

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES BIOMOLÉCULES

Monosaccharides, disaccharides et dérivés d'oses simples

L'essentiel en 10 points

- I. Les monosaccharides ou oses simples sont des molécules de 3 à 9 atomes de carbone (C), polyhydroxylées et portant une fonction carbonyle. Leur formule brute est $C_nH_{2n}O_n$.
- II. On distingue deux familles de monosaccharides : les cétooses porteurs d'une fonction cétone en C_2 et les aldoses porteurs d'une fonction aldéhyde en C_1 . Leur nom fait référence à leur nombre d'atomes de C.
- III. Les monosaccharides sont des molécules chirales qui sous forme linéaire possède 2^{n-2} (aldoses) ou 2^{n-3} (cétooses) carbones asymétriques (C^*). La seule exception est la dihydroxyacétone (pas de centre de chiralité).
- IV. La majorité des monosaccharides naturels sont de la série D. L'appartenance à la série D ou L est aisément identifiable grâce à la représentation de Fisher.
- V. Les monosaccharides les plus représentés en biochimie humaine sont les hexoses (glucose (Glc) : aldohexose ; fructose : cétohexose). Le ribose et le 2-désoxyribose sont les aldopentoses constitutifs de l'ARN et de l'ADN respectivement.
- VI. En solution aqueuse, les monosaccharides à plus de 4 atomes de C se cyclisent spontanément, soit sous forme pyranique (formation d'un hémiacétal), soit sous forme furanique (formation d'un hémicétal). La cyclisation donne naissance à deux isomères supplémentaires, les anomères α et β .
- VII. Les monosaccharides peuvent subir différents types de transformations, chimiques ou enzymatiques : oxydation, réduction, estérification, déshydrogénation, ...
- VIII. Les monosaccharides peuvent s'associer entre eux par une liaison osidique se formant entre l'OH anomérique d'un des deux oses et un alcool primaire, secondaire ou une fonction cétone de l'autre. Il y a départ d'une molécule d'eau
- IX. Il existe de nombreux dérivés de monosaccharides, retrouvés dans des macromolécules en particulier les glycoprotéines, les glycolipides, les peptidoglycans, les nucléosides.
- X. Il existe de très nombreuses possibilités d'interconversion entre les différents oses simples. La vitamine C est la seule molécule de structure monosaccharidique que l'organisme humain est incapable de synthétiser.

L'essentiel sous forme illustrée

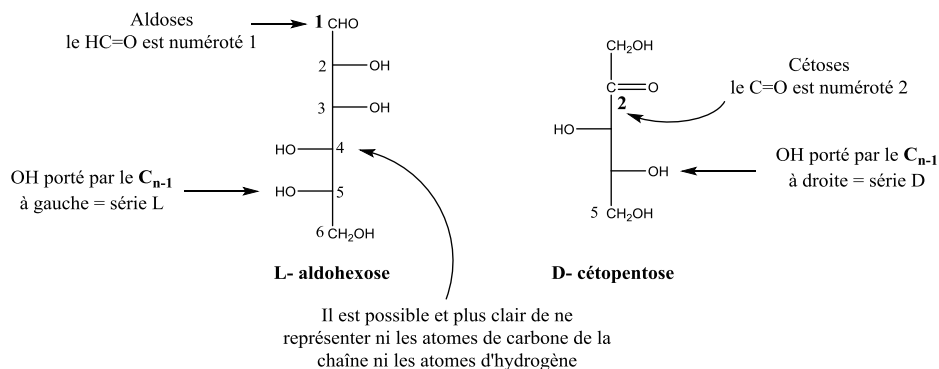
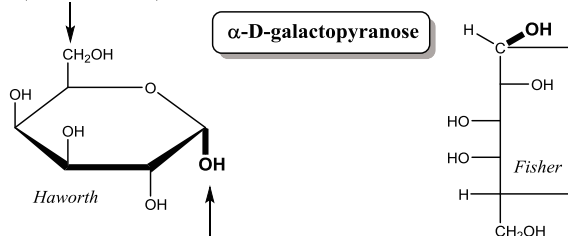


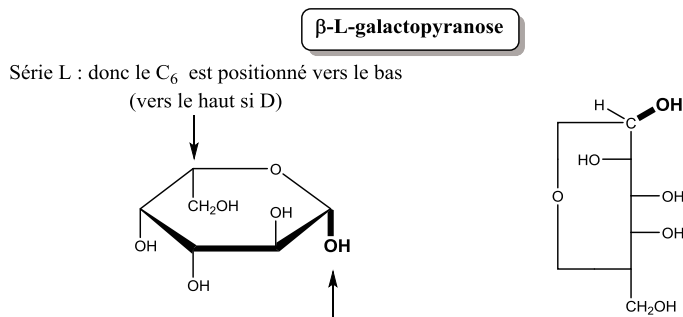
Figure 1 : règles de représentation des oses (Fisher)

Série D : donc le C_6 est positionné vers le haut
(vers le bas si L)



Anomère α : ceci signifie que le OH anomérique est du même côté que le OH déterminant la série donc ici à droite = vers le bas

Anomère α d'un ose D : le OH anomérique est à droite en Fisher, en bas en Haworth



Anomère β : ceci signifie que le OH anomérique est du côté inverse par rapport au OH déterminant la série donc ici à droite = vers le bas

Anomère β d'un ose L : le OH anomérique est à droite en Fisher, en bas en Haworth

Figure 2 : règles de représentation des anomères α ou β en représentation de Haworth

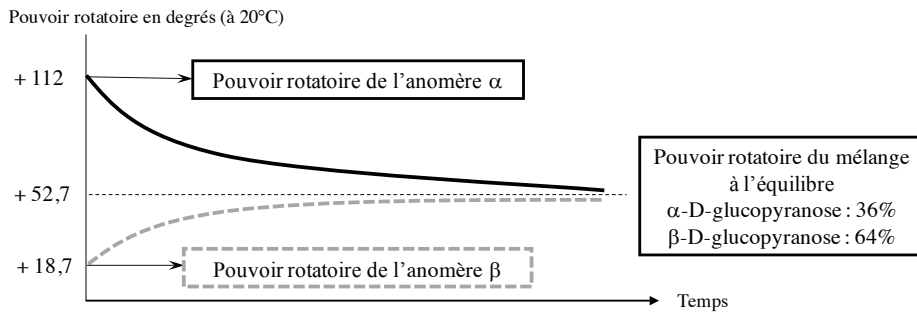
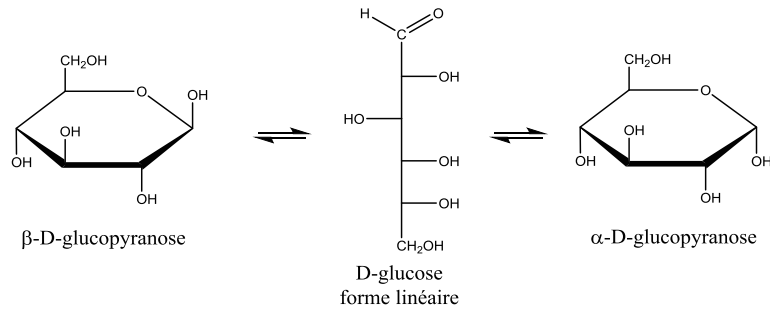
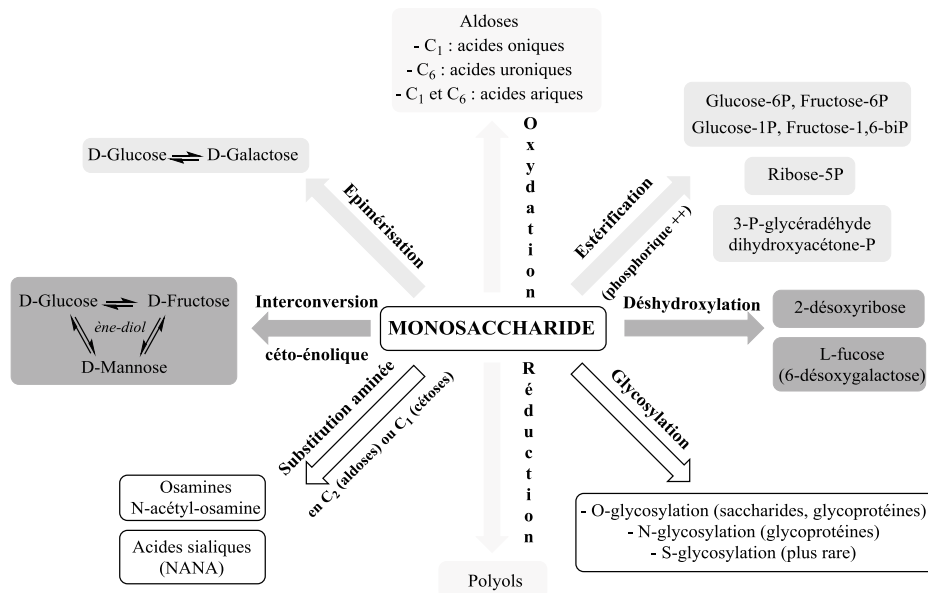


Figure 3 : phénomène de mutarotation, exemple du D-glucose

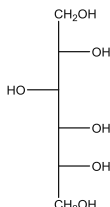


Les encadrements rassemblent quelques exemples parmi les plus importants physiologiquement

Figure 4 : principales possibilités réactionnelles des monosaccharides

S'interroger pour mieux mémoriser

1. Quelle(s) caractéristique(s) structurale(s) est (sont) nécessaire(s) à un ose pour être réducteur ?
2. Est-ce que le D-Glc et le L-Glc diffèrent par la conformation de leur seul C_{n-1} (celui déterminant la série) ?
3. Expliquer le mécanisme de l'épimérisation du Glc en mannose.
4. Le sorbitol dont la structure en représentation de Fisher est la suivante peut être obtenu par la réduction de deux monosaccharides : lesquels ?



Vrai ? Faux ? Pourquoi ?

1) À propos des monosaccharides en général :

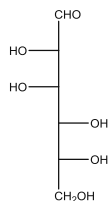
- a. Leur formule brute est $C_nH_nO_n$.
- b. Ce sont des molécules portant une fonction carbonyle.
- c. Ils possèdent toujours au moins un C asymétrique (C*).
- d. Ce sont des molécules essentiellement linéaires en solution.
- e. Le C dont le numéro est le plus élevé porte toujours une fonction alcool primaire.

2) À propos des monosaccharides en général :

- a. Les cétooses portent une fonction carbonyle en C_1 .
- b. Les aldoses portent une fonction carbonyle en C_1 .
- c. Un aldose à n atomes de C possède plus de stéréoisomères qu'un cétoose à n atomes de C.
- d. Ce sont des molécules extrêmement hydrophiles.
- e. Ils possèdent au moins 4 atomes de C.

3) Concernant la stéréoisomérisation des monosaccharides :

- a. Les monosaccharides naturels appartiennent le plus souvent à la série L.
- b. $L'\alpha$ -D-Glc et le β -D-Glc ont des pouvoirs rotatoires de même valeur absolue mais de signe opposé.
- c. Les monosaccharides de la série D sont dextrogyres.
- d. Le Glc et le fructose sont deux stéréoisomères.
- e. La représentation de Fisher suivante correspond à un D-aldohexose.



4) Concernant les différentes isomérisations des monosaccharides :

- a. Un aldose et le cétoose lui correspondant sont des isomères de constitution.

- b. Des énantiomères diffèrent par la conformation de tous leurs C*.
- c. Des épimères diffèrent par la conformation d'un seul de leurs C*.
- d. La cyclisation d'un monosaccharide donne naissance à un C* supplémentaire.
- e. Le D-Glc et le D-Gal sont des anomères.

5) A propos de la cyclisation des monosaccharides en solution :

- a. La cyclisation d'un aldose sous forme pyranique donne naissance à un hémiacétal.
- b. Les cétooses se cyclisent essentiellement sous forme furanique.
- c. Le cycle du D-glucopyranose est un cycle à 6 atomes de C.
- d. Elle nécessite l'intervention d'enzymes.
- e. Dans l' α -D-galactopyranose, le OH porté par le C₁ est à gauche en représentation de Fisher et en haut en représentation de Haworth.

6) Concernant les formes cycliques des monosaccharides :

- a. La cyclisation du fructose sous forme furanique s'effectue entre C₁ et C₅.
- b. La cyclisation du Glc sous forme pyranique s'effectue entre C₁ et C₅.
- c. Les formes cycliques des monosaccharides sont planes.
- d. Les aldoses ne peuvent pas se cycliser sous forme furanique.
- e. La forme bateau est plus stable que la forme chaise.

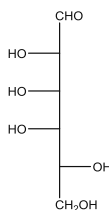
7) Concernant une solution de L-aldohexose :

- a. Elle dévie la lumière polarisée vers la gauche.
- b. L'aldohexose est majoritairement sous forme cyclisée.
- c. La forme pyranique est majoritaire par rapport à la forme furanique.
- d. L'anomère α et l'anomère β sont tous deux présents dans la solution.
- e. Si on représente la forme α -pyranique de cet aldohexose en représentation de Haworth, le OH anomérique est dirigé vers le haut.

8) Concernant le phénomène de mutarotation :

- a. Il correspond à l'isomérisation aldose/cétoose en solution alcaline.
- b. Il aboutit à l'inversion du pouvoir rotatoire.
- c. Il peut transformer le Gal en mannose car ce sont deux aldohexoses épimères.
- d. Les deux espèces moléculaires majoritaires qu'ils génèrent peuvent se transformer l'une en l'autre en passant par la forme linéaire du monosaccharide.
- e. Seuls les aldoses peuvent subir la mutarotation.

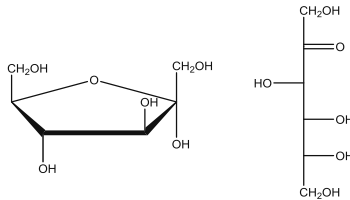
9) Concernant le monosaccharide suivant représenté en représentation de Fisher :



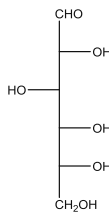
- a. Il s'agit d'un pentose.
- b. Il s'agit d'un aldose.
- c. Il appartient à la série L.
- d. Il possède 5 C* asymétriques dans sa forme linéaire.
- e. En solution, la forme cyclisée prépondérante est la forme pyranique.

10) Concernant le D-Glc :

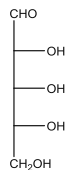
- C'est le monosaccharide le plus abondant sous forme monosaccharidique chez l'Homme.
- Il représente le carburant énergétique majeur des cellules.
- C'est un isomère du ribose.
- Il possède 4 C*.
- C'est un épimère du lactose.

11) Concernant les deux structures suivantes :

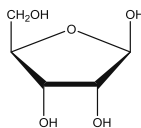
- Elles représentent la même molécule.
- La structure linéaire est un cétose.
- La structure cyclique est le D-ribose.
- La structure cyclique est un anomère β .
- La structure linéaire est présente en grande quantité dans le lait.

12) Concernant le monosaccharide suivant :

- Il s'agit d'un cétohexose.
- Il s'agit du D-Gal.
- Sa réduction en C₁ donne naissance au sorbitol.
- Son oxydation en C₁ donne naissance à l'acide glucuronique.
- Il s'agit d'un ose capable de réduire la liqueur de Fehling.

13) Concernant le monosaccharide suivant :

- Il appartient à la série L.
- Cyclisé sous forme furanique, il entre dans la composition de l'ADN.
- Son C₅ peut être estérifié par de l'acide phosphorique.
- Sa forme tautomère est le ribulose.
- La structure suivante représente l'anomère α de sa forme cyclisée furanique.

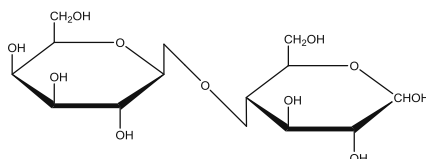


14) Concernant les disaccharides :

- Ils peuvent être absorbés par la barrière intestinale et passer dans le sang.
- Les disaccharides les plus communs dans la nature associent deux hexoses.
- Ils peuvent être composés de deux monosaccharides reliés par leurs C anomériques.
- Ils peuvent être composés de deux monosaccharides reliés en β -1,4.
- Le saccharose est un dimère de D-Glc.

15) Concernant les disaccharides :

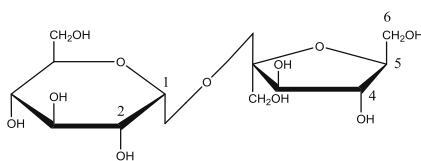
- Leur formation implique le départ d'une molécule d'eau.
- La liaison reliant les monosaccharides est appelée liaison glycosidique.
- Le disaccharide suivant présente un pouvoir réducteur.



- C'est du β -D-galactopyranosyl 1,4 D-glucopyranose.
- Il peut être hydrolysé par une α -galactosidase.

16) Concernant les disaccharides :

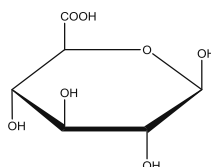
- Ils sont hydrolysés en monosaccharides dans la lumière intestinale sous l'action de disaccharidases.
- Le maltose et l'isomaltose diffèrent par la nature de leurs monosaccharides constitutifs.
- Le lactose contient du fructose.
- Le saccharose, dont la structure est figurée ci-dessous, peut être hydrolysé par une α -glucosidase ou une β -fructosidase.

Saccharose = α -D-glucopyranosyl 1,2 β -D-fructofuranose

- Le saccharose est un disaccharide réducteur.

17) Concernant la liaison glycosidique :

- C'est une liaison faible.
- Elle fait forcément intervenir le OH anomérique d'un ose.
- On ne la retrouve que dans les disaccharides.
- Elle peut être scindée en milieu acide.
- Les enzymes capables de la scinder sont stéréospécifiques.

18) Concernant la molécule suivante :

- Il s'agit d'un acide -onique.
- Il s'agit d'un dérivé du β -D-Gal.
- Il peut être obtenu par oxydation douce du C₁ de l'hexose grâce à la liqueur de Fehling.