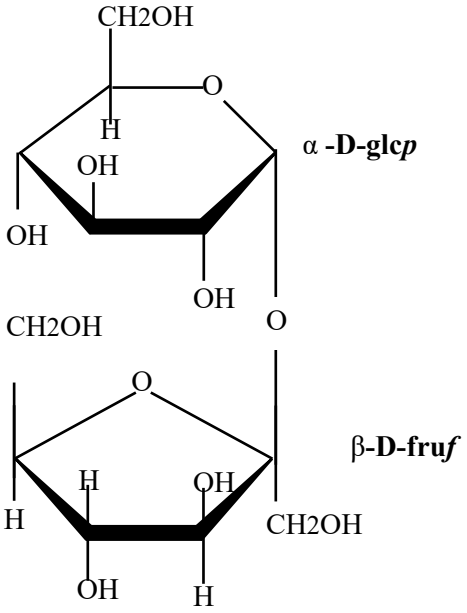
1 – Liaison O-glycosidique :

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

Elle aboutit à la formation d'un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses, etc...



Dans le **lactose**, la liaison *O*-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

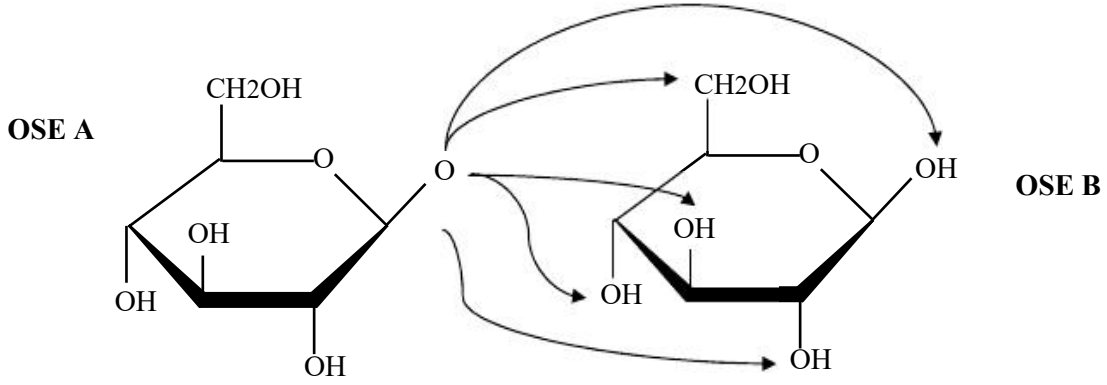


Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose

Diversité d'enchaînements :

Si le groupement hydroxyle hémi-acétal initial est en configurationα : la liaison osidique est α .

Si le groupement hydroxyle hémi-acétal initial est en configuration β : la liaison osidique est β.



Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide :

A peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B

A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :

α -α , α- β, β-β, et β–α .

Conventions d'écriture

La liaison glycosidique bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β : cet ose est non réducteur.

Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique nous aurons les deux formes anomères et donc le diholoside est réducteur.

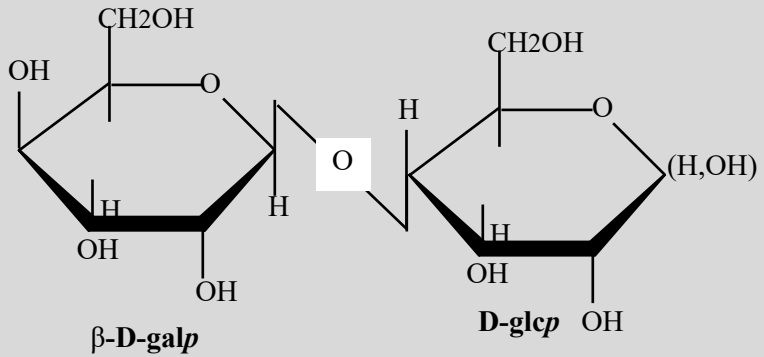
Nomenclature et convention

Génériquement le nom s'ecrit:

x…os**yl** ((anomère) **1-> n**) y…**ose** (n est différent du carbone anomérique)

x…os**yl** ((anomère) **1-> 1** (anomère)) y…**oside**

Pour les cétoses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétose, remplacer 1 par 2.

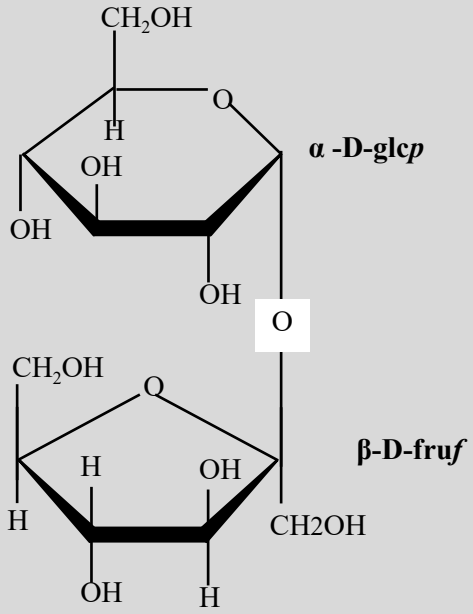


β-**D-gal*p*** **D-glc*p***

Pour **le lactose**, le nom systématique complet est :

β-D-Galactopyran**osyl**-(1->4)-D-glucopyranose

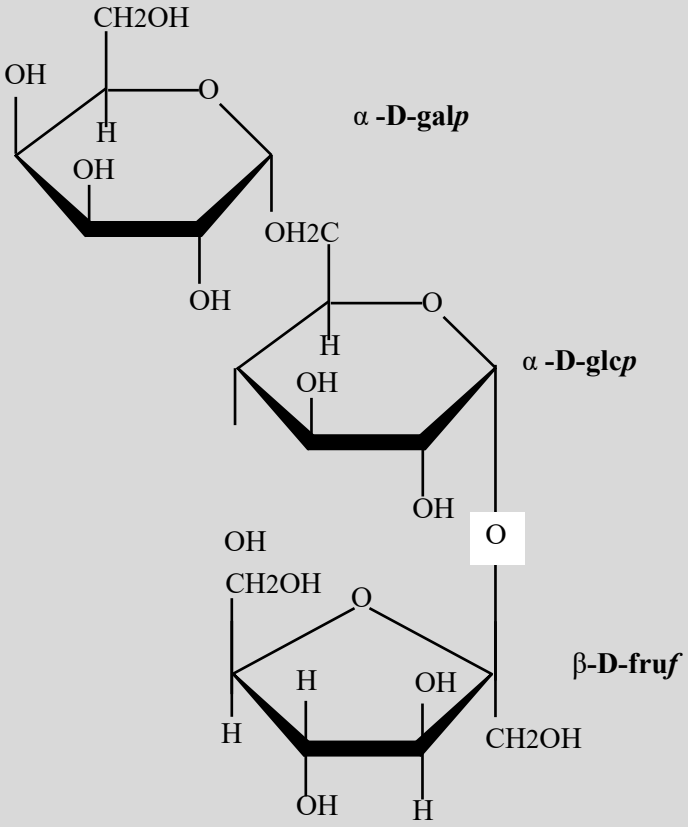
Le nom abrégé est : β-D-Gal*p*-(1->4)-D-Glc*p*



Pour le **saccharose**, le nom systématique complet est :

α -D-glucopyrano**side** β-D-Fructofuran**osyl**

Le nom abrégé est : α -D-Glc*p*-(1->2)-β-D-Fru*f*



Pour le raffinose le nom systématique complet est :

α -D-Galactopyranosyl-(1->6)-α -D-glucopyranosyl-(1->2)-β-D-fructofuranoside

Le nom abrégé est :

α -D-Gal*p*-(1->6)-α -D-Glc*p*-(1->2)-β-D-Fru*f*

Cas d'oligosaccharides ramifiés :

Lorsqu'un même résidu d'une chaîne oligo- ou polysaccharidique est lié à plusieurs autres résidus il y'a création d'une ramification.

L'écriture la plus simple consiste à mettre les différentes chaînes sur des lignes différentes, la chaîne la plus longue est la chaîne principale.

α -D-Glc*p*-(1->4)-α -D-Glc*p*-α 1 ← chaîne secondaire de 2 résidus

|

6

α -D-Glc*p*-(1->4)-α **-D-Glc*p***-(1->4)-α -D-Glc*p* ← chaîne principale de 3 résidus

L'autre écriture de ce même oligoside peut décrire toute la structure en une seule ligne.

La chaîne secondaire est écrite entre crochets [ ] , immédiatement à gauche du résidu porteur de la ramification.

α -D-Glc*p*-(1->4)-[α -D-Glc*p*-(1->4)-α -D-Glc*p*-α 1]->6- α **-D-Glc*p***-(1-4)-α -D-Glc*p*

LES GLUCIDES

- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

Classification des Glucides

Glucides

oses = $(CH_2O)_n$

- * n-1 fonctions alcools
- * 1 fonction carbonyle
- * n atomes de carbone

Aldoses

1 fonction aldéhyde sur C1

Cetoses

1 fonction cétone sur C2

(Monosaccharides)
Unités simples
non hydrolysables
+
dérivésd'oses

osides

Holosides

hydrolyse
1 ou plusieurs
types d'oses

Oligosides
(oligosaccharides)
2 ≤ x ≤10

- X= 2 (diholoside)
- X= 3 (tiholoside)
- X= 4 (tetraholoside)

Etc…..

polyosides
(polysaccharides)
X unités > 10

- (1 seul type d'oses)
  Homopolyosides
- Hétéropolyosides
  (Pls types d'oses)

Héterosides

- O-Héterosides
- N-Héterosides
- S-Héterosides

hydrolyse

- Fraction glucidique
- +Fraction non glucidique
- = aglycone

HOLOSIDES

les homopolysaccharides

les homopolysaccharides : polymères d'un même ose

Les **glucanes** sont des polymères de D-glucose.

Les **galactanes** sont des polymères de D-galactose et les **xylanes** des polymères de D-xylose.

Certains noms sont moins évocateurs : les **chitosanes** sont des polymères de D-glucosamine.

Les homopolysaccharides peuvent être **linéaires** (amylose, cellulose, chitine) ou **ramifiés** (amylopectine, glycogène).

Nom	Structure	Monomère	Liaison	Type
Amylose	linéaire	D-Glc*p*	A1->4	Glucane
Cellulose	linéaire	D-Glc*p*	B1->4	Glucane
Chitine	linéaire	D-GlcN(Ac)*p*	B1->4	Chitosane
Amylopectine	ramifiée	D-Glc*p*	A1->4	Glucane
Glycogène	ramifiée	D-Glc*p*	a1->4	Glucane

Polysaccharides de réserve :

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène) et d'un fructosane (inuline).

a- Amidon :



L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide.

Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon.

Deux fractionshomogènes peuvent en être extraites :

- **l'amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

- l'amylopectine qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.



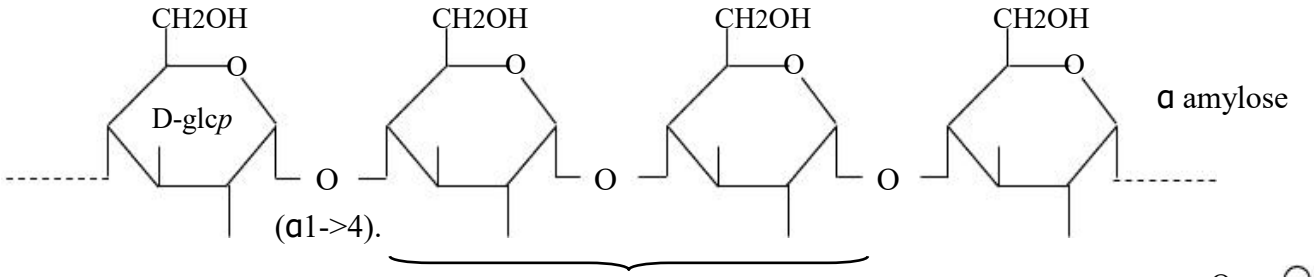
L'hydrolyse de l'amidon coupe le polymère en chaînes assez courtes : les **dextrines** qui sont réductrices.

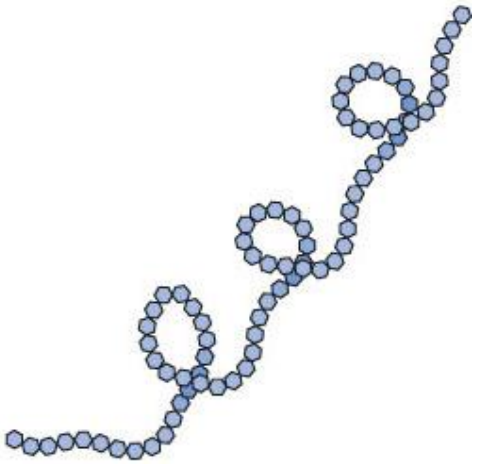
-l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose

- l'action d'un enzyme (maltase) aboutit à la libération de maltose.

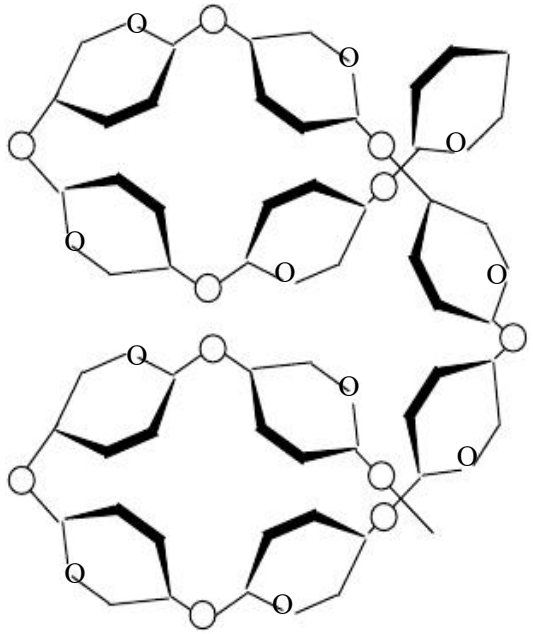
a-1-L'amylose

L'amylose est un enchaînement linéaire répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique (α1->4).





Amylose



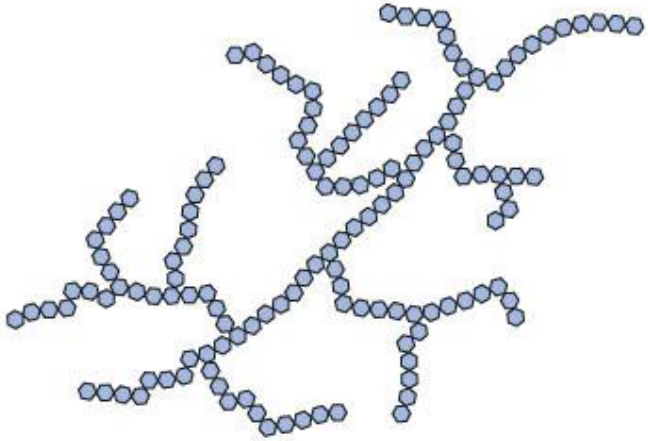
L’amylose a une structure hélicoïdale par rotation autour de la liaison glycosidique (α1->4)

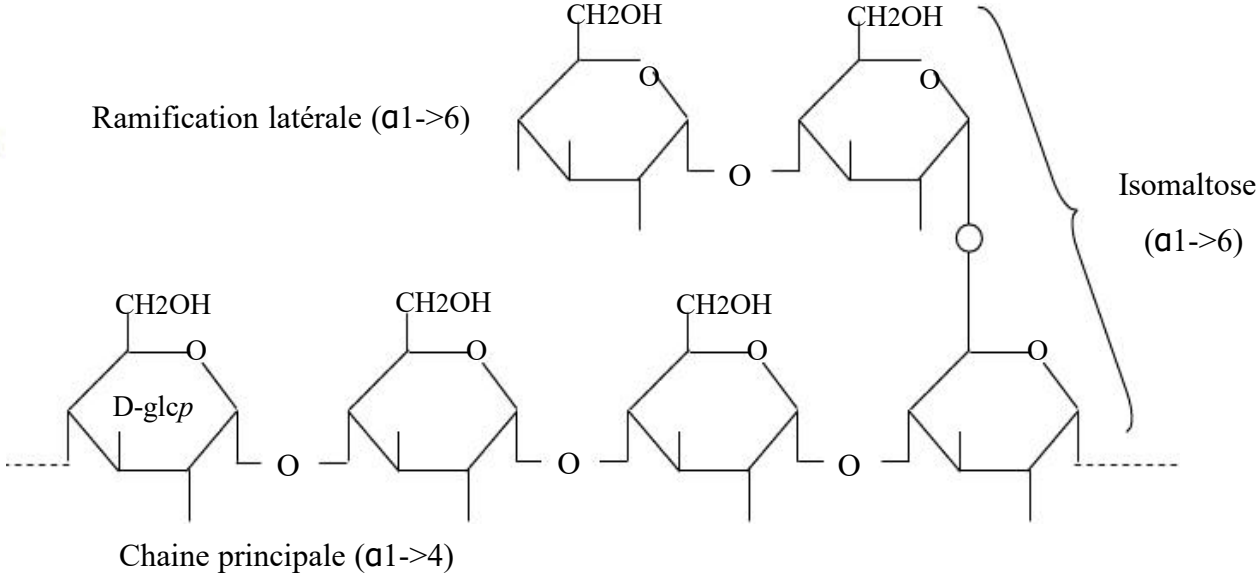
Chaque hélice a 6 glucoses par tour.

a-2- L'amylopectine

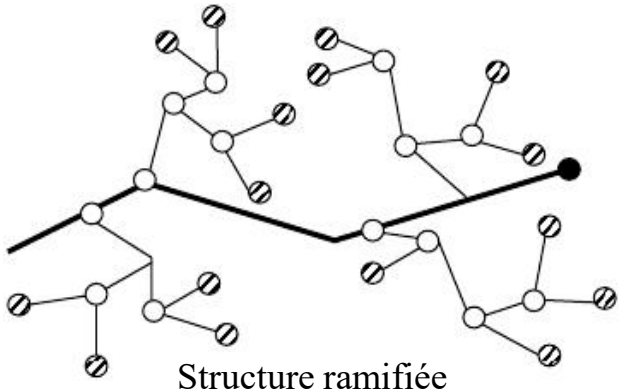
L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée.

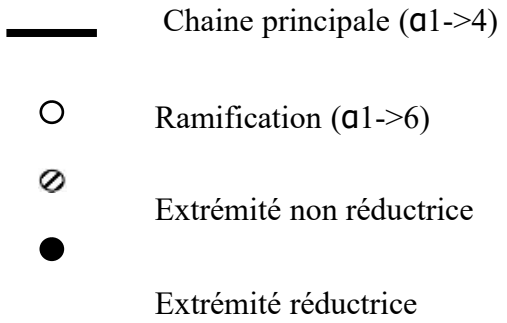
Sur la chaîne principale (α1->4) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison (α1->6) où le carbone anomérique appartient à la ramification.





Amylopectine





Structure ramifiée
de **l'amylopectine**

b- Glycogène :

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

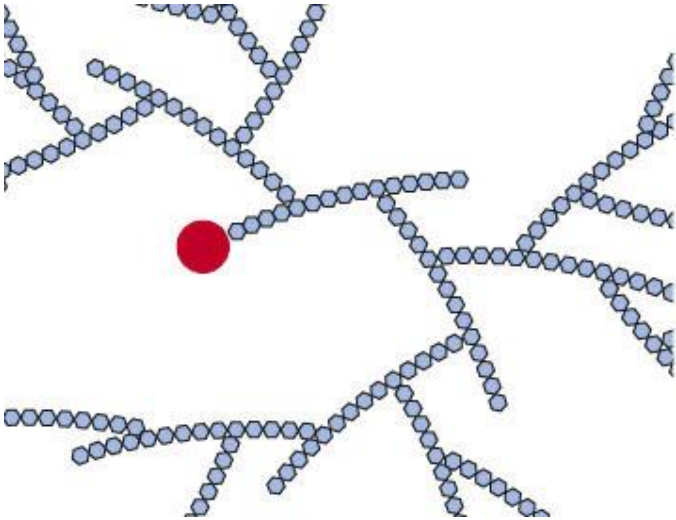
Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

-Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine (60000 résidus)

- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule

- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte

Cette structure est donc plus compacte et plus "buissonante" que celle de l'amylopectine.



Glycogène

c- L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de **β-D-fructofuranose** de 30 à 100 unités liés par des liaisons **(β2->1)** que l'on trouve chez certains végétaux.

C'est le seul composé de configuration β connu.

d- Les dextranes

Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères **d'α-D-glucose** liés par des liaisons (α1->6), avec d'occasionnels branchements sur les **C3** ou **C4**.

Polysaccharides de structure

a- Cellulose :

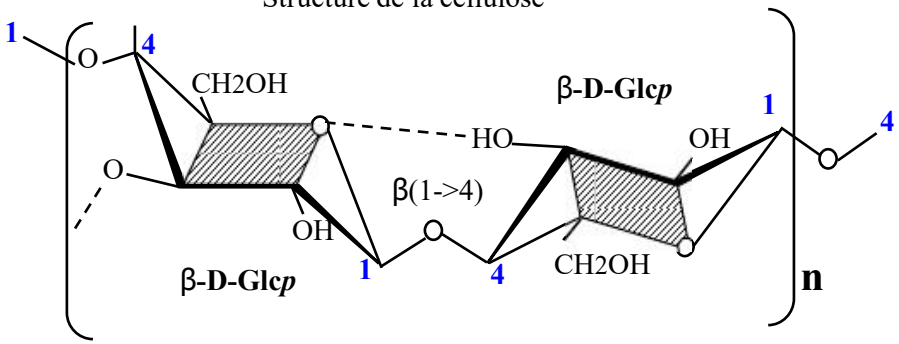
C'est les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale. Il constitue également un revêtement extracellulaire chez quelques animaux invertébrés appelés **tuniciers**.

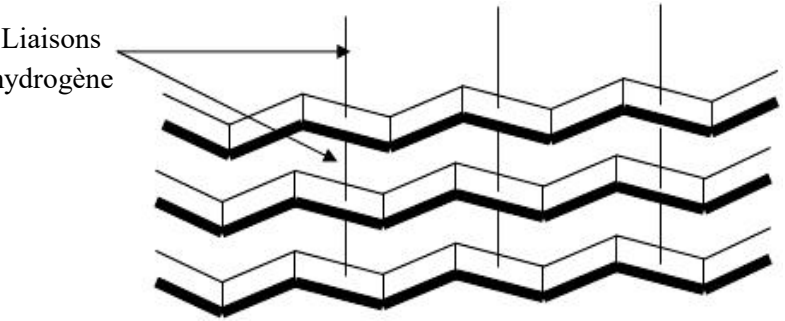
Dans la paroi végétale, la cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**.

Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type β (1->4), ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs .

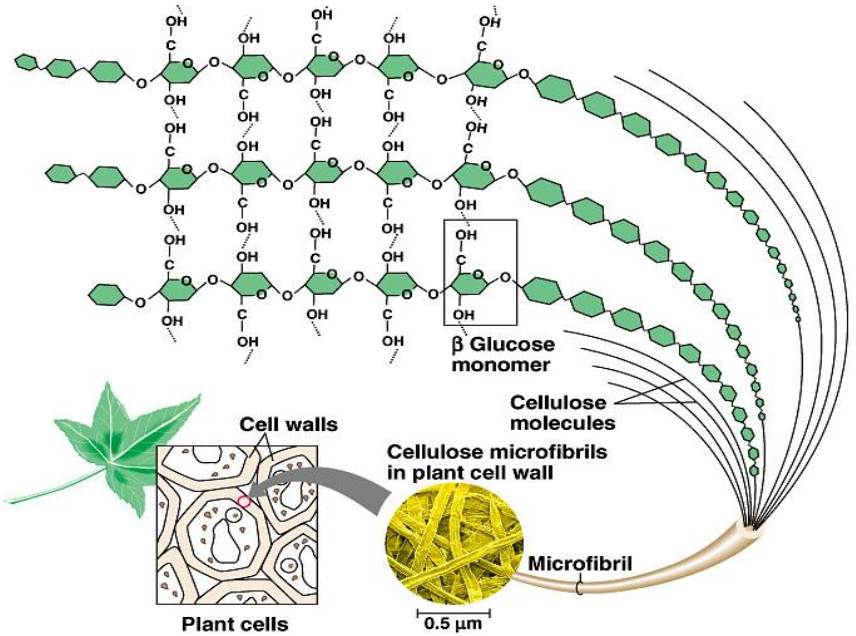
En comparaison avec l'amylose ces liaisons résultent en une conformation rigide beaucoup plus étirée, dans laquelle chaque résidu est retourné d'environ 180° par rapport à ses voisins.

Structure de la cellulose





Disposition des chaines glycaniques parallèles dans une microfibrille de cellulose

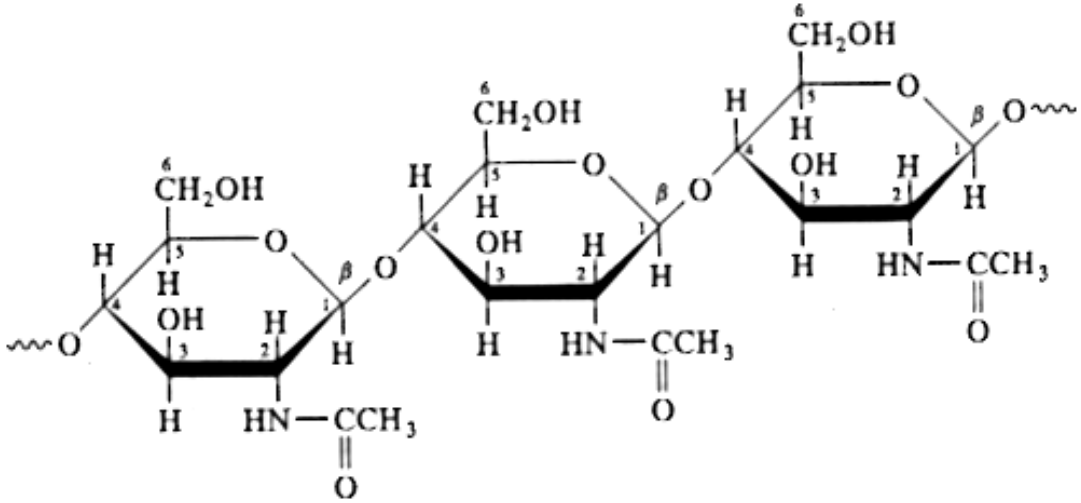


b- chitine :

Elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine (voir les osamines). Ce polymère GlcNac(β1->4) a la même structure que la cellulose.

On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).





Exemple : la chitine, polyoside constitutif de la carapace des insectes est un polymère étylglucosamine avec des liaisons β-1,4.

les héteropolysaccharides

les héteropolysaccharides : polymères de 2 ou plusieurs types d'oses

Les **araboxylanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose.

Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

Les hétéropolysaccharides sont généralement formés de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif.

Les ramifications sont communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.

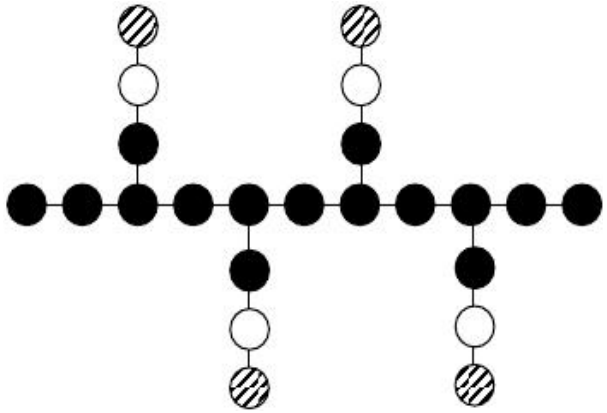
Structure alternée



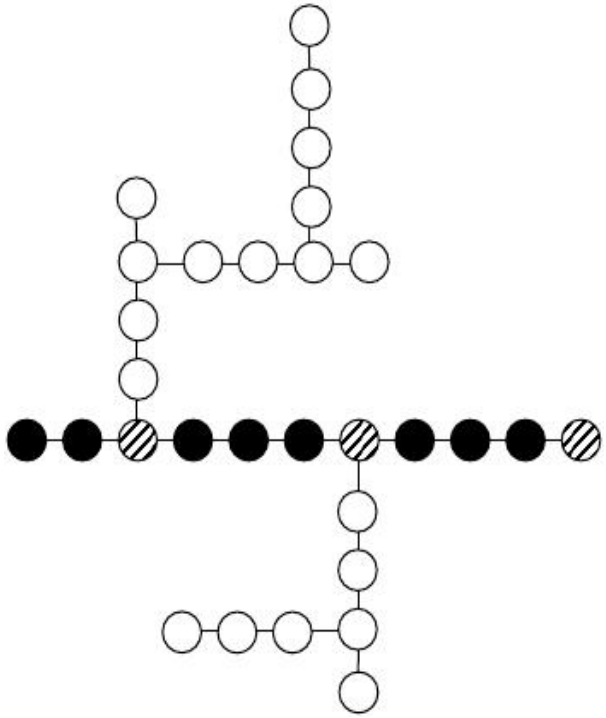
Structure en blocs



Structure linéaire complexe



Structure branchée (ramifiée) complexe



Structure interrompue branchée

Exemples de polysaccharides



- Les gommes, des acacias sont des galactorabanes très ramifiés.

- L'agar-agar ou gélose des algues rouges est un polyoside de D et L-galactose irrégulièrement sulfaté.



- **Les carraghénates**, gélifiants employés dans l'industrie alimentaire : ce sont des polymères linéaires d'unités diosidiques de galactose sulfaté (carrabiose) lié au galactose.

- les algues brunes fournissent **les alginates**, faits d'acides β-D-mannuronique et α-L-guluronique.

LES GLUCIDES

- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LIAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

Héterosides

Classification des Glucides

Glucides

oses = $(CH_2O)_n$

(Monosaccharides)
Unités simples
non hydrolysables
+
dérivésd'oses

* n-1 fonctions alcools
* 1 fonction carbonyle
* n atomes de carbone

Aldoses

1 fonction aldéhyde sur C1

Cetoses

1 fonction cétone sur C2

osides

Holosides

hydrolyse
1 ou plusieurs
types d'oses

Oligosides
(oligosaccharides)
2 ≤ x ≤10

- X= 2 (diholoside)
- X= 3 (tiholoside)
- X= 4 (tetraholoside)

Etc…..

polyosides
(polysaccharides)
X unités > 10

- (1 seul type d'oses) Homopolyosides
- Hétéropolyosides (Pls types d'oses)

Héterosides

- O-Héterosides
- N-Héterosides
- S-Héterosides

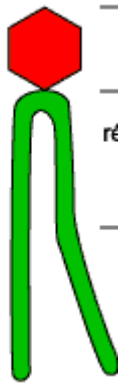
hydrolyse

- Fraction glucidique
- +Fraction non glucidique
- = aglycone

Héterosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- Les G**lycolipides**: polyosides liés à des lipides



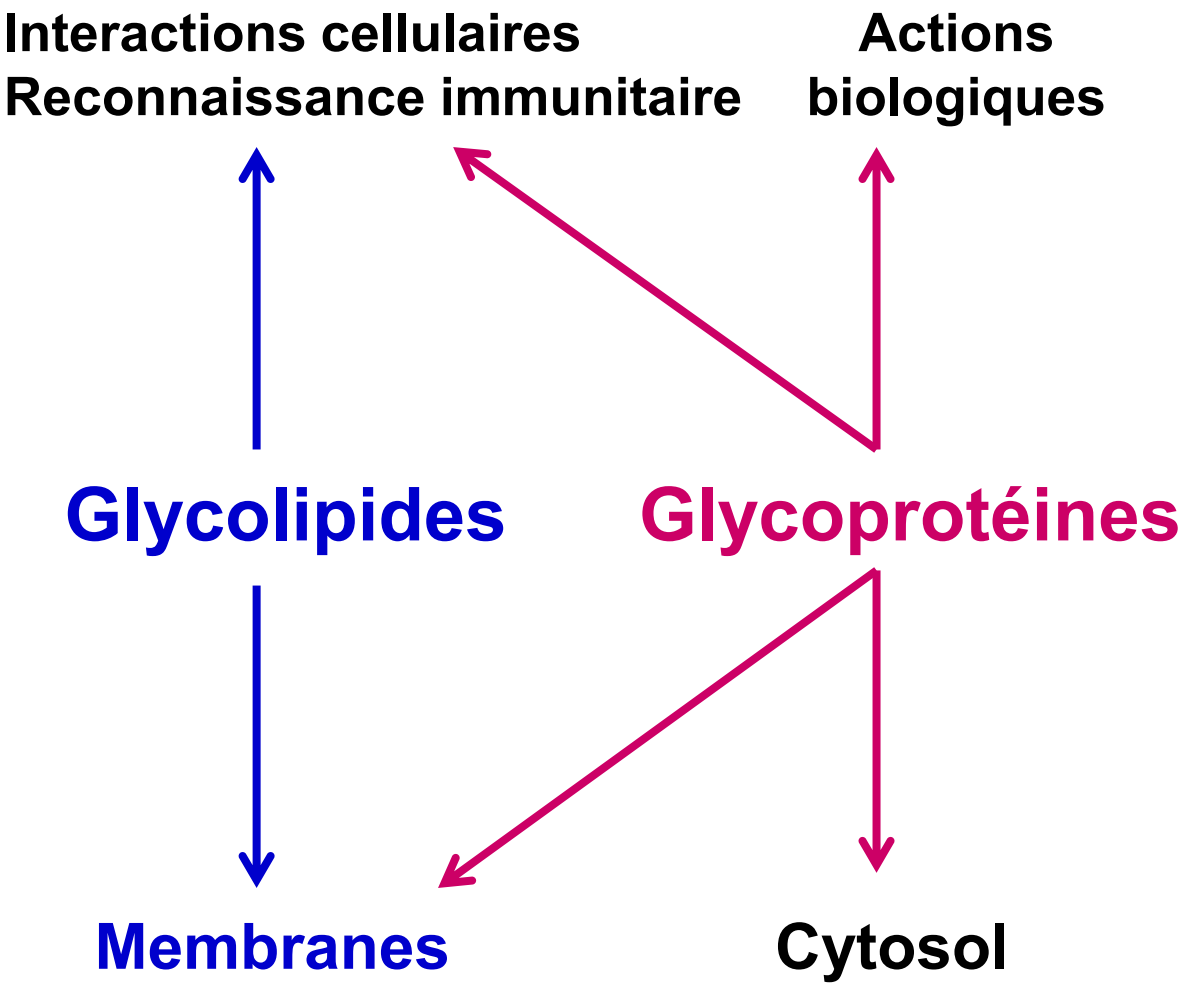
-les **protéoglycannes** (PG) : polyosides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)

- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)

-les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides

- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinique favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

Les complexes glucides-lipides, glucides-protéines localisation, fonctions



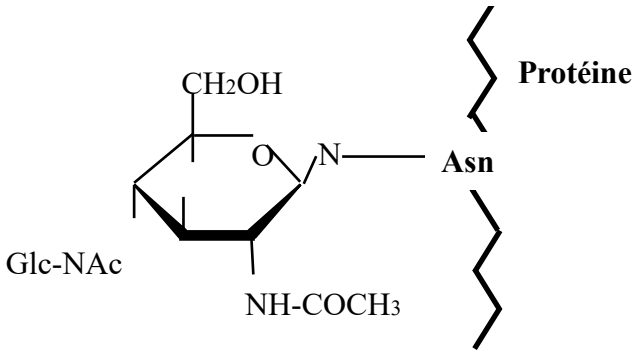
Les glycoprotéines

Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation :

- la liaison **N-osidique** qui s'établit en général entre le dérivé N-acétylglucosamine et la fonction amide de l'**asparagine (acide aminé)**

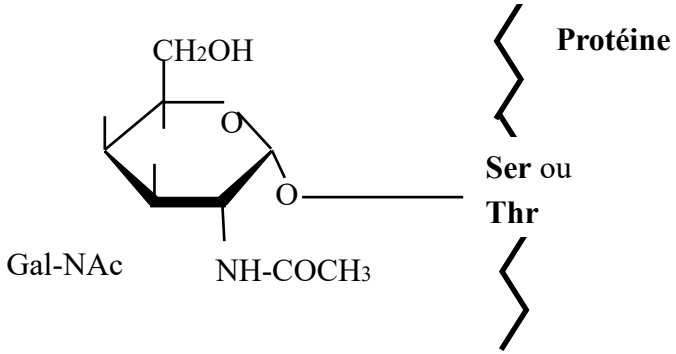
- la liaison **O-osidique** est plus diverse. Elle s'établit par le dérivé N-acétylgalactosamine et la fonction alcool de la **sérine** ou de la **thréonine**.

Ose-OH HN-acide aminé



Liaison N-osidique

Ose-OH HO-acide aminé



Liaison O-osidique

LES GLUCIDES

- **OSES**
- **FILIATION DES OSES**
- **CYCLISATION**
- **OSES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE**
- **LIAISON OSIDIQUE**
- **HOLOSIDES**
- **HÉTEROSIDES**
- **CARACTÉRISATION DES GLUCIDES**

Caractérisation des Glucides

Propriétés physiques

a-1- Solubilité et cristallisation

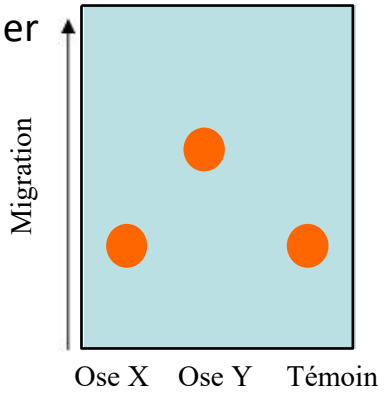
* Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH

* Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirop (cristallisation difficile)

* La cristallisation est facilité par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.

* Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther

Donc on peut séparer les oses par chromatographie de partage sur couche mince

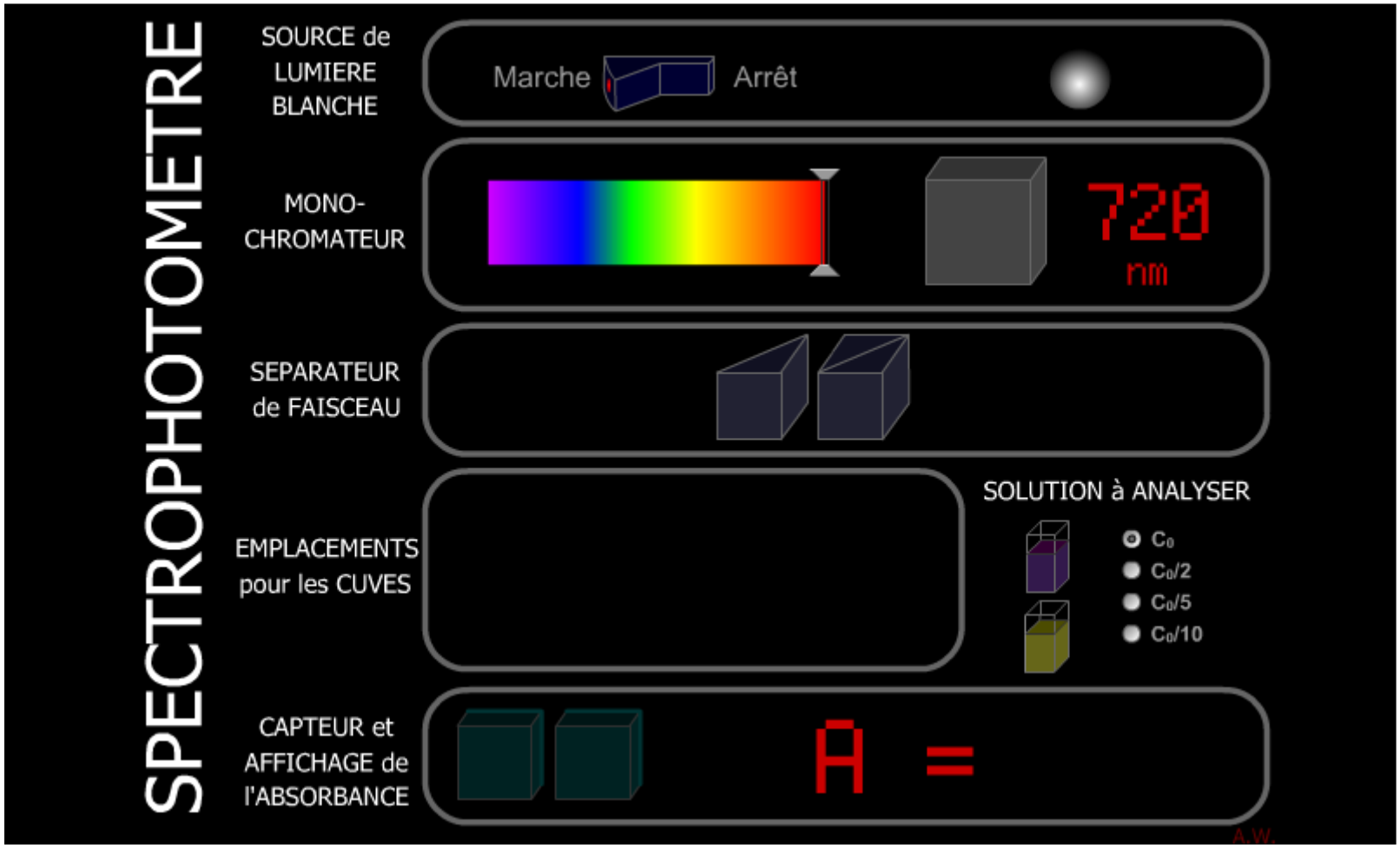


a-2- Pouvoir rotatoir

Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier

a-3- caractéristiques spéctrales

* Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infra rouge

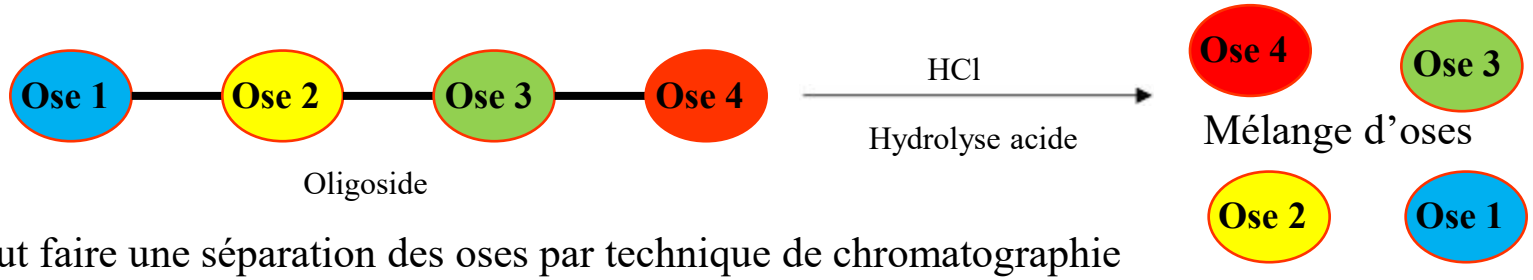


Propriétés chimiques

Hydrolyse chimique

Hydrolyse d'un oligoside et séparation des oses.

Il faut couper la liaison par hydrolyse acide et on se retrouve avec un mélange d'oses.

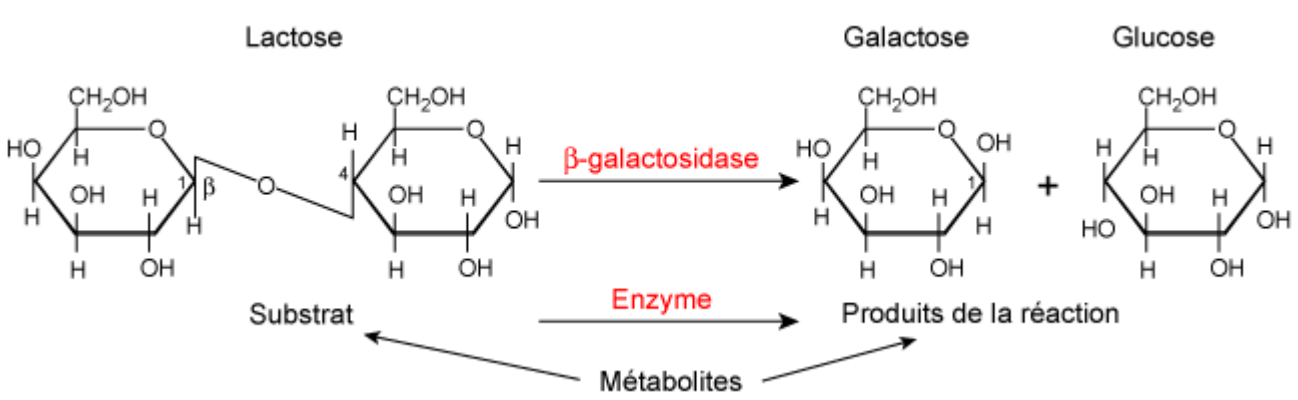


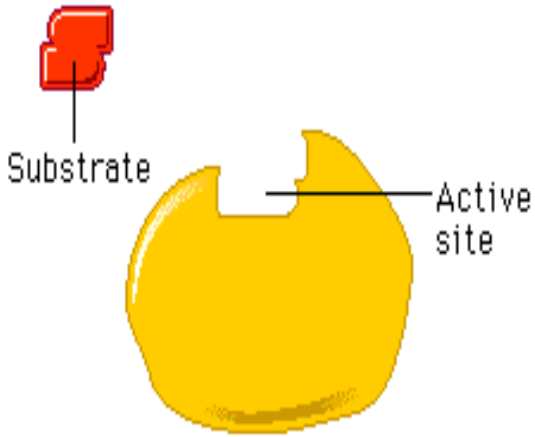
Donc il faut faire une séparation des oses par technique de chromatographie

Hydrolyse enzymatique

Cette hydrolyse est réalisée par des osidases qui sont spécifiques :

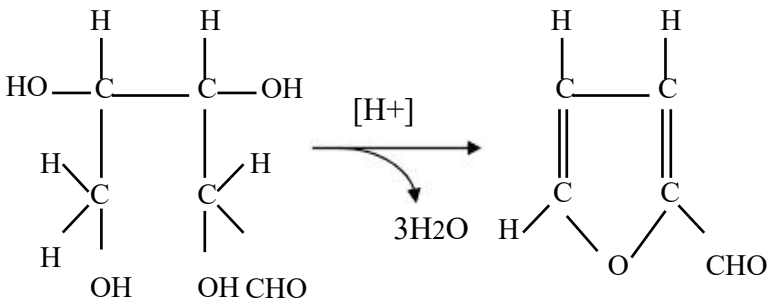
- de la nature de l'ose
- de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique
- de la dimension des unités attaquées dans le polyoside.





Déshydratation en milieu acide

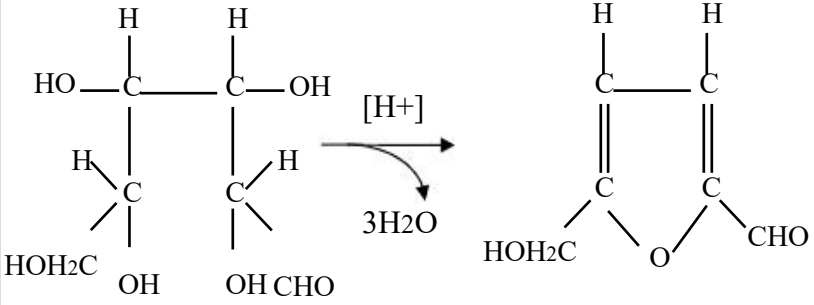
En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural



Sucre à 5 C

pentose

furfural



Sucre à 6 C

hexose

Hydroxyméthyl furfural

Les Furfurals et dérivés se condensent avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.

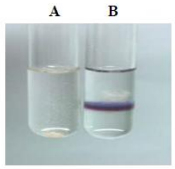
Réaction de Molish : Tous les oses —(*α-naphtol*, HCl à chaud)→ **Anneau violet**

Réaction de Bial Pentose et hexose —(Orcinol, HCl à chaud et Fe^{+3})→ **Coloration verte Ou brune jaunâtre**

Réaction de Sélivanoff : Cétoses —(résorcinol, HCl à chaud)→ **Coloration rouge**

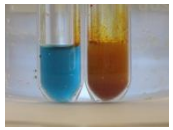
Réaction à l'iode: Amidon ou glycogène —(iodo-ioduré ou lugol)→ **Bleue-noir ou brune**

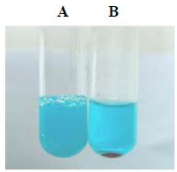
Réaction de Barfoed Monosaccharides des disaccharides —(acétate de cuivre, Acide acétique glacial (coloration bleue))→ **Précipité Rouge brique 5min et 7é 12min**



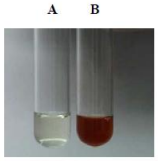
Molisch's Test



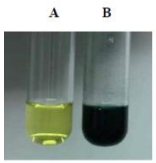




Barfoed's Test



Seliwanoff's Test



Bial's Test

Sucre inconnu

- Non sucre
- Sucre

Sucre → Amidon (+) / Non amidon (−)

Non amidon → Sucre réducteur (+) / Sucre non réducteur (−)

Sucre réducteur → Monosaccharide réducteur 2-5min (+) / Disaccharide réducteur 7-12 min (−)

Monosaccharide réducteur 2-5min → Cétose (+) / Aldose (−)

Cétose → Cétopentose (+) / Cétohexose (−)

Aldose → Aldopentose (+) / Aldohexose (−)

Test de Molish

Test à l'iode

Test de Fehling

Test de Barfoed

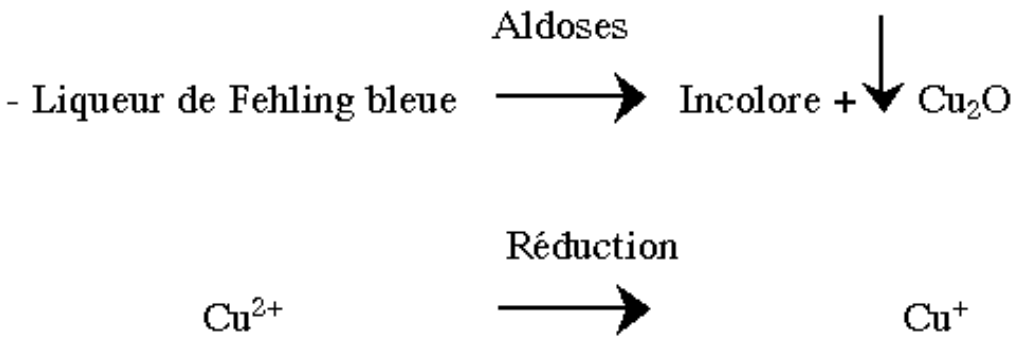
Test de Sélivanoff

Test de Bial

Oxydation par liqueur de FEHLING :

Oxydation d'ose par oxyde de Cu, qui se réduit à l'état d'oxyde cuivreux rouge :

$$R\text{-}CHO + 2CuO + HOK \rightarrow R\text{-}COOK + \neg Cu_2O + H_2O$$





La fonction du réactif de Fehling est de mettre en évidence la présence d'aldose et de sucres réducteurs. En effet, la liqueur de Fehling est une solution contenant des ions cuivre, de couleur bleue en milieu basique. Cependant, en présence d'une substance réductrice et de la chaleur en milieu alcalin, la liqueur de Fehling donne un précipité rouge d'oxyde de cuivre due à la réaction de cuivre de la liqueur avec le groupement aldéhydique libre de l'ose

Détermination du mode de liaison des oses

a) Liaison oside-oside (diholoside)

Dans le cas d'un aldose, sa fonction réductrice est portée par le carbone 1.
Dans le cas d'un cétose, sa fonction réductrice est porté par le carbone 2.

Diholoside

Aldose -Aldose (1-1') → Liqueur de Fehling → Test négatif
Solution reste bleue

Aldose -cétose (1-2) → Liqueur de Fehling → Test négatif
Les 2 fonctions réductrices restent bloquées

Cétose-Cétose (2-2') → Liqueur de Fehling → Test négatif

b) Liaison oside-ose

Aldose -Aldhexose (1-> x (2,3,4,5,6)) → Liqueur de Fehling → Test Positif Rouge

Cétose -Aldhexose (2-> x (2,3,4,5,6)) → Liqueur de Fehling → Test Positif Rouge

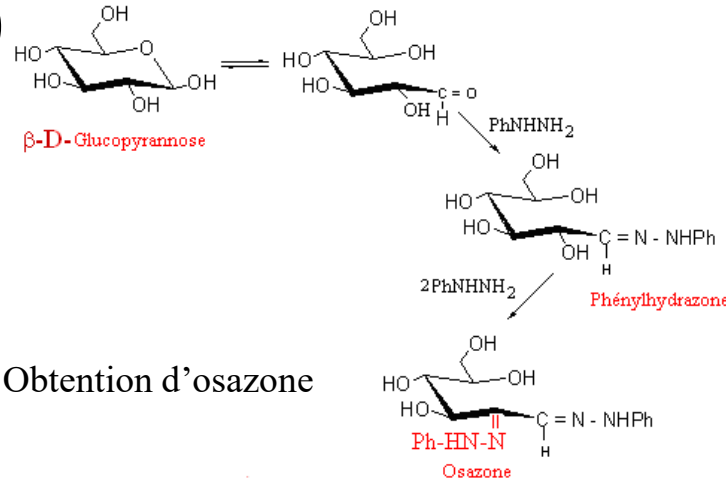
Conservation des propriétés réductrices pour le deuxième ose.

Action de la phényl hydrazine

Forme des cristaux d'osazone spécifique de l'ose initial.

Ex : Galactose → galactosazone (lames)

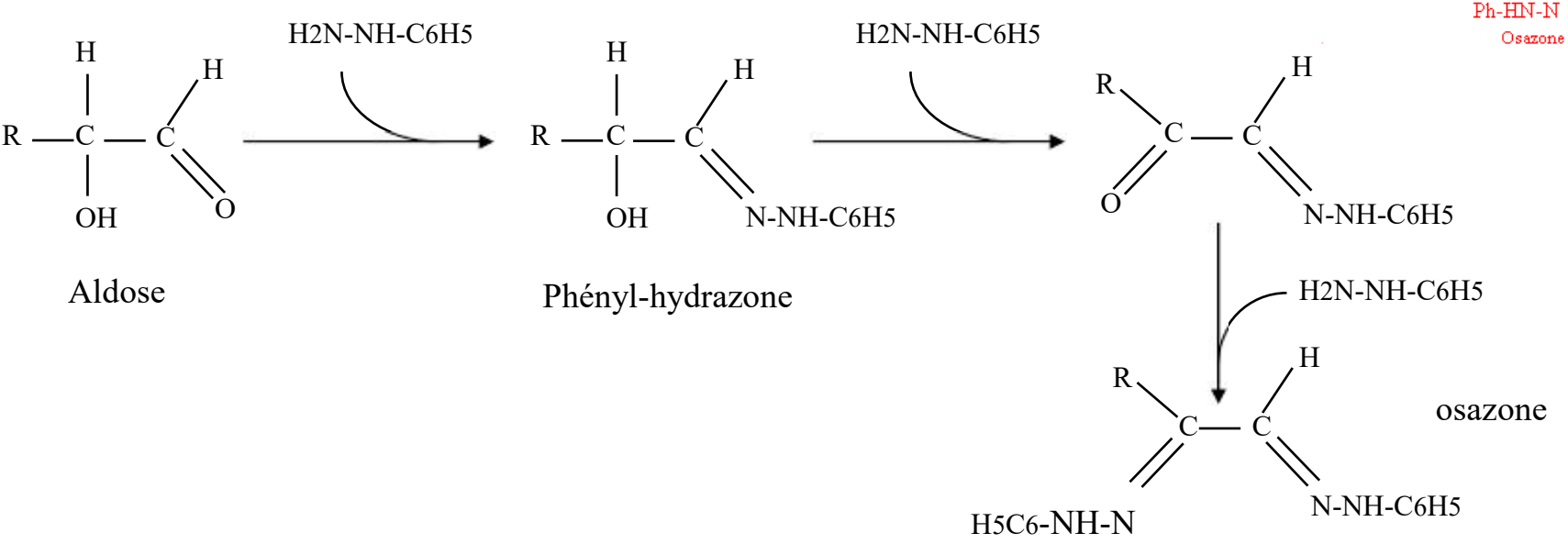
Glucose → glucosazone (filament)



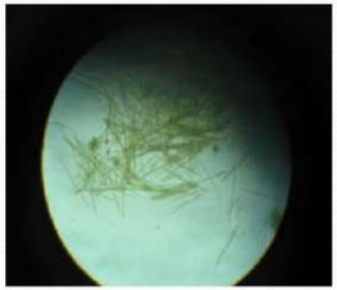
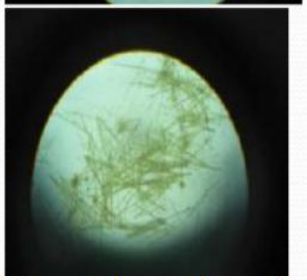
Action de la phényl hydrazine : Formation d'osazones

* A froid : Obtention de phényl hydrazone

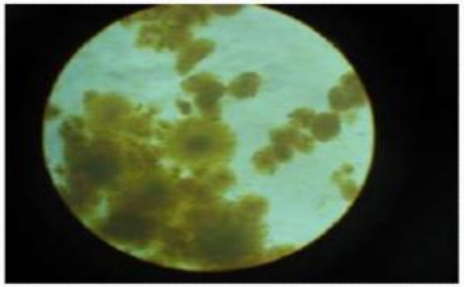
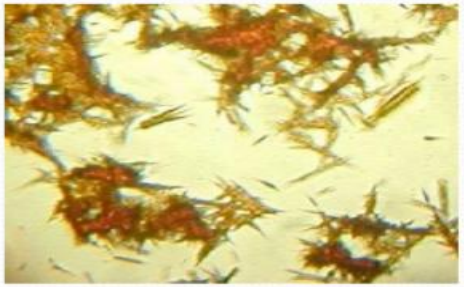
* A chaud : Obtention d'osazone



Viewed under the microscope: Glucosazone

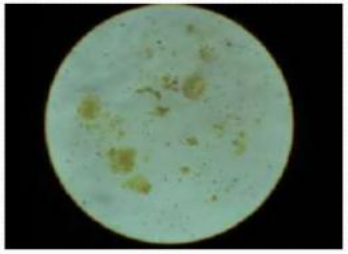

Viewed under the microscope: Galactosazone

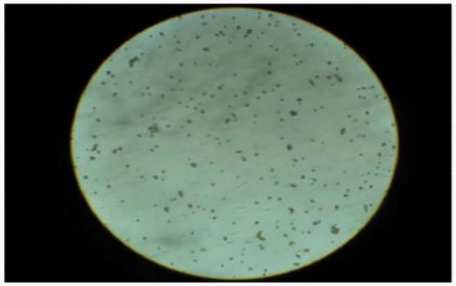
Viewed under the microscope: Maltosazone



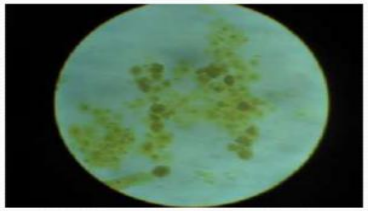
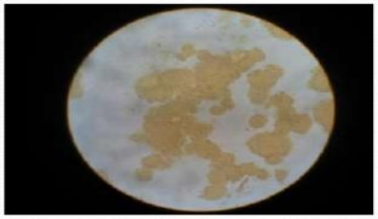
Viewed under the microscope: Fructosazone




Viewed under the microscope: Xylosazone



Viewed under the microscope: Sucrose

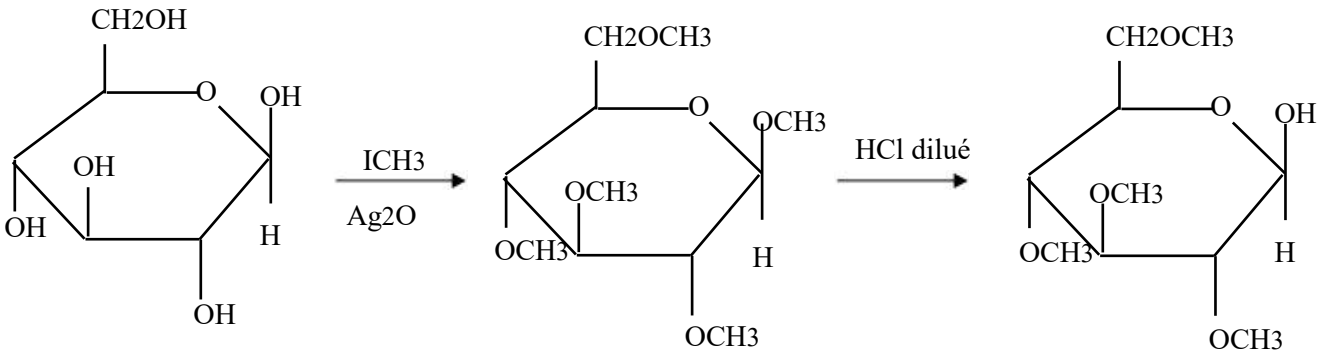



Formation d'éthers

Les plus utilisés sont les éthers méthyliques pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînement des holosides

Agents méthylants : ICH3/Ag2O ou SO4(CH3)2/NaOH

Perméthylation



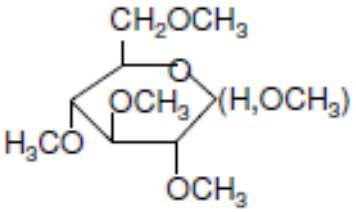
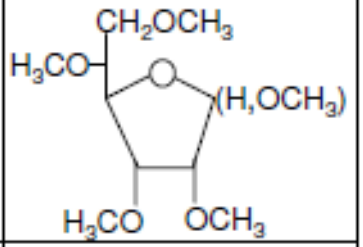
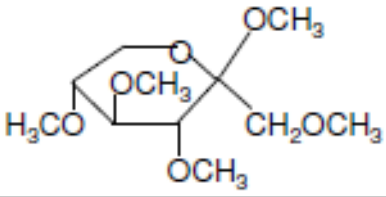
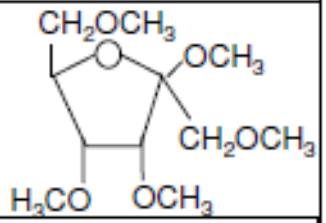
β D-glucopyranose

2.3.4.6 tetra O-méthyl-
β 1 méthyl D-glucopyranoside

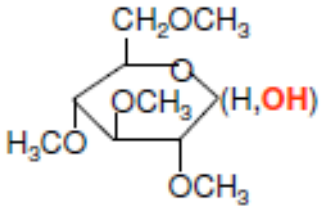
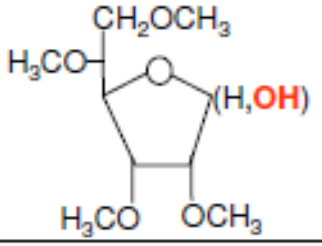
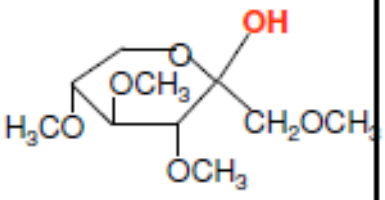
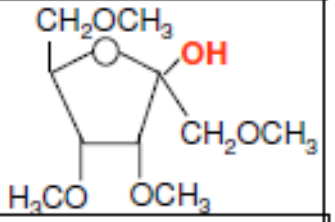
2.3.4.6 tetra O-méthyl-D-
glucopyranose

Détermination de la nature des oses.

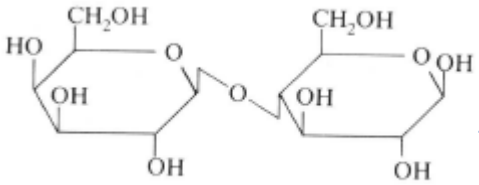
Perméthylation ou méthylation complète d'un héxose suivie d'une hydrolyse acide

	Pyranose	Furanose
ALDOSE		
C. méthylés	1,2,3,4,6	1,2,3,5,6
CETOSE		
C. méthylés	1,2,3,4,5	1,2,3,4,6

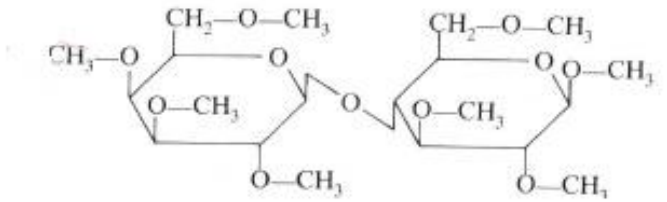
HCl

Pyranose	Furanose
	
2,3,4,6	2,3,5,6
	
1,3,4,5	1,3,4,6

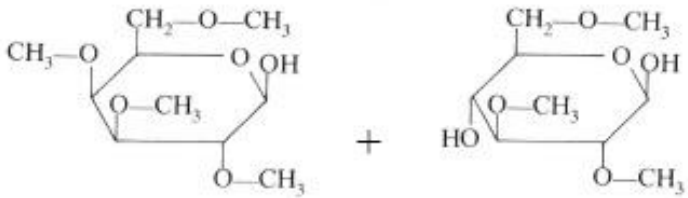
Méthylation des hydroxyles libres



méthylation par
ICH3



hydrolyse acide
ménagée



2,3,4,6-tétraOméthyl
β D-galactopyranose

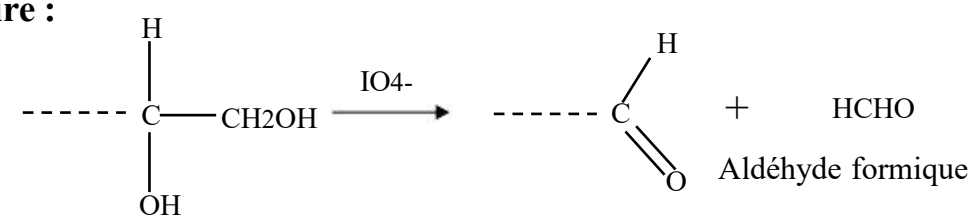
2,3,6-triOméthyl
β D-glucopyranose

Les produits obtenus sont ensuite séparés, identifiés et dosés ce qui permet de déduire la position des –OH engagés dans la (ou les) liaison(s) osidique(s).

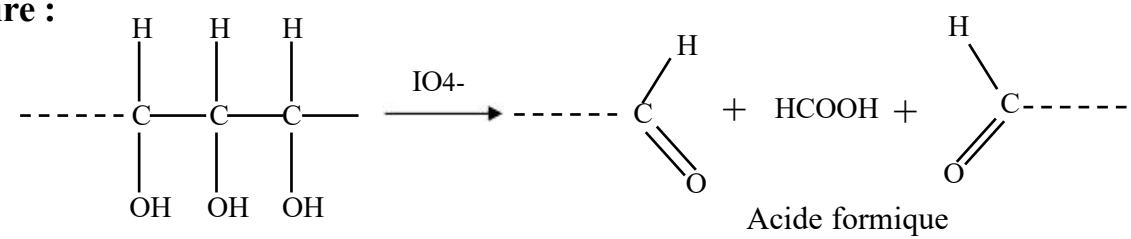
Oxydation par l'acide périodique

– Oses sous forme linéaire :

*** Fonction alcool primaire :**

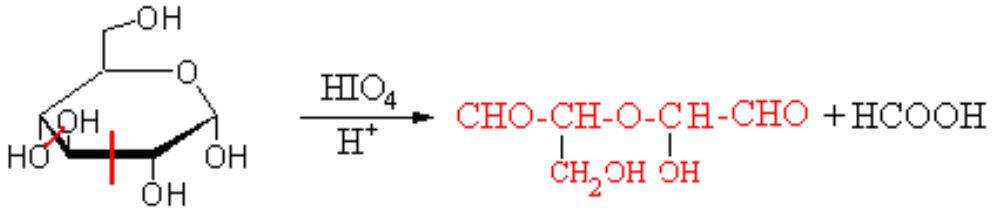


*** Fonction alcool secondaire :**

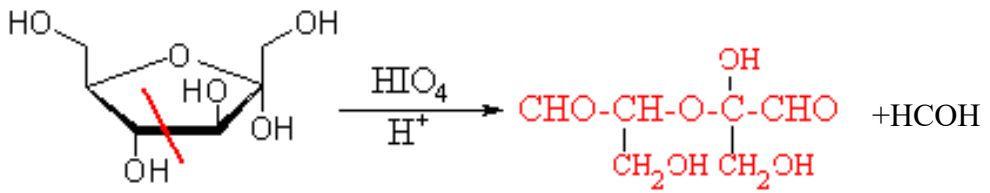


La + importante réaction d'oxydation de fonctions alcools II^{aires}

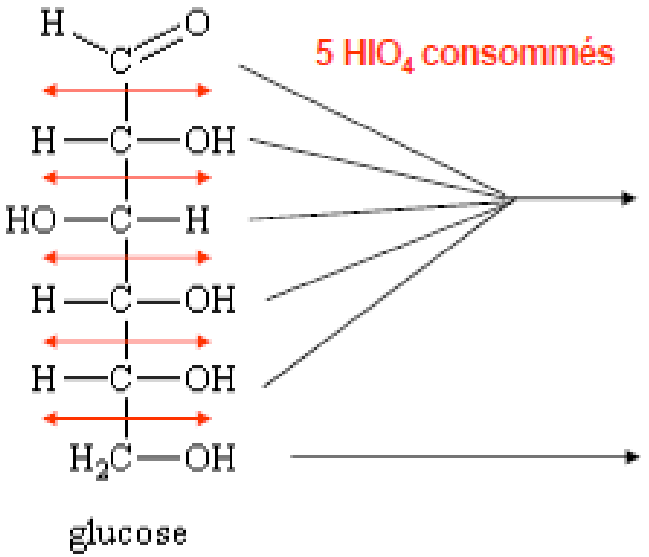
Détermination structures d'oses: $HIO_4 \Rightarrow$ *pyrannose ou furannose*



α-D-Glucopyranose



α-D-Fructofuranose



Le **méthanal** ou **formaldéhyde** ou **aldéhyde formique** ou **formol**

Clivage par l'acide périodique des diols contigus avec libération :

d'acide formique à partir des alcools secondaires et aldéhydes

d'aldéhyde formique (formol) à partir d'alcools secondaires.

! Ne fonctionne que si les deux OH contigus sont libres!

A température ordinaire, l'acide périodique oxyde les molécules qui possèdent :

- deux groupements hydroxyles –OH libres et contigus,
- un groupement hydroxyle et une fonction aldéhyde (ou hémiacétalique) -CHO libres et contigus.

Cela provoque la rupture de la liaison C-C entre ces 2 groupements ; si cette rupture conduit à la libération d'un résidu monocarboné, on obtient alors :

- du méthanal à partir des fonctions alcool primaire,
- de l'acide méthanoïque à partir des fonctions alcool secondaire et aldéhyde (ou hémiacétalique).

Action de HIO_4

$R – CHOH – CHOH – R' + HIO_4 \longrightarrow R – CHO + R' – CHO + HIO_3 + H_2O$

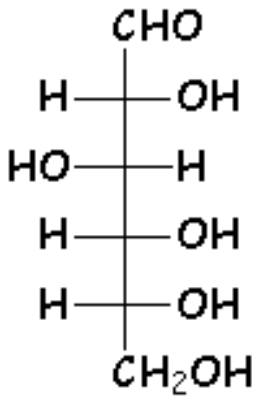
2 alcool II — *2 aldéhydes*

$R – CHOH – CHO + HIO_4 \longrightarrow R – CHO + HCOOH + HIO_3$

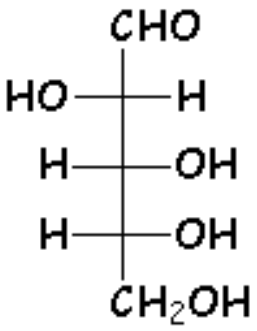
alcool II et aldéhyde — *aldéhyde + acide méthanoïque*

$R – CHOH – CH_2OH + HIO_4 \longrightarrow R – CHO + HCHO + HIO_3 + H_2O$

alcool I et II — *aldéhyde + méthanal*

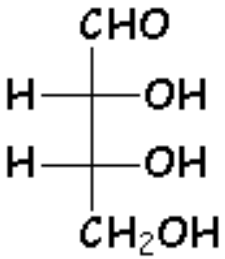


HIO_4 (une mole) →



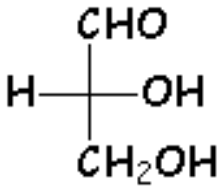
+ HCOOH

HIO_4 (une mole) →



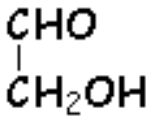
+ 2 HCOOH

HIO_4 (une mole) →



+ 3 HCOOH

HIO_4 (une mole) →

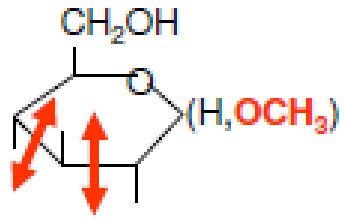
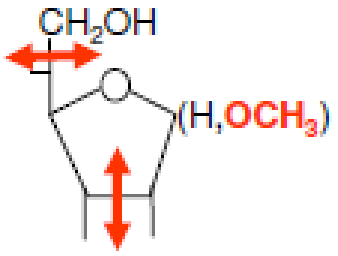
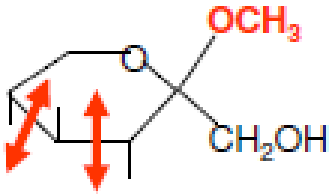
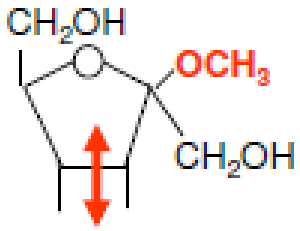


+ 4 HCOOH

HIO_4 (une mole) →

HCHO + 5 HCOOH

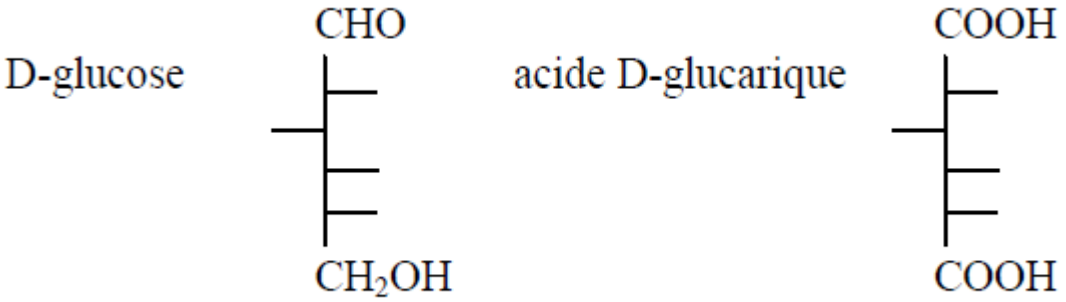
Action de l'acide périodique (HIO4-) sur un méthylhexoside

	Pyranose	Furanose
ALDOSE		
Bilan	2HIO4- + 1 HCOOH	2HIO4- + 1 HCHO
CETOSE		
Bilan	2HIO4- + 1 HCOOH	1 HIO4-

Oxydation par l'acide nitrique HNO3 à chaud

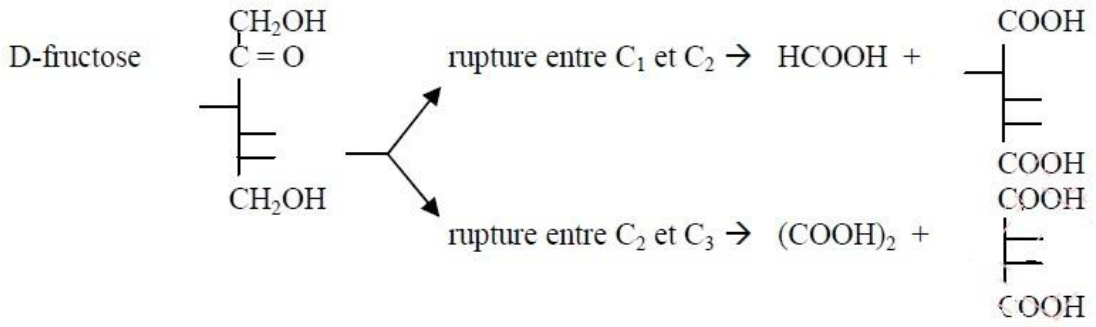
Cas des aldoses : Il y a oxydation simultanée des 2 fonctions terminales de la molécule, ce qui donne un diacide carboxylique appellé **acide aldarique**.

Ainsi, le glucose donne l'acide glucarique, le galactose donne l'acide galactarique…



Cas des cétoses : Il y a rupture de la chaîne carbonée au niveau de la fonction cétone et formation d'un mélange

d'acides carboxyliques.

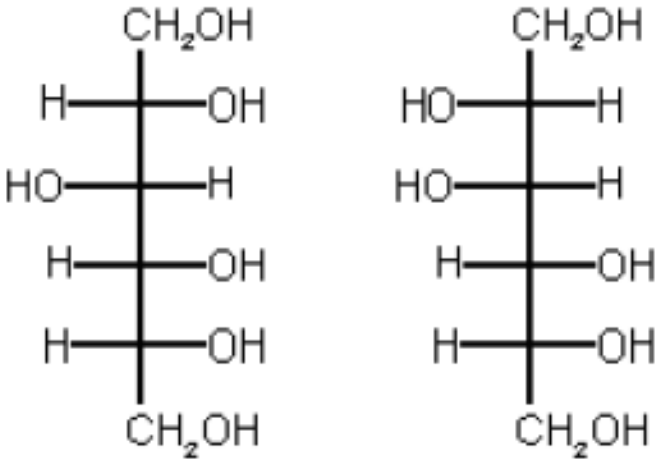


Réduction

Il est possible de réduire la fonction aldéhyde ou cétone en fonction alcool : on obtient ainsi un polyalcool

correspondant à l'aldose de départ, ou 2 polyalcools épimères pour un cétose.

Cette réduction peut être obtenue par méthode chimique grâce à des réducteurs puissants (borohydrures alcalins comme LiBH4 ou NaBH4) ou par méthode enzymatique.



Exemples

D-glucose- D-sorbitol

D-fructose- 50% D-sorbitol + 50% D-mannitol

Conformation spatiale des oses

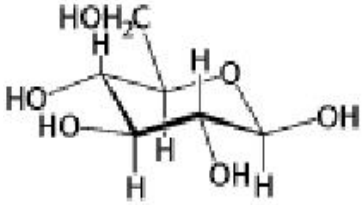
la structure plane impliquerait des tensions considérables
Elle est incompatible avec les données cristallographiques du cycle pyrane.

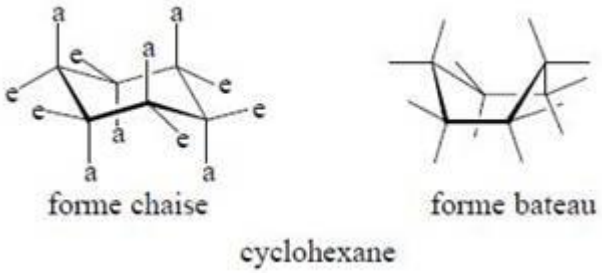
Formes chaise et bateau. Conformères :

e : équatorial
a : axial

L'étude cristallographique a montré que le cycle pyrane n'est pas plan.
Il peut adopter 2 positions principales dans l'espace :

* La forme chaise qui est la plus stable





*La forme bateau qui est moins stable car elle implique des encombrements stériques importants.

