



UNIVERSITÉ ORAN1

AHMED BENBELLA

FACULTÉ DE MÉDECINE

MODULE DE BIOCHIMIE

1^{ère} Année de Médecine

Biochimie Structurale et Métabolique

Chapitre 1: LES GLUCIDES

Dr M. Nachi

Année Universitaire 2018-2019

~~~~~

PLAN

1. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES OSES

1.1. PROPRIETES PHYSIQUES

1.2. PROPRIETES CHIMIQUES

1.2.1. STABILITE DES OSES

1.2.2. PROPRIETE DU CARBONYL

1.2.3. PROPRIETES DE LA FONCTION ALCOOL

1.2.4. PROPRIETES DE LA FONCTION ALCOOL

1.2.5. PROPRIETES DUES A L'ASSOCIATION FONCTION ALCOOL - FONCTION CARBONYLEE

1. PROPRIETES PHYSICOCHEMISTIQUES DES OSES

1.1. Propriétés physiques

- + Propriétés optiques liées au pouvoir rotatoire et à la modification de l'indice de réfraction.**
- + Ils ne présentent pas d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet (Spectre infrarouge caractéristique) .**
- + Phénomène de mutarotation (Voir premier cours).**
- + Leur structure est thermo-dégradable (caramélisation) : le glucose par exemple quand il est chauffé, fond vers 150 °C, mais commence aussi tôt à se caraméliser**
- + Leur richesse en groupement hydroxyle leur confère des propriétés polaires capables de multiples liaisons hydrogène :
 - avec l'eau : ils sont très hydrosolubles (jusqu'à 3 M, c'est à dire 540 g/l).
 - avec d'autres molécules comme les protéines.**

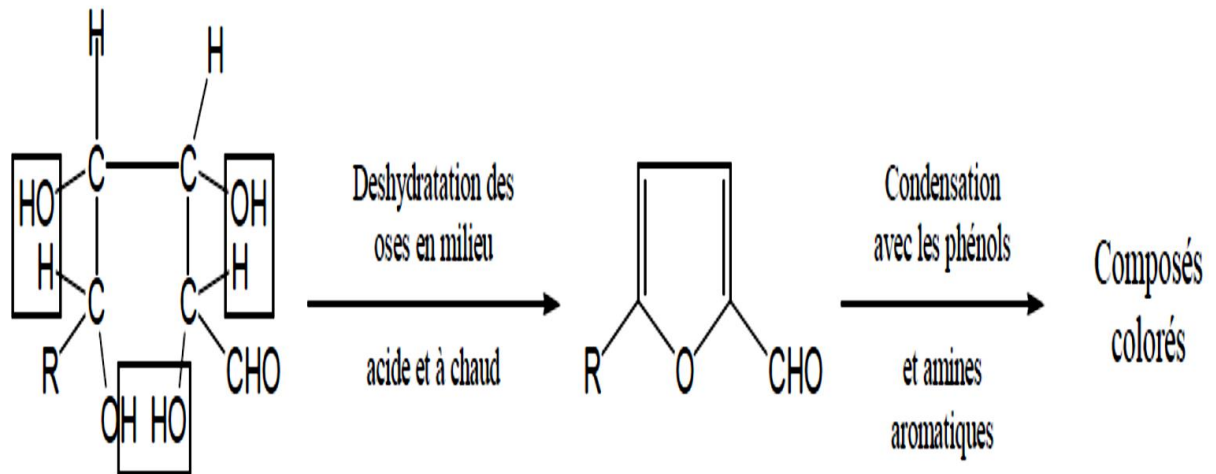
1.2. Propriétés chimiques

Leurs propriétés chimiques sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles.

1.1.1. Stabilité des oses

En milieu acide et à chaud (Réaction furfuralique), les oses subissent une déshydratation interne et une cyclisation aboutissant à des dérivés furfurals.

Les dérivés furfurals peuvent être utilisés comme méthode de dosage : ils ont la propriété de se condenser avec des phénols, amines aromatiques ou des hétérocycles azotés pour donner naissance à des produits colorés.



En milieu alcalin et à froid, les oses subissent une interconversion et une épimérisation.

- **Interconversion**



- **Epimérisation** : Epimères en C2 :

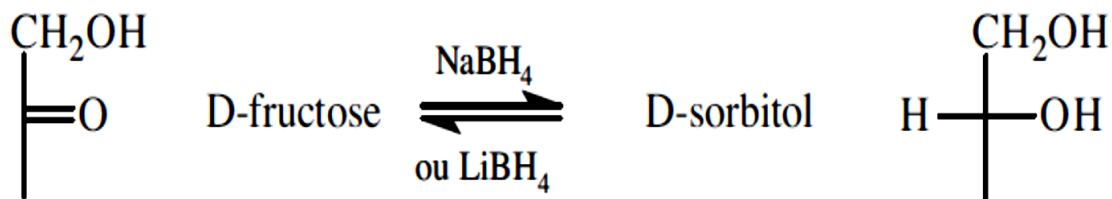
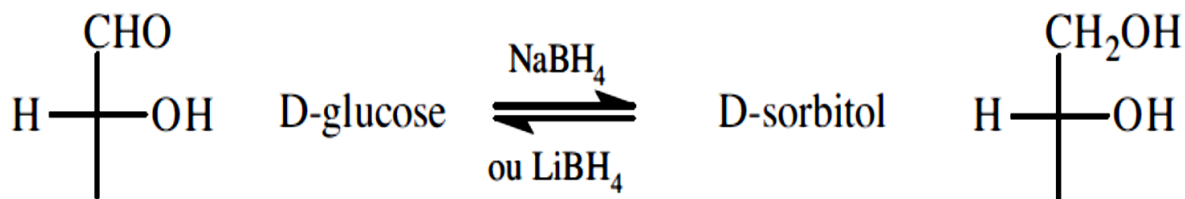
Une épimérisation en C4 peut se faire aussi par voie enzymatique grâce à une épimérase.

En milieu alcalin et à chaud, on aura une dégradation totale des oses.

1.1.2. [Propriété du carbonyle](#)

✚ [Réduction en polyalcools](#)

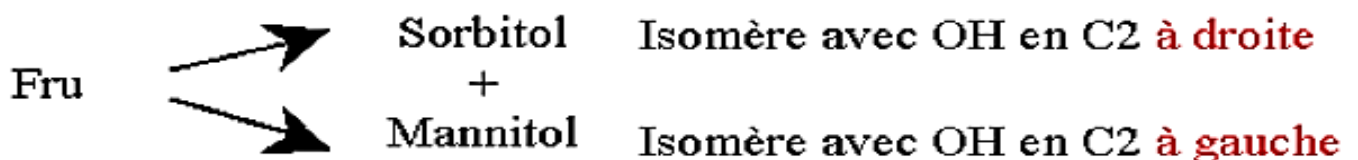
Les oses se réduisent en **polyols** soit par voie chimique par l'Hydruure de bore et de sodium (NaBH_4) (Réaction irréversible:), ou par voie enzymatique (réaction réversible). La fonction aldéhydique ou cétonique est réduite en alcool.

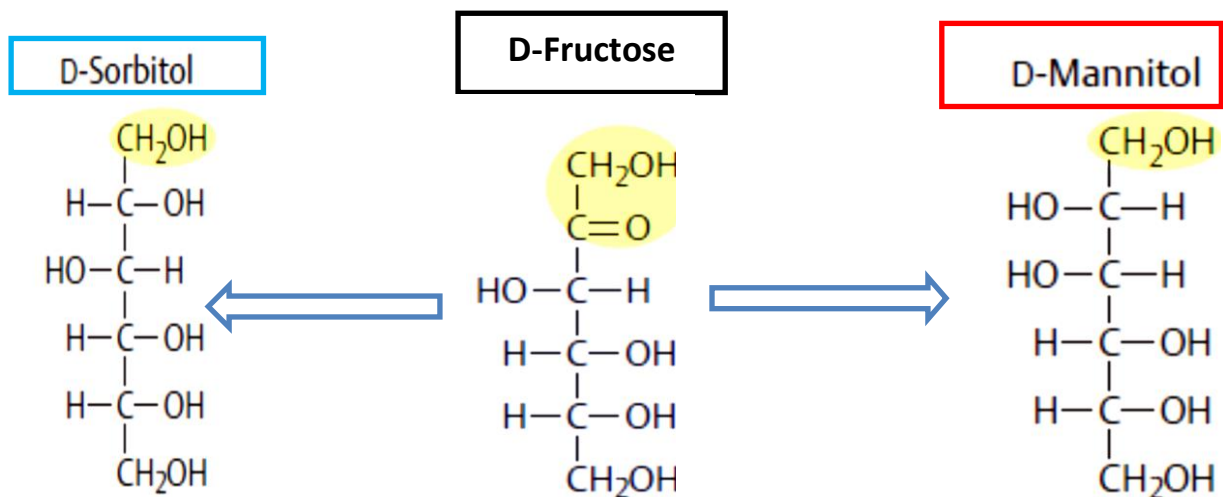


[Exemples:](#)

- Glucose en Glucitol (ou Sorbitol) • Galactose en Galactitol (ou Dulcitol)•
- Mannose en Mannitol • Ribose en Ribitol

Le Fructose donne 2 polyols épimères en C2 car la réduction du $\text{C}=\text{O}$ entraîne la formation d'un *C asymétrique :





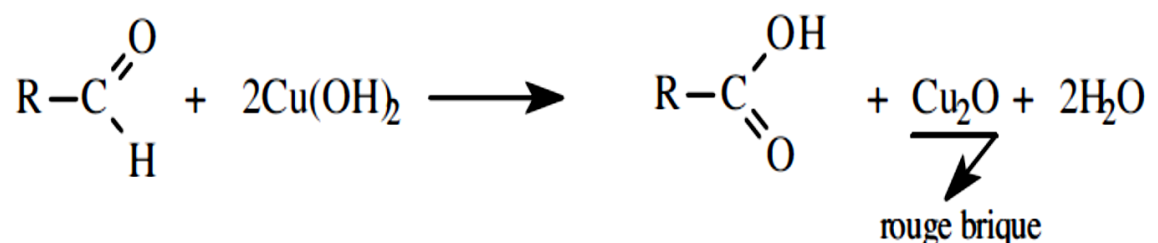
✚ Réaction à la liqueur de Fehling

C'est une réaction de réduction qui utilise les sels cuivriques Cu^{2+} , utilisée surtout pour le dosage des sucres et leur caractérisation.

Les ions Cu^{2+} contenus dans la liqueur de Fehling et responsables de la couleur bleue sont transformés en milieu alcalin et à chaud en ions Cu^+ par le sucre réducteur (glucose par exemple).

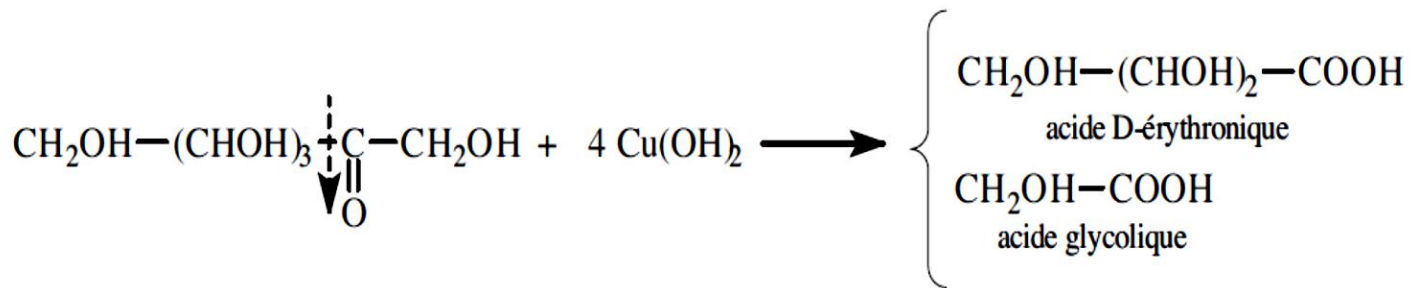
Ces ions s'associent avec l'oxygène pour former de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) qui donne un précipité rouge brique.

Aldose



Dans le cas des cétooses on aura la coupure de la molécule entre la fonction cétonique $\text{C}=\text{O}$ et le carbone C_3 .

Cétose



Oxydation

La fonction aldéhydique ou cétonique des oses est susceptible d'être oxydée, les oses sont donc des composés **réducteurs mais plus faibles que les aldéhydes et les cétones vrais**.

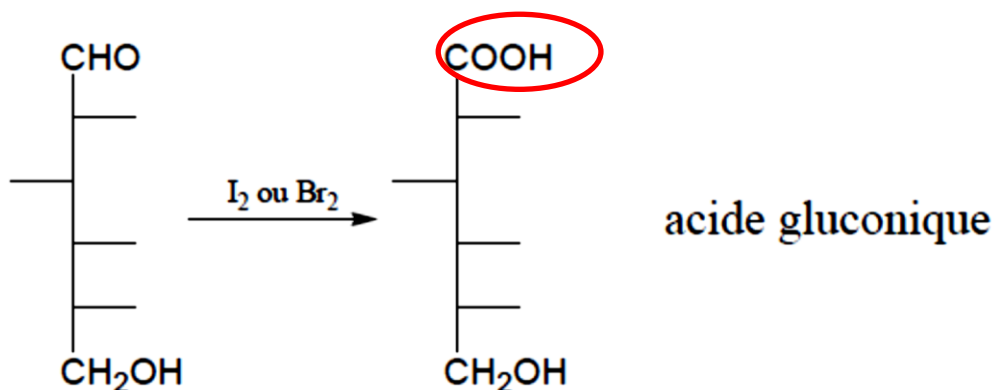
Le résultat de l'oxydation dépend des conditions de cette oxydation.

a) Par oxydation douce des aldoses avec le brome (Br_2) ou l'iode (I_2) en milieu légèrement alcalin, on obtient les acides aldoniques.

* le glucose donne l'acide gluconique

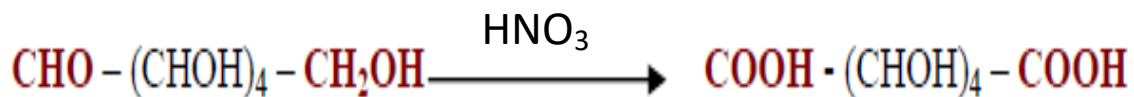
* le mannose donne l'acide mannonique

* le galactose donne l'acide galactonique



b) Par oxydation plus poussée avec l'acide nitrique (HNO₃) à chaud, on obtient les **acides aldariques qui sont des diacides possédant une fonction carboxylique sur les carbones 1 et 6:**

- le glucose donne l'acide glucarique
- le galactose donne l'acide galactarique

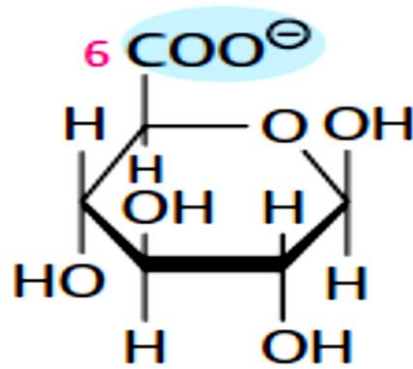


Les cétooses sont dégradés dans ces conditions. La chaîne est rompue au niveau de la fonction cétone. On obtient un composé ayant un carbone de moins par rapport l'ose initial.

c) Enfin, si la fonction aldéhyde est protégée pendant l'oxydation, on obtient les acides uroniques oxydés uniquement sur la fonction alcool primaire :

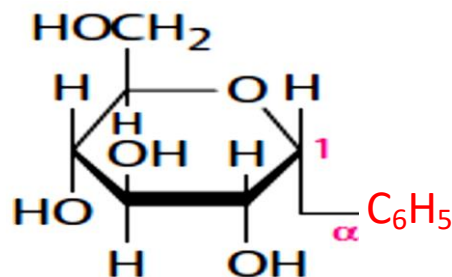
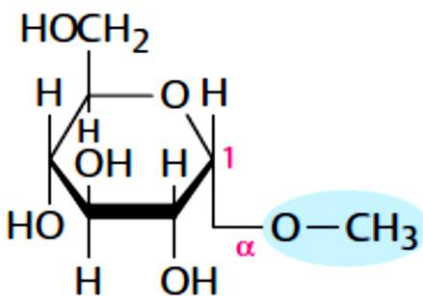
- le glucose donne l'**acide glucuronique**: c' est le précurseur de la voie de synthèse de la **vitamine C** ou acide L-ascorbique.
- le galactose donne l'acide galacturonique

Ces deux composés sont les constituants des glycosaminoglycanes, qui jouent un rôle essentiel dans la détoxification hépatique.



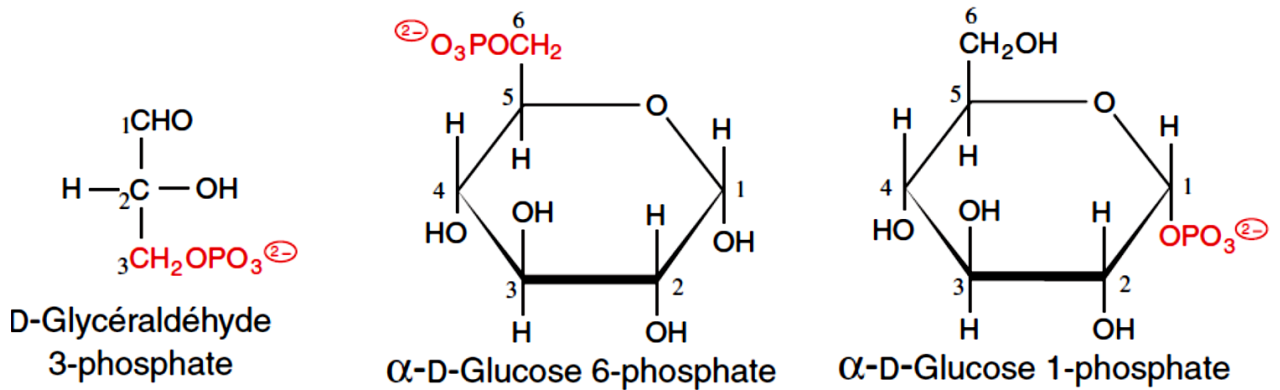
✚ Réaction d'addition ou de substitution

- ✚ Réaction d'addition: Avec l'acide cyanhydrique (HCN) → allongement de la chaîne.
- ✚ Substitution: L'action des phénols (C₆H₅OH) et des alcools (méthanol CH₃OH) (Réaction de méthylation) sur les oses, donnent respectivement des composés **phénylés** (ex :D phényl glucoside) ou **méthylés** (ex : D méthyl glucoside).

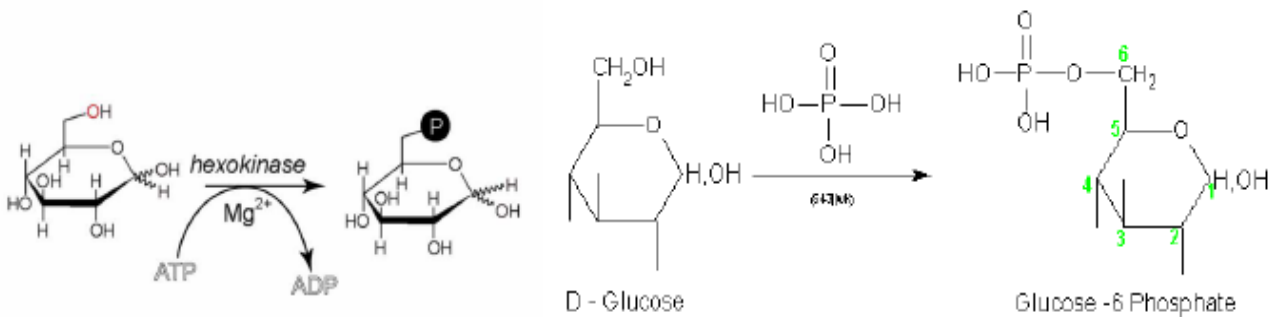
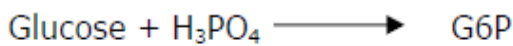


1.1.3. Propriétés de la fonction alcool

- ✚ **Estérification** : les fonctions alcools primaires et secondaires peuvent être estérifiées par des acides minéraux ou organiques.
 - Par l'acide minéral comme l'acide phosphorique on obtient des esters phosphoriques :
 - monophosphoriques comme le **glycéraldéhyde 3 phosphate**, **le glucose 6 phosphate**,

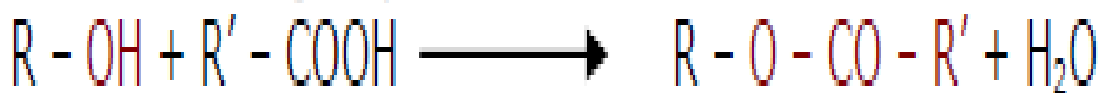


Exemple :



- **diphosphoriques** comme le **fructose 1,6 diphosphate** qui est un intermédiaire de la glycolyse et,
- **polyphosphoriques** comme l'adénosine triphosphate »ATP« (composé très énergétique)).

➤ **Par un acide organique :**

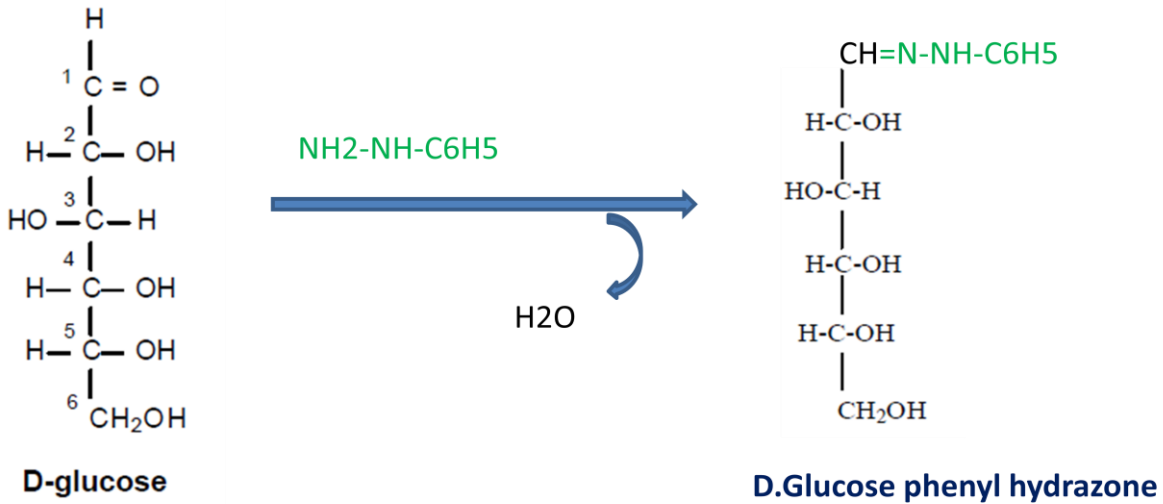


✚ **Oxydation de la seule fonction alcool primaire : formation d'un **acide uronique.****

1.1.4. Propriétés dues à l'association fonction alcool - fonction carbonylée

✚ Action de la phenylhydrazine

À froid : formation de phenyl-hydrazone.



À chaud : formation d'osazones : composé de couleur jaune avec un PR et un spectre IR caractéristique : propriété utilisée pour l'extraction des oses.

Le fructose donne aussi une glucosazone.

Deux aldoses épimères en C2 et le cétose qui leur correspond donneront la même osazone. Ex: glucose, mannose et fructose.

