

# COURS DE BIOCHIMIE

Dr. LAHOUEL Z

[zakia.lahouel@univ-usto.dz](mailto:zakia.lahouel@univ-usto.dz)

**1. Les liaisons chimiques**

**2. Structure et propriétés physico-chimiques des glucides**

# **Contenu du cours de Biochimie**

## **1. Les liaisons chimiques**

- 1.1. Les liaisons fortes
- 1.2. Les liaisons faibles

## **2. Structure et propriétés physico-chimiques des glucides**

- 2.1. Les sucres simples (monosaccharides)
- 2.2. Les oligosaccharides
- 2.3. Les polysaccharides et les hétérosides

## **3. Structure et propriétés physico-chimiques des lipides**

- 3.1. Les lipides simples
- 3.2. Les lipides complexes

## **4. Structure et propriétés physico-chimiques des acides aminés, peptides et protéines**

- 4.1. Acides aminés, peptides, protéines
- 4.2. Structure ( primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire)
- 4.3. Propriétés et effets des traitements (solubilité, comportement électrophorétique, dénaturation)
- 4.4. Méthodes de séparation des protéines

## **5. Bases de l'enzymologie**

- 5.1. Définition et classification
- 5.2. Mécanismes d'action
- 5.3. Site actif
- 5.4. Cinétique enzymatique et types de représentation
- 5.5. Inhibition enzymatique
- 5.6. Régulation allostérique

## **6. Bases de la bioénergétique**

- 6.1. Types de réactions chimiques
- 6.2. Chaîne respiratoire et production d'énergie
- 6.3. Phosphorylation et réactions d'oxydoréduction

## **7. Métabolisme des glucides**

- 7.1. Catabolisme (glycolyse, glycogénolyse, voie des pentoses phosphates, cycle de Krebs, rendement énergétique)

7.2. Anabolisme (néoglucogenèse et glycogénogenèse)

7.3. Régulation

## **8. Métabolisme des lipides**

8.1. Catabolisme des acides gras ( $\beta$ -oxydation)

8.2. Catabolisme des stérols

8.3. Biosynthèse des acides gras et des triglycérides

8.4. Biosynthèse des stérols

8.5. Régulation

## **9. Métabolisme des peptides et des protéines**

9.1. Catabolisme des groupements aminés

9.2. Catabolisme des groupements carboxyles

9.3. Catabolisme des chaînes latérales

9.4. Acides aminés glucogéniques et cétogéniques

9.5. Biosynthèse des acides aminés essentiels

9.6. Élimination de l'azote, cycle de l'urée

9.7. Exemple de biosynthèse peptidique (cas des peptides biologiquement actifs)

9.8. Exemple de biosynthèse protéique

9.9. Régulation

## **10. Structure et métabolisme d'autres composés biologiquement importants**

10.1. Les vitamines

10.2. Les hormones

## Définition de la Biochimie

La biochimie est la science qui étudie la composition chimique de la matière vivante, ainsi que les transformations et les mécanismes moléculaires qui assurent le maintien de la vie. Elle se situe à l'interface entre la chimie et la biologie, et cherche à expliquer les phénomènes biologiques en termes de réactions chimiques et de structures moléculaires.

La biochimie peut être présentée selon trois grands axes :

### 1. La structure chimique des biomolécules

- Glucides, lipides, protéines, acides nucléiques, vitamines, hormones.
- Étude des liaisons chimiques (fortes et faibles) qui stabilisent ces structures.

### 2. Les propriétés physico-chimiques des biomolécules

- Solubilité, pH, ionisation, polarité, interactions hydrophobes et hydrophiles.
- Ces propriétés sont essentielles à la stabilité et à la fonction des macromolécules.

### 3. Le métabolisme

- Ensemble des réactions biochimiques à l'intérieur de la cellule.
- Comprend le **catabolisme** (dégradation → libération d'énergie) et l'**anabolisme** (synthèse → formation de biomolécules).
- Exemples : glycolyse, cycle de Krebs, β-oxydation, cycle de l'urée.

## Termes clés

- **Biomolécule** : molécule présente dans les systèmes vivants (glucide, lipide, protéine, acide nucléique).
- **Macromolécule** : grand polymère biologique (protéine, polysaccharide, ADN).
- **Monomère** : unité de base d'une macromolécule (acide aminé, monosaccharide, nucléotide).
- **Liaison covalente** : partage d'électrons entre atomes → liaison très stable.
- **Liaison hydrogène** : interaction faible mais essentielle (ADN, protéines).
- **Métabolisme** : ensemble complet des réactions biochimiques d'un organisme.
- **Enzyme** : protéine catalytique qui accélère une réaction biochimique.

- **Bioénergétique** : étude de la production, de l'utilisation et du transfert d'énergie dans les systèmes biologiques.
- **Cycle métabolique** : série de réactions chimiques interconnectées (ex. : cycle de Krebs).
- **Régulation** : contrôle de l'activité enzymatique ou métabolique (régulation allostérique, inhibition).

## Chapitre 1 : Les liaisons chimiques

### 1. Composition atomique du corps humain

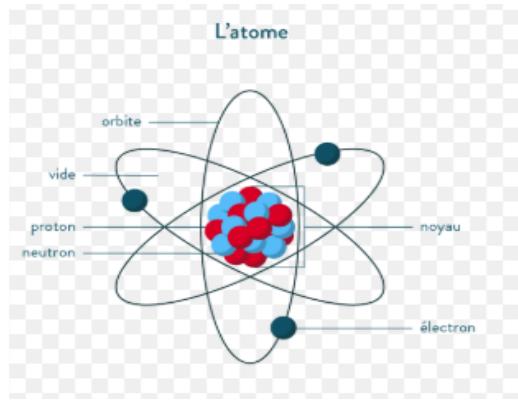
Exprimée en nombre d'atomes, la composition du corps humain est dominée par l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant (environ **63 %** des atomes), car l'eau ( $H_2O$ ) et la plupart des composés organiques en contiennent beaucoup.

L'oxygène représente environ **25 %** des atomes, présent dans l'eau, les glucides, les lipides, les protéines et les acides nucléiques.

Le carbone constitue environ **10 %**, formant la base essentielle des molécules organiques. L'azote, environ **1 %**, joue un rôle crucial dans les acides aminés, les protéines et les acides nucléiques.

Les éléments restants (moins de 1 %) comprennent le calcium, le phosphore, le potassium, le soufre, le sodium, le chlore, le magnésium, le fer, l'iode, le zinc, etc. Bien qu'ils soient présents en très faibles quantités, ces **oligoéléments** sont indispensables à la vie : ils interviennent dans les réactions enzymatiques, la production d'hormones, la transmission nerveuse et la formation des os.



En conclusion, il est important de distinguer la **composition en masse** et la **composition en nombre d'atomes**.

Par masse, l'oxygène est le plus abondant ( $\approx 65\%$ ), tandis que par nombre d'atomes, c'est l'hydrogène qui domine ( $\approx 63\%$ ) à cause de l'eau et des composés organiques.

## 2. Organisation des atomes en molécules

### A. La liaison covalente

Les atomes se combinent pour former des molécules grâce à différents types de liaisons chimiques. L'une des plus importantes dans les systèmes vivants est la **liaison covalente**. Elle se forme lorsque deux atomes partagent une ou plusieurs paires d'électrons afin d'atteindre une configuration électronique stable (semblable à celle des gaz nobles).

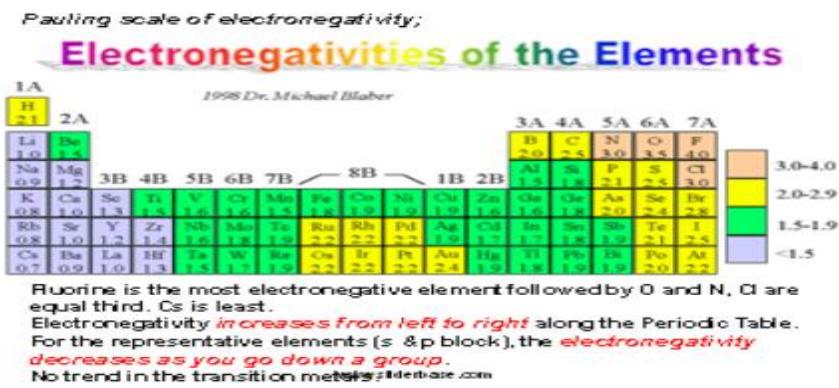
Les liaisons covalentes sont **fortes et stables**, ce qui les rend essentielles à la structure des biomolécules (glucides, lipides, protéines, acides nucléiques). Par exemple, l'atome de carbone peut former **quatre liaisons covalentes**, lui permettant de constituer le squelette des molécules organiques.

Selon le nombre de paires d'électrons partagées :

- Liaison **simple** → partage d'une paire d'électrons (ex. : C–H).
- Liaison **double** → deux paires d'électrons (ex. : C=C).

- Liaison triple → trois paires d'électrons (ex. : C≡C).

Les liaisons covalentes peuvent être :



- **Non polaires** : partage égal des électrons (ex. : O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>).



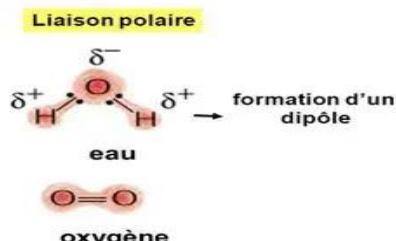
(A) Partage équivalent des électrons entre les deux atomes.

- **Polaires** : partage inégal créant des charges partielles (ex. : H<sub>2</sub>O).



(B) Partage inéquitable des électrons, le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène.

**Il existe différentes formes de liaisons covalentes**



- En résumé, la liaison covalente est **fondamentale en biochimie**, car elle assure à la fois **la stabilité et la diversité** des structures moléculaires nécessaires à la vie.

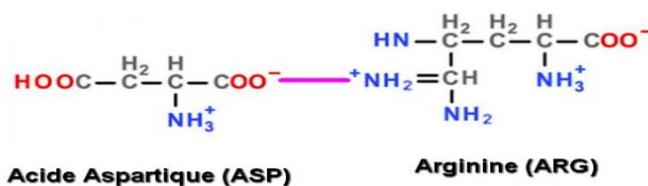
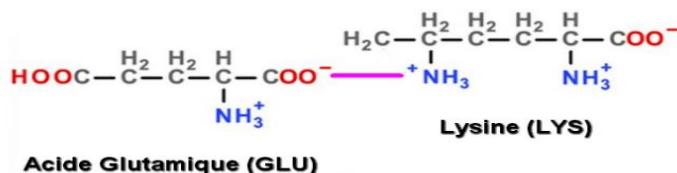
## B. Les liaisons non covalentes

Les liaisons **non covalentes** (ou **interactions faibles**) n'impliquent pas de partage d'électrons. Elles reposent sur des **forces électrostatiques**, des **interactions dipolaires** ou des **ajustements moléculaires**.

Individuellement faibles, leur effet combiné est crucial pour la **stabilité**, la **forme** et la **fonction** des biomolécules (protéines, ADN, membranes cellulaires).

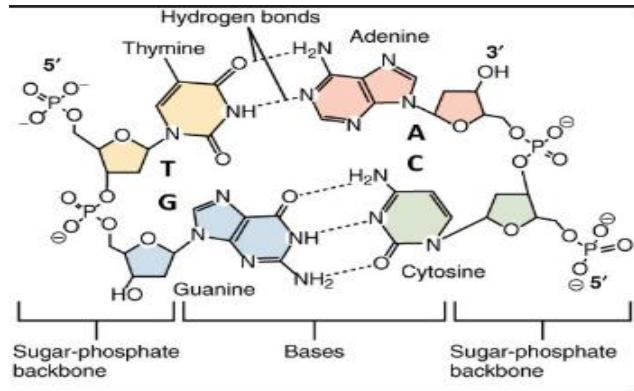
### 1. Liaisons ioniques (interactions électrostatiques)

- Attraction entre groupes chargés positivement et négativement.
- Exemple : interaction entre la lysine (+) et l'aspartate (-) dans une protéine.
- Rôle : stabilisation de la structure tertiaire des protéines.



### 2. Liaisons hydrogène

- Interaction entre un hydrogène lié à O, N ou F et un autre atome électronégatif porteur d'un doublet libre.
- Exemple : appariement des bases de l'ADN (A-T : 2 liaisons H, G-C : 3 liaisons H).
- Rôle : stabilisation de la double hélice d'ADN et des structures secondaires des protéines (hélices  $\alpha$ , feuillets  $\beta$ ).

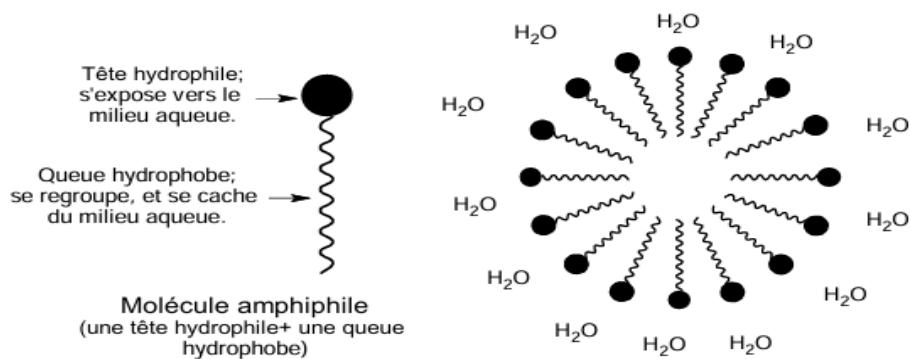


### 3. Forces de Van der Waals

- Interactions très faibles à courte distance dues à des dipôles temporaires.
- Exemple : empilement des bases de l'ADN, empaquetage des chaînes lipidiques.
- Rôle : reconnaissance moléculaire et cohésion entre biomolécules.

### 4. Interactions hydrophobes

- Résultent de la tendance des molécules non polaires à se regrouper dans l'eau pour minimiser leur contact avec le solvant polaire.
- Exemple : formation de micelles, repliement des protéines.
- Rôle : formation des membranes cellulaires et stabilisation des structures protéiques.



### Conclusion :

Les liaisons non covalentes sont **faibles et réversibles**, mais **leur ensemble** assure la **stabilité, la souplesse et la spécificité** nécessaires au bon fonctionnement des systèmes vivants.

## Chapitre 2 : Structure et propriétés physico-chimiques des glucides

### 1. Définition, classification et rôle des glucides

#### Introduction

Les **glucides**, également appelés **saccharides** ou **sucres**, sont les composés organiques les plus abondants sur Terre.

Ils sont produits par les organismes photosynthétiques (plantes vertes, algues et certaines bactéries) qui, grâce à la **photosynthèse**, utilisent l'énergie lumineuse pour transformer le **CO<sub>2</sub>** en glucides. Ces glucides servent ensuite de **précurseurs** à la biosynthèse d'autres biomolécules telles que les lipides, les protéines et les acides nucléiques.

#### Classification des glucides

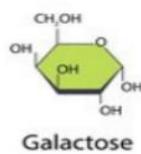
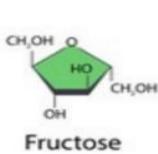
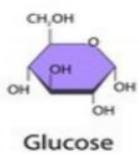
Les glucides peuvent être classés selon **leur complexité**, **leur groupe fonctionnel** et **le nombre d'atomes de carbone dans leur structure**.

Cette classification permet de mieux comprendre leur diversité et leur importance biologique.

##### 1. Selon la complexité

- **Monosaccharides (sucres simples)**  
Ce sont les glucides les plus simples, constitués d'une seule unité de sucre. Ils ne peuvent pas être hydrolysés en molécules plus petites.  
Exemples : glucose, fructose, galactose.

#### Examples of Monosaccharides

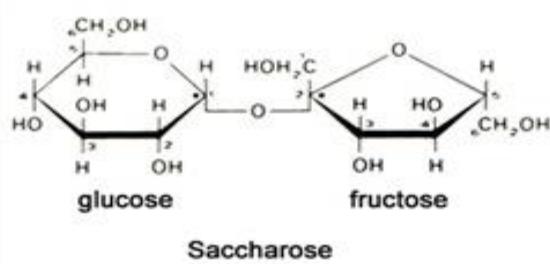


- **Oligosaccharides**

Ils sont formés de **2 à 10 unités de monosaccharides** reliées par des **liaisons osidiques** (ou glycosidiques).

Les plus courants sont les **disaccharides** tels que :

- **Saccharose** (glucose + fructose)
- **Lactose** (glucose + galactose)
- **Maltose** (glucose + glucose)



- **Polysaccharides**

Ce sont des chaînes longues contenant **plus de 10 unités de monosaccharides**.

Ils se divisent en :

- **Homopolysaccharides** : composés d'un seul type de monosaccharide (ex. : **amidon, glycogène, cellulose**).
- **Hétéropolysaccharides** : composés de plusieurs types de monosaccharides (ex. : **acide hyaluronique, glycosaminoglycanes**).

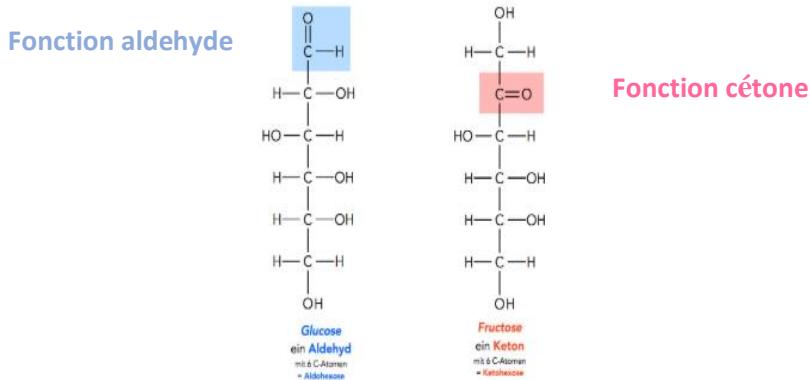
## 2. Selon le groupe fonctionnel

- **Aldoses**

Monosaccharides possédant un **groupe aldéhyde (-CHO)** sur le carbone n°1.  
Exemple : **glucose** (un aldohexose).

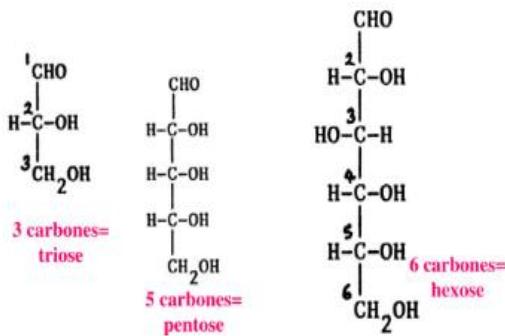
- **Cétoses**

Monosaccharides contenant un **groupe cétone (C=O)** généralement sur le carbone n°2.  
Exemple : **fructose** (un cétohexose).



### 3. Selon le nombre d'atomes de carbone

- Trioses (3C)** : glycéraldéhyde, dihydroxyacétone.
- Tétroses (4C)** : érythroose, thréose.
- Pentoses (5C)** : ribose (ARN), désoxyribose (ADN).
- Hexoses (6C)** : glucose, fructose, galactose.
- Heptoses (7C)** : sédohéptulose.



En résumé :

Les glucides peuvent aller de molécules très simples, comme les **monosaccharides**, à de grandes **macromolécules**, comme les **polysaccharides**.  
Cette classification met en évidence leur **diversité structurale** et leurs **rôles multiples**.

dans le **métabolisme**, le **stockage énergétique**, la **structure cellulaire**, le **matériel génétique** et les **interactions biologiques**.

## Rôle des glucides

Les glucides sont des **biomolécules essentielles** jouant de nombreux rôles fondamentaux dans les organismes vivants.

- 1. **Source immédiate d'énergie**  
Leur fonction principale est de fournir une **énergie rapide**. Le **glucose** est le carburant de base de la plupart des cellules. Par des voies métaboliques comme la **glycolyse** et le **cycle de Krebs**, le glucose est oxydé pour produire de l'**ATP**, la principale source d'énergie cellulaire. Cette production rapide d'énergie est indispensable pour les tissus à forte activité, comme le **cerveau** et les **muscles**.
- 2. **Réserve d'énergie**  
Les glucides servent également à **stocker l'énergie**. Chez les animaux, le glucose excédentaire est stocké sous forme de **glycogène**, principalement dans le **foie** et les **muscles**, formant une réserve facilement mobilisable. Chez les plantes, l'énergie est stockée sous forme d'**amidon**, qui peut être hydrolysé en glucose selon les besoins.
- 3. **Rôle structural**  
Les glucides participent à la **structure** des organismes. Chez les plantes, la **cellulose** forme la paroi cellulaire rigide, assurant la **résistance mécanique** et la **protection**. Chez les animaux, des polysaccharides complexes tels que les **glycosaminoglycans** sont des composants majeurs des **tissus conjonctifs**, apportant **élasticité** et **soutien**.
- 4. **Rôle biologique et fonctionnel**  
Les glucides interviennent également dans de nombreux **processus vitaux** :

- Ils entrent dans la **composition des acides nucléiques** : le **ribose** dans l'ARN et le **désoxyribose** dans l'ADN, essentiels au stockage et à la **transmission de l'information génétique**.
- Ils se trouvent à la **surface des cellules** sous forme de **glycoprotéines** et **glycolipides**, jouant un rôle dans la **reconnaissance cellulaire**, la **signalisation** et la **communication** intercellulaire.
- Certains polysaccharides spécialisés, comme les **mucopolysaccharides**, assurent des fonctions de **protection** et de **lubrification** (ex. : mucus, liquide synovial).

 **En résumé :**

Les glucides ne sont pas seulement des sources et des réserves d'énergie ; ils jouent également des rôles essentiels dans la **structure**, la **génétique**, la **communication cellulaire** et la **protection**.

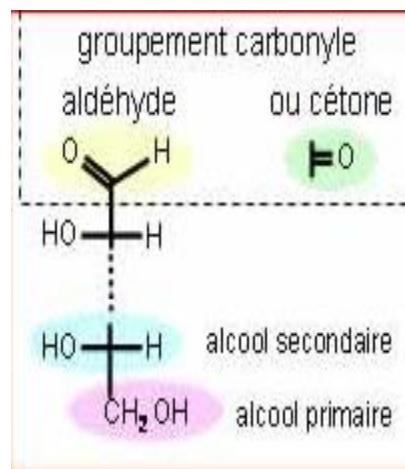
Ils sont donc **indispensables à la survie et au bon fonctionnement** de tous les êtres vivants.

## 2. Les monosaccharides (sucres simples)

Les **monosaccharides**, aussi appelés **oses** ou **sucres simples**, représentent la forme la plus élémentaire des glucides.

Ce sont des molécules contenant à la fois :

- un **groupe carbonyle** (aldéhyde ou cétone),
- et plusieurs **groupes hydroxyles (-OH)**.



C'est pourquoi on les désigne comme des **polyhydroxyaldehydes** ou des **polyhydroxycétones**.

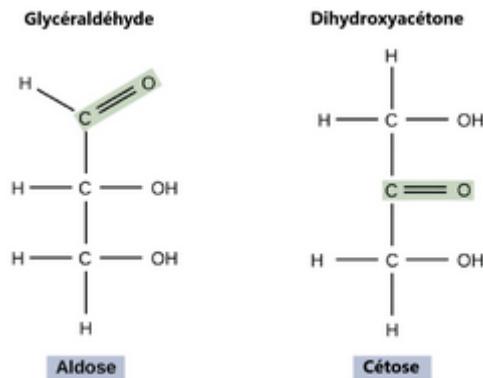
Ils **ne peuvent pas être hydrolysés** en glucides plus simples et constituent les **unités de base** des disaccharides et polysaccharides.

Les monosaccharides contiennent en général **de trois à sept atomes de carbone**, et se classent selon :

- leur **groupe fonctionnel** : **aldoses** (avec un groupe aldéhyde) ou **cétoses** (avec un groupe cétone) ;
- et le **nombre d'atomes de carbone** : trioses, tétroses, pentoses, hexoses, etc.

Les **monosaccharides les plus simples** sont les **trioses**, comportant trois atomes de carbone :

- **D- ou L-glycéraldéhyde** (un aldose)
- **Dihydroxyacétone** (un cétose)



Les **monosaccharides biologiquement importants**, tels que le **glucose**, le **fructose** et le **galactose**, jouent un **rôle central** dans le métabolisme et la **production d'énergie**.

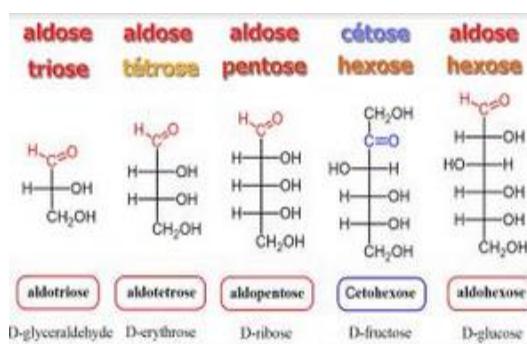
## 2.1 Classification des monosaccharides

Les **monosaccharides** sont classés selon deux critères fondamentaux : la nature de leur **groupe carbonyle** et la **longueur de leur chaîne carbonée**.

Lorsqu'un monosaccharide possède un **groupe carbonyle de type aldéhyde** situé sur le carbone terminal, il est appelé **aldose**. En revanche, lorsque le groupe carbonyle est une **cétone**, généralement positionnée sur un carbone interne, le monosaccharide est désigné sous le nom de **cétose**.

Outre la nature du groupe carbonyle, les monosaccharides se distinguent également par le **nombre d'atomes de carbone** qu'ils contiennent :

- Une molécule à **trois carbones** est appelée **triose**,
- À **quatre carbones, tétrose**,
- À **cinq carbones, pentose**,
- À **six carbones, hexose**,
- Et à **sept carbones, heptose**.



En combinant ces deux critères, on obtient une classification plus précise.  
Par exemple :

- Un sucre à trois carbones portant un groupe aldéhyde est un **aldotriose**, comme la **glycéraldéhyde**.
- Un sucre à trois carbones possédant un groupe cétone est un **cétotriose**, comme la **dihydroxyacétone**.

D'autres exemples incluent :

- Les **aldohexoses**, tels que le **glucose**,
- Et les **cétopentoses**, tels que le **ribulose**.

Ainsi, ce système de classification double permet de décrire les monosaccharides de manière systématique, en mettant en évidence à la fois la **nature de leur groupe fonctionnel** et la **longueur de leur squelette carboné**, expliquant ainsi la grande diversité structurale des sucres simples.

## 2.2 Propriétés physiques des sucres

### A.1. Aspect et goût

- Les **monosaccharides** et **disaccharides** sont des **solides cristallins, incolores ou blanches, au goût sucré**.
  - Exemple : le glucose et le saccharose ont un goût sucré agréable.
- Les **polysaccharides** (amidon, cellulose, glycogène) sont **insipides** (sans goût sucré).

### A.2. Solubilité

- Les **sucres simples** (glucose, fructose, lactose) sont **très solubles dans l'eau** grâce à la présence de nombreux **groupes hydroxyles** ( $-OH$ ) capables de former des **liaisons hydrogène** avec les molécules d'eau.
- En revanche, les **polysaccharides** sont **peu solubles** ou **insolubles** dans l'eau (comme la cellulose), car leurs longues chaînes et leurs interactions internes limitent leur dissolution.

### A.3. Activité optique

Les **monosaccharides** possèdent un ou plusieurs **carbones asymétriques** (ou **centres chiraux**). Ils sont donc **optiquement actifs**, c'est-à-dire capables de **faire tourner le plan de la lumière**

polarisée.

Les sucres sont classés en **formes D ou L** selon la **configuration du carbone asymétrique le plus éloigné du groupe carbonyle**.

➤ Définition de Chiralité et carbone asymétrique

**Chiralité :**

Une molécule est dite **chirale** lorsqu'elle **n'est pas superposable à son image dans un miroir**.

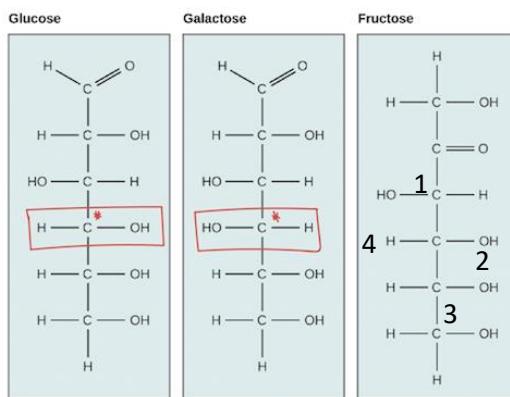
**Explication :**

Une molécule est **chirale** si sa structure spatiale est telle qu'elle ne peut pas être rendue identique à son image miroir, comme c'est le cas pour nos deux mains.

**Carbone asymétrique (ou centre chiral) :**

Un **carbone asymétrique** est un **atome de carbone lié à quatre substituants différents**.

C'est la présence de ce carbone qui confère à la molécule son **caractère chiral**.



➤ Stéréoisomérie (isomérisation)

Tous les **monosaccharides**, à l'exception de la **dihydroxyacétone**, peuvent exister sous forme de **stéréoisomères**.

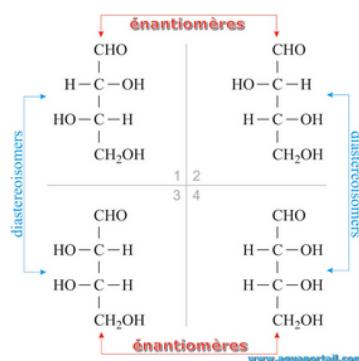
Les stéréoisomères sont des composés qui possèdent **la même formule moléculaire** et **la même formule développée plane**, mais dont **l'arrangement spatial des atomes** diffère (Figure 5).

Au sein de la stéréoisomérie, on distingue **deux grandes catégories** : les **énanthiomères** et les **diastéréoisomères**.

- **Énanthiomères** :

Ce sont des paires de molécules qui sont **l'image l'une de l'autre dans un miroir**, mais **non superposables**.

Elles possèdent les **mêmes propriétés physico-chimiques**, sauf en ce qui concerne leur **activité optique** : l'une dévie le plan de la lumière polarisée dans un sens, et l'autre dans le sens opposé, avec **la même amplitude mais un signe contraire**. Pour cette raison, les énanthiomères sont également appelés **isomères optiques**.



- **Diastéréoisomères** :

Ils regroupent **tous les stéréoisomères qui ne sont pas images miroir l'un de l'autre**. En d'autres termes, ce sont des stéréoisomères **qui ne forment pas une paire énanthiomérique**.

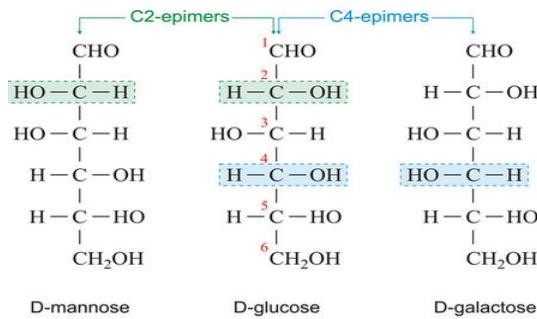
- **Épimères** :

Il s'agit d'un cas particulier de diastéréoisomères.

Les épimères diffèrent **par la configuration d'un seul atome de carbone asymétrique**.

Par exemple :

- Le **D-glucose** et le **D-mannose** sont **épimères en C2**,
- Le **D-glucose** et le **D-galactose** sont **épimères en C4**.



Ainsi, la stéréoisométrie explique la **grande diversité spatiale et fonctionnelle** des monosaccharides, malgré leur composition chimique identique.

### ➤ Projection de Fischer (une représentation pratique des sucres)

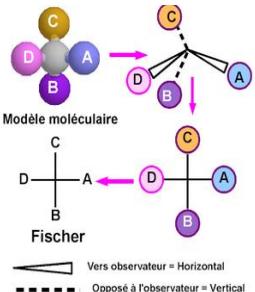
La **projection de Fischer** est une **représentation plane** utilisée pour montrer la **structure tridimensionnelle** des **molécules chirales**, en particulier celle des **sucres** et des **acides aminés**.

#### Principe :

- Elle permet de représenter la **configuration spatiale** des atomes autour des **carbones asymétriques** sur un plan en deux dimensions.
- Dans cette projection, la **chaîne carbonée principale** est **orientée verticalement**, avec le **carbone le plus oxydé** (le groupe carbonyle) en **haut**.

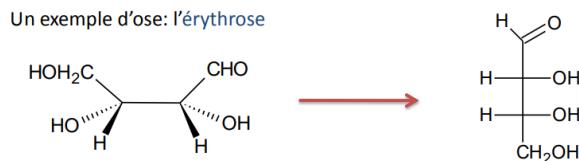
#### Règles de lecture :

- Les **liaisons horizontales** représentent les **groupes qui sortent du plan** (vers l'observateur).
- Les **liaisons verticales** représentent les **groupes situés derrière le plan** (éloignés de l'observateur).
- Chaque **croisement** de lignes correspond à un **carbone asymétrique**.



### Application aux sucres :

- Pour les **aldoses**, le **groupe aldéhyde** (**-CHO**) est placé en haut.
- Pour les **cétooses**, le **groupe cétone** (**C=O**) est placé le plus haut possible.
- Le **dernier carbone asymétrique** (celui le plus éloigné du groupe carbonyle) détermine la **configuration D ou L** :
  - Si le **groupe hydroxyle** (**-OH**) de ce carbone est à **droite**, le sucre est de **série D**.
  - S'il est à **gauche**, le sucre est de **série L**.



### ➤ La notation D et L et les configurations des monosaccharides

Les **monosaccharides les plus simples** possèdent trois atomes de carbone : il s'agit du **glycéraldéhyde** (un aldotriose) et de la **dihydroxyacétone** (un cétotriose). Ce sont également les **seuls sucres dont le nom ne se termine pas par “-ose”**. Le glycéraldéhyde possède **un seul centre de chiralité**, tandis que la dihydroxyacétone **n'en possède aucun**.

Étant donné la présence d'un carbone asymétrique dans le glycéraldéhyde, il existe **deux énantiomères** de cette molécule. Les structures de ces deux énantiomères sont généralement représentées en **projection de Fischer**, avec l'indication de leur **configuration (R/S)** et de leur **activité optique** **[(+)/(−)]**.

La désignation R/S est attribuée selon les **règles de Cahn-Ingold-Prelog**, tandis que les signes (+) et (-) proviennent de **mesures expérimentales**.

En chimie des glucides, la **projection de Fischer** est le mode de représentation le plus couramment utilisé pour les formes linéaires des oses. Dans cette représentation :

- le **groupe carbonyle** est toujours placé **en haut** (pour un aldose) ou **aussi haut que possible** (pour un cétose),
- les **centres chiraux** apparaissent le long de la chaîne verticale,
- et les **groupes hydroxyles** (**-OH**) peuvent se trouver à droite ou à gauche du squelette.

### Détermination de la configuration D ou L

La notation **D/L** dépend de la position du **groupe hydroxyle** (**-OH**) attaché au **carbone asymétrique le plus éloigné du groupe carbonyle** (généralement le **carbone avant-dernier**).

- Si le groupe **-OH** est **à droite** dans la projection de Fischer → le sucre appartient à la **série D**.
- S'il est **à gauche** → il appartient à la **série L**.

Ainsi :

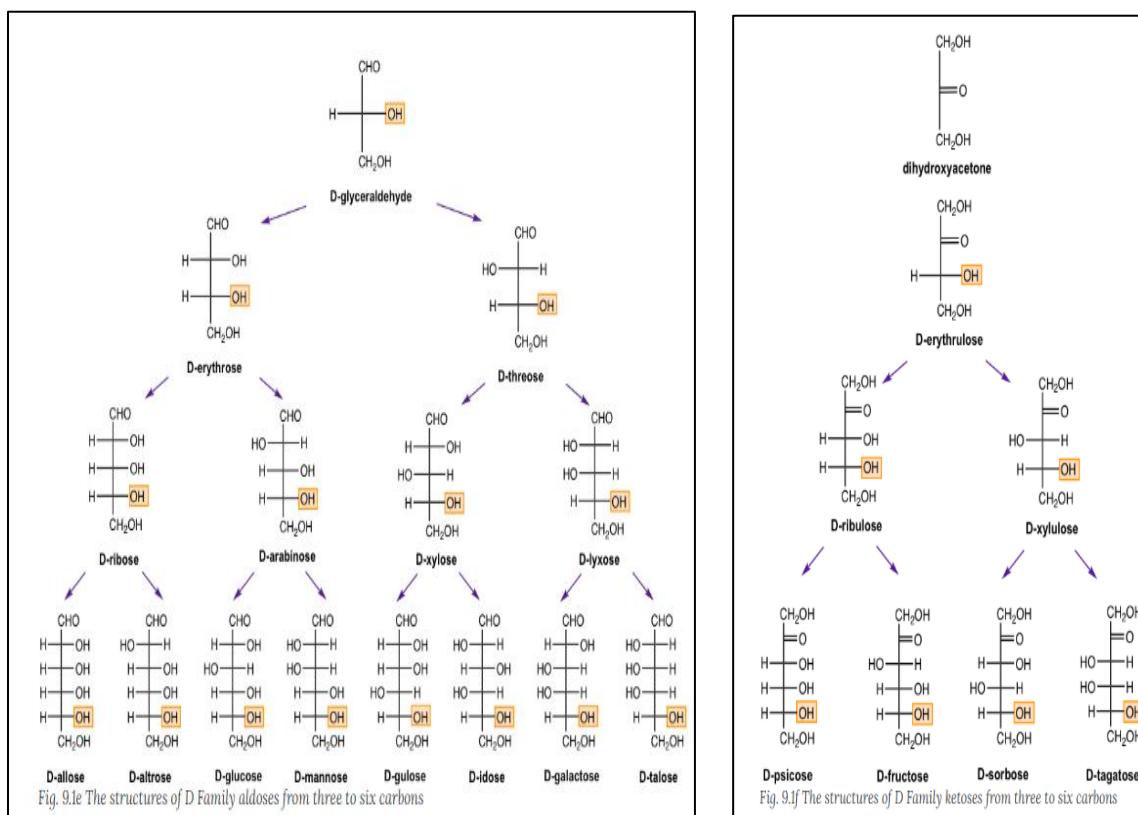
- Le **R-glycéraldéhyde** correspond au **D-glycéraldéhyde**,
- tandis que le **S-glycéraldéhyde** correspond au **L-glycéraldéhyde**.

La notation D/L est donc **fondamentale en chimie des glucides** et sert à décrire la configuration absolue de tous les monosaccharides.

### À noter :

- Les **formes D et L** d'un même sucre sont **images miroir** l'une de l'autre (ce sont des **énantiomères**).
- **La quasi-totalité des sucres naturels** appartiennent à la **série D**.

- La notation D/L indique la configuration spatiale, mais ne préjuge pas de l'activité optique. Ainsi, il n'existe aucune corrélation entre D/L et (+)/(-).



## 2.3 Propriétés chimiques des sucres

### B.1. Pouvoir réducteur

Les **aldoses** (et certains **cétoses** après isomérisation) possèdent un **groupe carbonyle libre**. Ce groupe leur confère des **propriétés réductrices**, c'est-à-dire la capacité de **réduire des agents oxydants doux**.

Réactions caractéristiques :

- **Test de Fehling** → formation d'un **précipité rouge brique d'oxyde cuivreux ( $Cu_2O$ )**.
- **Test de Tollens** → apparition d'un **miroir d'argent** sur les parois du tube.
- **Test de Benedict** → formation d'un **précipité rouge-orangé**.

### En résumé :

Les **sucres réducteurs** (comme le glucose) peuvent **donner des électrons** à des oxydants légers grâce à leur **fonction carbonyle libre**, ce qui permet de les **identifier expérimentalement** à l'aide de ces tests classiques.

## B.2. Cyclisation : passage de la forme linéaire à la forme cyclique

La **cyclisation des monosaccharides** est une réaction **intramoléculaire** entre :

- le **groupe carbonyle** (porté par le **carbone 1** chez les aldoses ou le **carbone 2** chez les cétooses),
- et un **groupe hydroxyle** (**-OH**) situé sur un autre carbone de la même molécule.

Cette réaction conduit à la formation :

- d'un **hémiacétal** (pour les **aldoses**),
- ou d'un **hémicétal** (pour les **cétooses**).

Deux types d'anneaux stables peuvent ainsi se former :

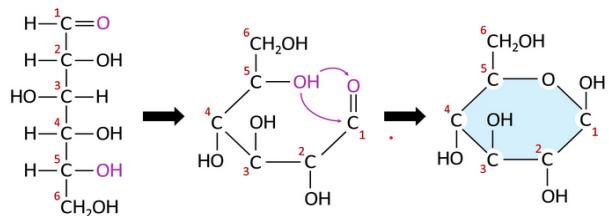
- **Furanose** : cycle à **cinq atomes**, formé par la réaction entre C1 et C4 (aldoses) ou entre C2 et C5 (cétooses).
- **Pyranose** : cycle à **six atomes**, formé par la réaction entre C1 et C5 (aldoses) ou entre C2 et C6 (cétooses).

La cyclisation crée un **nouveau centre asymétrique**, appelé **carbone anomérique** (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses).

Ce nouveau carbone donne naissance à **deux stéréoisomères** appelés **anomères** :

- **$\alpha$ -anomère**,
- **$\beta$ -anomère**.

En solution aqueuse, les monosaccharides existent **principalement sous forme cyclique**, la forme linéaire représentant **moins de 1 %**.



## Passage de la projection de Fischer à la projection de Haworth

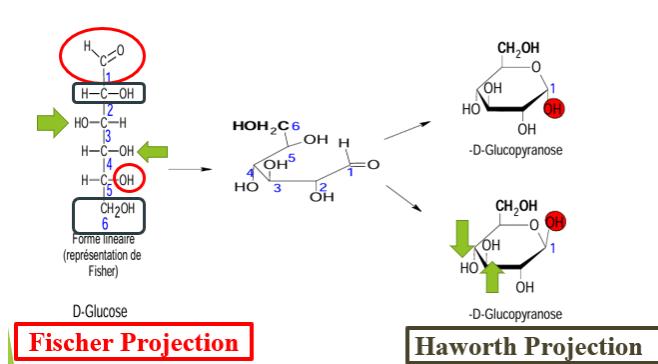
Pour représenter la forme cyclique, on utilise la **projection de Haworth**, qui illustre la molécule en perspective :

- Les **liaisons situées à l'avant du cycle sont plus épaisses**,
- Celles à l'arrière sont **plus fines**,
- Le **carbone anomérique** (C1 ou C2) est placé à **droite** du cycle,
- Les **groupes hydroxyles** (**-OH**) situés à droite dans la projection de Fischer sont **orientés vers le bas** dans la projection de Haworth, et ceux à gauche sont **orientés vers le haut**.

## Détermination du type d'anomère

- Pour les **sucres de la série D** :
  - Si le **-OH** du carbone anomérique **pointe vers le bas**, on a l' **$\alpha$ -anomère**.
  - S'il **pointe vers le haut**, c'est le  **$\beta$ -anomère**.
- Pour les **sucres de la série L**, la relation est **inversée**.

Ainsi, la **cyclisation** joue un rôle essentiel dans la structure et la réactivité des sucres, car elle conditionne leurs **propriétés chimiques** et leur **fonction biologique**.



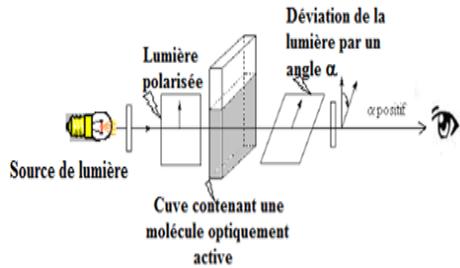
## B.3 Pouvoir rotatoire des monosaccharides

### 2.6.1 Définition

Une molécule possède un **pouvoir rotatoire** lorsqu'elle est capable de **dévier la lumière polarisée plane** d'un angle  $\alpha$  ; elle est alors dite **optiquement active**.

- Si la lumière est déviée **vers la droite** (dans le sens horaire) d'un angle  $+\alpha$ , la molécule est dite **dextrorotatoire** (+).
- Si la lumière est déviée **vers la gauche** (dans le sens antihoraire) d'un angle  $-\alpha$ , elle est dite **lévorotatoire** (-).

La mesure de cet angle de rotation  $\alpha$  se fait à l'aide d'un **polarimètre** (voir figure).



### Calcul de la rotation optique : Loi de Biot

#### Formule générale (Loi de Biot)

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

Où :

- $[\alpha]_{\lambda}^T$  = rotation spécifique (en  ${}^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), mesurée à la **longueur d'onde**  $\lambda$  et à la **température**  $T$  ;
- $\alpha$  = rotation observée (en degrés,  ${}^\circ$ ), mesurée avec un polarimètre ;
- $l$  = longueur du tube du polarimètre (en décimètres, dm)  $\rightarrow$  (1 dm = 10 cm) ;

- **c** = concentration de la solution (en  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , c'est-à-dire grammes de soluté par mL de solution).

 **Remarque**

:

Si la concentration est exprimée en g/100 mL, il faut **diviser par 100** pour convertir correctement dans la formule.

 **Notation complète**

La **longueur d'onde** et la **température** doivent toujours être précisées, par exemple :

$$[\alpha]_D^{20} = +52.7^\circ$$

Cela signifie que la rotation spécifique a été mesurée à la **raie D du sodium (589 nm)** et à **20 °C**.

 **Exemple numérique**

- Solution : 10 g de D-glucose dans 100 mL d'eau →  $c = 0,10 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Longueur du tube :  $l = 1,00 \text{ dm}$
- Rotation observée :  $\alpha = +5,27^\circ$

$$[\alpha] = \frac{5.27}{1.00 \times 0.10} = 52.7^\circ$$

 **Résultat :** Le pouvoir rotatoire spécifique du D-glucose est de **+52,7°**.

 **Applications et points essentiels**

- La **rotation optique** dépend de la **concentration**, de la **longueur du trajet optique**, de la **température** et de la **longueur d'onde**.
- Elle permet :
  - d'**identifier des énantiomères**,
  - de **déterminer la pureté optique** d'une substance,
  - d'**étudier les mélanges** de sucres ou d'autres molécules chirales.
- Dans un mélange, la rotation observée correspond à la **somme algébrique** des rotations de chaque composant.

- Seules les **molécules chirales** (possédant un ou plusieurs carbones asymétriques) peuvent **dévier la lumière polarisée**.
- Les **énanthiomères** ont des rotations **égales en valeur absolue mais de signe opposé**.

**Exemple :**

- D-glucose → rotation à droite : **+52,7°**
- L-glucose → rotation à gauche : **-52,7°**

Ainsi, la mesure du pouvoir rotatoire est un outil essentiel pour **différencier les formes stéréochimiques** des sucres et autres biomolécules.

#### **B.4 Mutarotation**

La **mutarotation** est la **variation du pouvoir rotatoire** d'une solution sucrée au cours du temps, jusqu'à ce qu'elle atteigne un état d'équilibre entre ses **formes  $\alpha$  et  $\beta$  anomériques**.

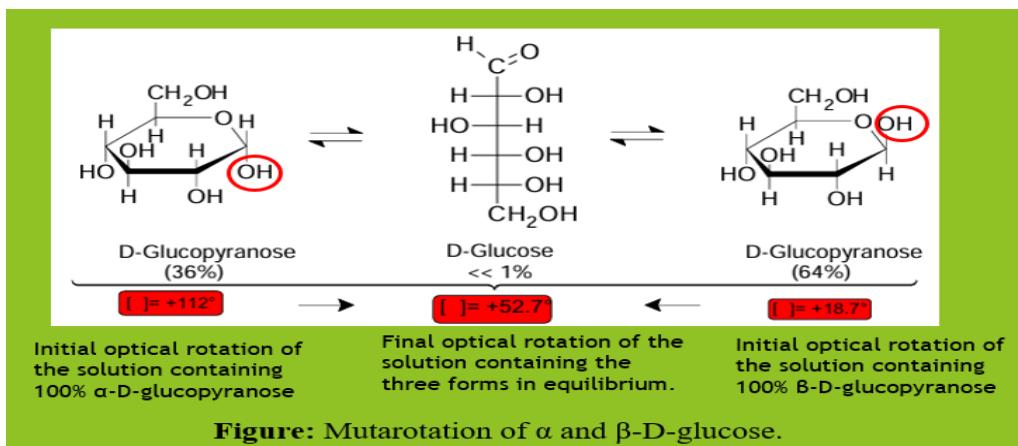
Elle se produit lorsque qu'un monosaccharide, tel que le **glucose**, est dissous dans l'eau :

1. La **forme cyclique** s'ouvre pour donner la **forme linéaire** (aldéhyde ou cétone).
2. Cette **forme ouverte** peut ensuite se refermer en formant **soit l'anomère  $\alpha$ , soit l'anomère  $\beta$** .

Avec le temps, un équilibre dynamique s'établit entre ces deux formes, donnant une **valeur de rotation moyenne constante**.

**Exemple :**

Forme	Rotation spécifique ( $[\alpha]D_{20}$ )
$\alpha$ -D-glucose	+112°
$\beta$ -D-glucose	+18,7°
Mélange à l'équilibre	+52,7°



**Figure:** Mutarotation of  $\alpha$  and  $\beta$ -D-glucose.

## B.5 Oxydation des sucres:

Reaction chimique , une substance perd des électrons, et s'accompagne d'une réduction

L'Oxydation des sucres se fait par :

Les réactifs ( fehling ex.....)

Des oxydans fortes ( HNO<sub>3</sub>)

Des enzymes

Types d'Oxydation :

**Les aldoses peuvent être oxydées en :**

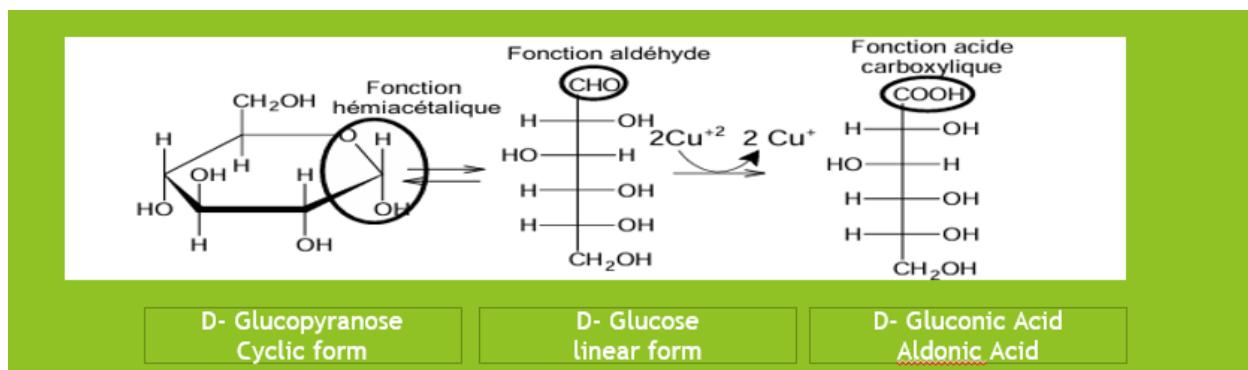
1. **acides aldoniques** (oxydation du C-1),

La fonction **aldéhyde** ( $-\text{CHO}$ ) en C-1 est **facilement oxydable** en **groupe carboxyle** ( $-\text{COOH}$ ) Acide.

En solution basique la forme oxydée existe souvent sous **forme carboxylate** ( $-\text{COO}^-$ ), ce qui donne des sels (ex. gluconate de sodium).

**Formation de l'acide carboxylique / carboxylate** : le carbone C-1 passe d'un état d'oxydation inférieur (aldéhyde) à l'état d'acide ( $\text{COOH}$ ) → produit = **acide aldonic** (ou son sel en milieu basique).

- Exemple : **D-glucose → acide gluconique (gluconate)**.
- Autres : Galactose → acide galactonique ; Mannose → acide mannonoïque (nomenclature : acide + nom du sucre + «-onic »).



## 2. acides uroniques (oxydation du C-6),

La **oxydation du groupe alcool primaire (C-6)** d'un monosaccharide donne un **acide uronique** ( $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{COOH}$ ).

Cette oxydation est le plus souvent **enzymatique** et nécessite un **cofacteur oxydant** (ex.  $\text{NAD}^+$ ) ; elle se fait sur la forme activée (ex. UDP-sugar).

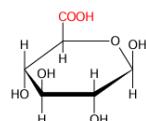
**Exemples :**

- Glucose → **D-glucuronic acid** (glucuronate)

- Mannose → **D-mannuronic acid** (mannuronate)
- Galactose → **D-galacturonic acid** (galacturonate)

Avant oxydation, le sucre est souvent **activé** sous forme d'un nucléotide-sucre (par ex. **UDP-glucose** pour le glucose).

L'enzyme reconnaît cette forme activée et catalyse l'oxydation sur le C-6 de l'unité liée à UDP.



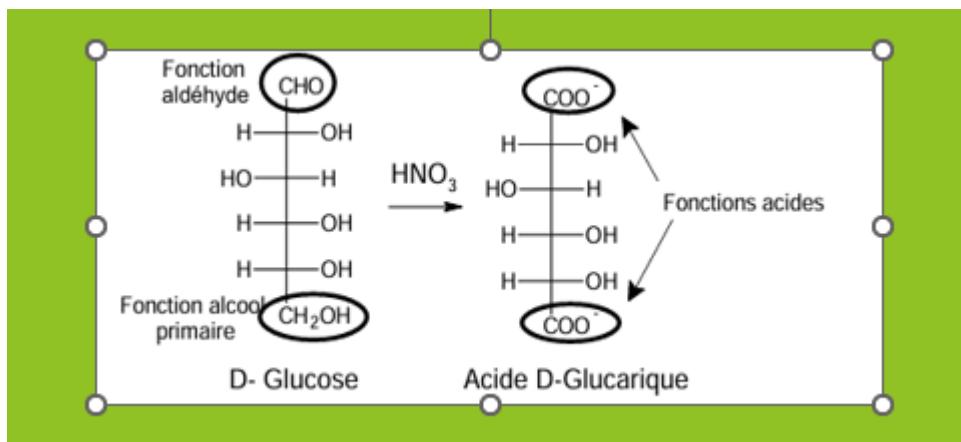
### 3. acides aldariques (oxydation simultanée des C-1 et C-6).

Sous action d'un oxydant fort (ex.  $\text{HNO}_3$  chaud), l'**aldéhyde (C-1)** et le **groupement primaire  $\text{CH}_2\text{OH}$  (C-6)** d'un aldose sont oxydés en **groupes carboxyle ( $-\text{COOH}$ )**.

Le produit obtenu est un **acide aldarique** (diacide) — les deux extrémités du sucre deviennent des acides.

Exemple : **D-glucose → D-glucaric acid ; D-galactose → D-galactaric acid.**

- Oxydation douce ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) → formation d'acide aldoniques (les sucres oxydables sont des **sucres réducteurs**).
- Oxydation forte (ex.  $\text{HNO}_3$ ) → acides aldariques (ex. acide glucarique).
- Exemples : Glucose → **acide gluconique**; Glucose (C6 ox) → **acide glucuronique**; Glucose (C1+C6) → **acide glucarique**.



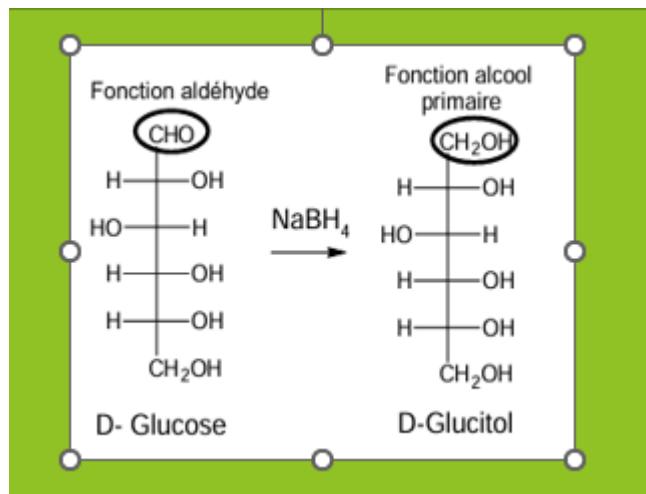
### Cas des cétooses et des « sucres réducteurs »

- **Certaines cétooses** (ex. fructose) donnent un test positif de Benedict/Tollens parce qu'en milieu basique **elles s'isomérisent (enediol)** en aldoses (glucose/mannose types), exposant ainsi une fonction carbonyle oxydable → donc elles se comportent comme **sucres réducteurs** expérimentalement.
- **Sucres non-réducteurs** (ex. saccharose) : si l'anomère du C-1 est engagé dans la liaison glycosidique et qu'il n'existe pas de libre carbonyle open chain accessible, le sucre ne réduit pas  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$  → test négatif. Hydrolyser le disaccharide ( $\text{H}^+$ ) pour libérer les monosaccharides réducteurs et alors obtenir un résultat positif.

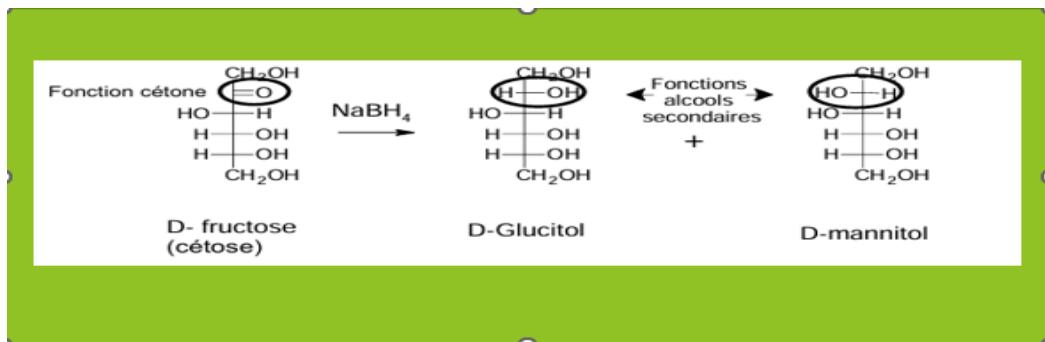
### B.6 Réduction des fonctions aldéhyde ou cétone en alcools :

Réaction chimique, une substance gagne des électrons, et s'accompagne d'une réduction.

- Les fonctions **aldéhyde** ( $-\text{CHO}$ ) et **cétone** ( $\text{C=O}$ ) peuvent être réduites en **alcools**.
- Réducteurs usuels : **catalytic hydrogenation ( $\text{H}_2$  / catalyseur)** ou agents chimiques comme  **$\text{NaBH}_4$**  (sodium borohydride) ;  **$\text{LiAlH}_4$**  est plus fort mais moins utilisé pour les sucres en solution aqueuse.
- Réduction d'un monosaccharide → **polyol (alditol)** (ex : D-glucose → D-glucitol = sorbitol).
- Pour un **aldose**, réduction du C-1 →  $\text{CH}_2\text{OH}$  (alditol).



□ Pour un **cétose**, réduction du C=O crée un **nouveau centre chiral** → obtention de **deux épimères** (ex. réduction du fructose → mélange de sorbitol et mannitol ; épimères en C-2).



### B.7 Réactions d'estéification ( $-OH \rightarrow$ esters):

Réaction chimique, entre un acide carboxylique et un alcool qui forme :

Un ester et De l'eau

#### Pour les sucres :

Réaction de condensation entre deux fonction alcool ou entre une fonction hemiacetal et une fonction alcool

Les groupements hydroxyles ( $-OH$ ) des sucres peuvent former des **esters** en réagissant avec des acides ou des donneurs d'acyle.

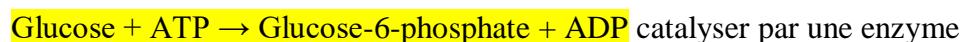
## Types d'estérification :

### A — Phosphorylation des sucres

Transfert d'un **groupe phosphate** sur un –OH du sucre (classiquement le CH<sub>2</sub>OH en C-6 pour le glucose)

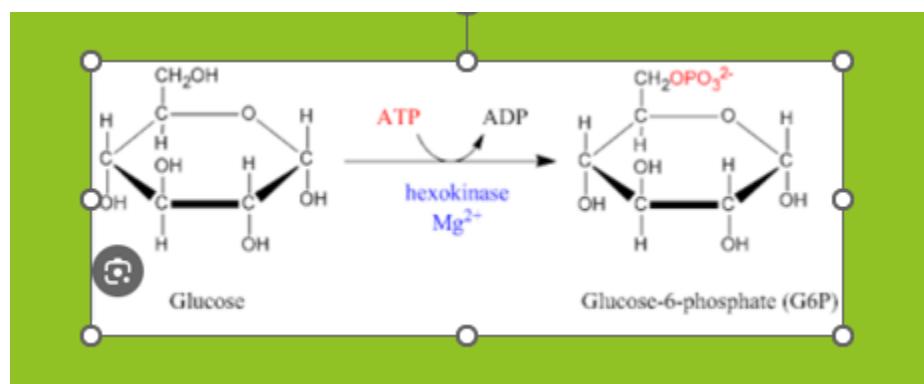
#### Pourquoi :

- « **Piéger** » le sucre dans la cellule (G6P ne traverse pas librement la membrane).
- **Activer** le sucre pour des transformations métaboliques



Phosphate provient de l'ATP

Produit un **Ester Phosphate**



### B — Acétylation et estérification par acides organiques (O-estérification et N-acétylation)

L'**acétylation** consiste à introduire un **groupe acétyle** (–COCH<sub>3</sub>) sur un atome d'oxygène (→ O-acétylation) ou d'azote (→ N-acétylation).

#### Deux types d'acétylation

- **O-acétylation** : formation d'un **ester O-acétyl** (R–O–C(O)–CH<sub>3</sub>) sur un hydroxyle.

On remplace un **hydrogène du –OH** par un **groupe acétyle** (–COCH<sub>3</sub>).

- **N-acétylation** : formation d'un **amide** ( $R-NH-C(O)-CH_3$ ) lorsque le sucre comporte un groupe amino (ex. glucosamine  $\rightarrow$  N-acetylglucosamine, GlcNAc).

Elle concerne les **groupes amines** ( $-NH_2$ ) présents sur certains **dérivés aminés des monosaccharides**, comme la **glucosamine** ou la **galactosamine**.

Le groupe amine réagit avec un acide acétique ou un donneur d'acétyle pour donner un **groupe acétamide** ( $-NHC(O)CH_3$ ).

- La **N-acétylation** modifie la **charge** et la **polarité** du sucre, ce qui influence :
  - la **reconnaissance cellulaire**,
  - la **stabilité** des biomolécules,
  - et la **résistance enzymatique** des polymères (comme la chitine ou les GAGs).

 En résumé :

La **N-acétylation** est une **modification enzymatique naturelle** importante dans les cellules — elle transforme les **oses aminés** en **dérivés structurels essentiels**.

## B.8 Réactions de Glycosylation

### Principe général (résumé pour diapo)

- La **glycosylation** est la formation d'une **liaison glycosidique** entre :
  - un **monosaccharide** et un autre sucre  $\rightarrow$  formation d'**oligosaccharides** ou **polysaccharides** ;
  - un **monosaccharide** et une autre molécule (protéine, lipide, base azotée, etc.)  $\rightarrow$  formation de **glycoprotéines**, **glycolipides**, ou **nucléosides**.
- Cette réaction est **enzymatique**, très spécifique, et se déroule principalement dans le **réticulum endoplasmique (RE)** et l'**appareil de Golgi** chez les eucaryotes.
- Les sucres impliqués sont souvent **activés sous forme nucléotidique** (ex : **UDP-glucose**, **GDP-mannose**, **CMP-sialique acid**).

- Rôles biologiques majeurs : **reconnaissance cellulaire, signalisation, stabilité des protéines, formation des membranes et parois cellulaires.**

## Nature de la liaison formée

- La **liaison glycosidique** est une **liaison covalente** entre :
  - le **carbone anomérique (C1)** du sucre donneur,
  - et l'atome d'oxygène ou d'azote de l'accepteur (**-OH** ou **-NH**).
- Types de liaisons :
  - **O-glycosidique** → avec un groupe hydroxyle (ex : maltose, saccharose, O-glycoprotéines),
  - **N-glycosidique** → avec un groupe amine (ex : bases azotées des nucléotides, N-glycoprotéines).

### □ Exemples :

- Glucose + Glucose → **Maltose** (liaison  $\alpha$ -1,4),
- Glucose + Fructose → **Saccharose** (liaison  $\alpha$ -1,2),
- Ribose + Adénine → **Adénosine** (liaison N-glycosidique).

## 3. Les disaccharides

### Structures et propriétés physico-chimiques

**Les disaccharides (ou les diholosides)** sont des molécules formées par **deux monosaccharides (différents ou identiques)**, liés par une liaison O- glycosidique appelée aussi une liaison osidique.

Dans un disaccharide, la liaison est formée entre **l'atome du carbone anomérique du premier ose et l'atome d'oxygène d'un alcool ou d'un carbone anomérique du deuxième ose**, on se trouve ainsi entre deux situations :

- carbone anomérique + oxygène d'un carbone anomérique = Disaccharide non réducteur.
- carbone anomérique + oxygène d'un alcool = Disaccharide réducteur.

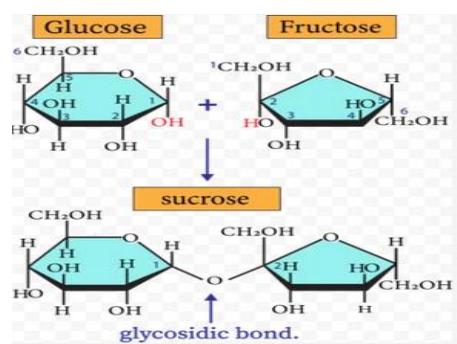
Comment nommer un disaccharide ?

- o Commencer par le premier monosaccharide, qui est engagé dans la liaison glycosidique.
- o Donner sa configuration  $\alpha$  ou  $\beta$ .
- o Donner son nom, avec la série D ou L.
- o Préciser la forme du cycle ‘ pyrano’ ou ‘ furano’.
- o Indiquer entre parenthèse, les numéros des carbones liés par liaison glycosidique, avec une flèche, ex (1→4).
- o Donner le nom du 2e monosaccharide (configuration  $\alpha$  ou  $\beta$ , la série D ou L et la forme du cycle).

### **3.1 Saccharose**

Le saccharose, est appelé le sucre de table, il est trouvé dans les fruits et les légumes.

C'est un **sucre non réducteur, hydrolysé par une saccharase**.



### **4. Les polysaccharides**

Les polysaccharides sont des polymères de poids moléculaire moyen jusqu'à éléver, composés

par l'enchainement de plusieurs unités de monosaccharides (monomères).

Les polysaccharides sont différents selon : - - - -

La nature du monosaccharide

La longueur de la chaîne (le nombre d'unités).

La nature de la liaison entre les unités

## Le degré de ramification

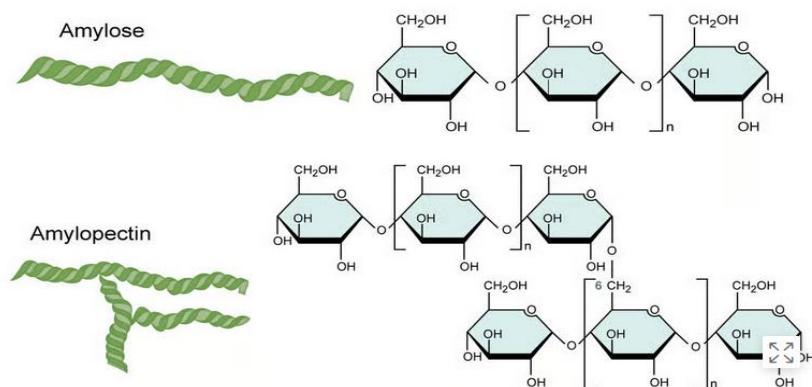
Il existe deux types de polysaccharides :

- Homo-polysaccharides : Sont des molécules qui contiennent uniquement un seul type de monosaccharides.

- Hétéro-polysaccharides : Sont des molécules qui contiennent deux ou plusieurs types de monosaccharides.

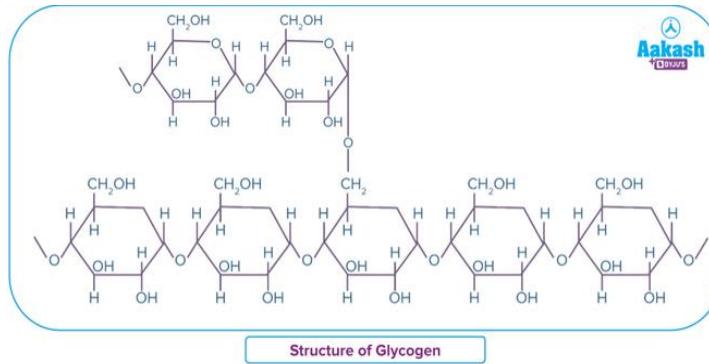
### 4.1 L'amidon

C'est un polysaccharide qui se trouve dans la cellule végétale sous forme de granules insolubles, il est composé de deux poly-glucoses, amylose et amylopectine, dont leur pourcentage varie selon l'espèce.



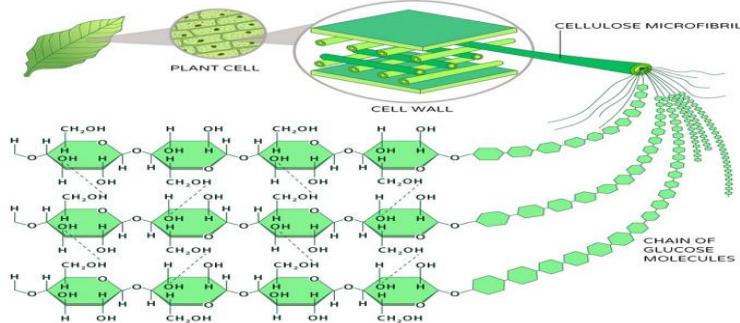
### 4.2 Le glycogène

Est composé uniquement d'amylopectine, qui est plus ramifiée que celle de l'amidon.



### 4.3 La cellulose

C'est un polysaccharide de structure, constitué de molécules de D-glucose, liées par des liaisons  $\beta$  ( $1 \rightarrow 4$ ),



### 4.4 La chitine

C'est un polysaccharide de structure non ramifié formé de 100 %  $\beta$ - N acétyl-glucosamine

