

Chapitre 1: Les glucides

[www.facebook.com/ DomaineSNV/](http://www.facebook.com/DomaineSNV/)

1.1 Définition

Page facebook ; Domaine SNV : Biologie, Agronomie, Science Alimentaire, Ecologie

- 1. Ce sont des molécules organiques dont les carbones sont porteurs de**
 - fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
 - d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
 - parfois d'une fonction acide ou aminée.
- 2. Au total, il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un carbone est porteur soit d'un aldéhyde soit d'une cétone, tous les autres étant porteurs de fonctions alcools.**

1.2 Importance en Biologie

1. Rôle énergétique:

- 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides.
- Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles, le glycogène.



2. Rôle structural:

Les glucides interviennent comme :

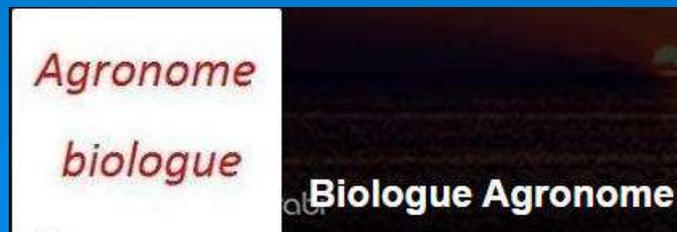
- Éléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Éléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon).
- Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...
- Ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la Terre est glucidique.

3. Rôle économique

- Cellulose : milliards de tonnes / an
- Amidon, saccharose : millions de tonnes / an.

4. La place du glucose

- Principal carburant des tissus
- Seul carburant du fœtus
- Rôle fondamental car tous les glucides alimentaires sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie.
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.



1.3 Classification des glucides

On distingue les oses et les osides

1.3.1 Les critères de classification des oses

Ces critères font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose et à la nature du carboxyle.

- Le nombre d'atomes de carbone : 3C (triose) ; 6C (hexose)
- La nature du carbonyle : Aldéhyde Aldose ; Cétone Cétose
- La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose :
 - * Aldopentose, Aldohehexose, ...
 - * Cétopentose, Cétohexose, ...

1.3.2 Les osides

1. Définition

- Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses sont identiques ou différents.
- On en distingue 2 grands groupes : Holosides et Hétérosides.

2. Holosides

- Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques.
- Selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra ... holosides.
- Oligosides : jusqu'à quelques dizaines d'oses.
- Polysides : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon).

3. Hétérosides

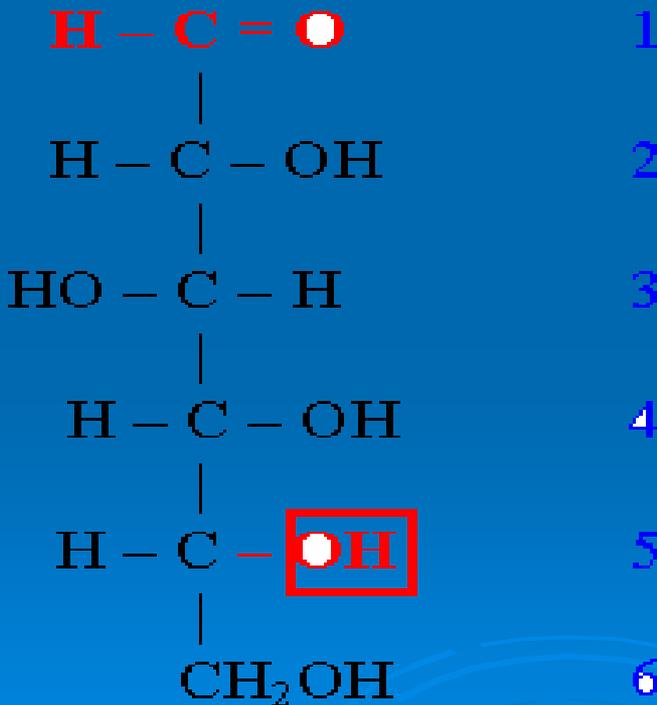
- Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non sucrée).
- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases.

1.4 - Les oses

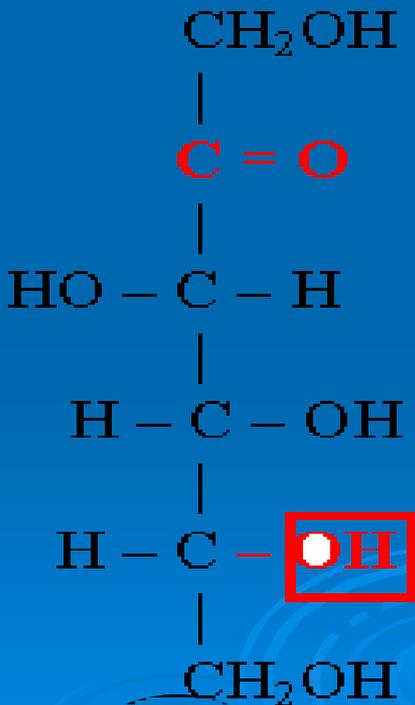
1.4.1 Structure linéaire des oses

1.4.1.1 Nomenclature

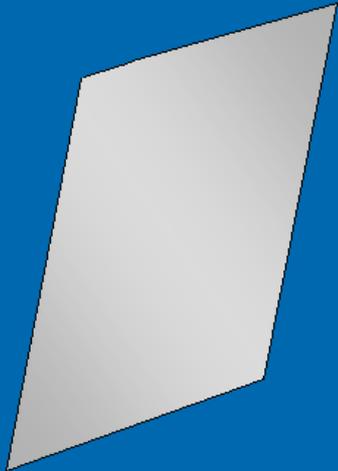
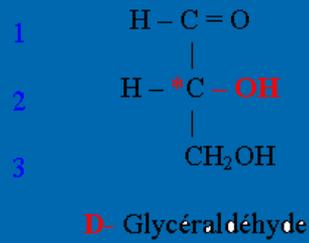
D Aldohexose



D Cétohexose

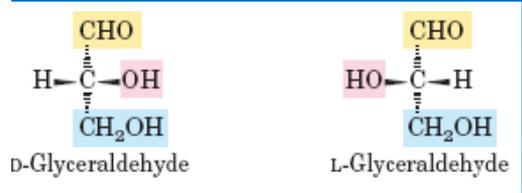
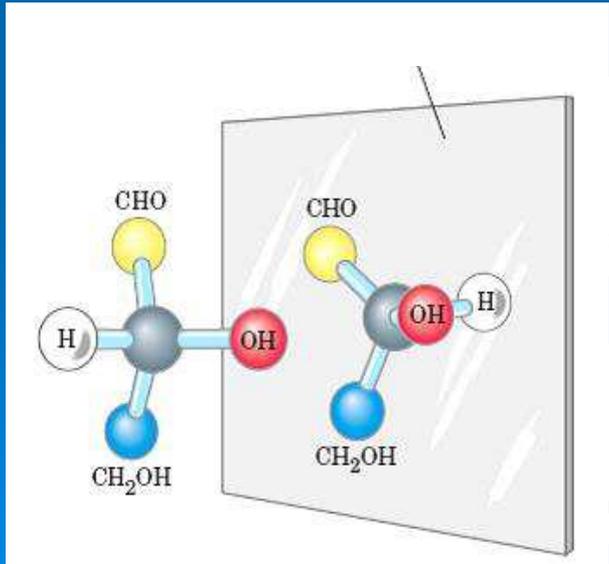


1.4.1.2 Structure du Glycéraldéhyde



Miroir

Un *C en C2



1.4.1.3 Rappels sur le Carbone asymétrique

1. Il est porteur de 4 radicaux différents (exemple : C2 du glycéraldéhyde)
2. Isomères optiques ou énantiomères
 - Isomère dextrogyre (+)
 - Isomère lévogyre (-)
 - Mélange équimoléculaire des 2 isomères : Racémique (DL) inactif sur la lumière polarisée.
3. Une molécule chirale est une molécule optiquement active :
 - Elle renferme au moins 1 C asymétrique
 - Elle n'a pas de plan de symétrie.
4. Configuration stéréochimique et pouvoir rotatoire d'un ose :
En dehors du glycéraldéhyde, il n'y a aucune relation entre configuration stéréochimique de l'ose et son pouvoir rotatoire.

1.4.2 Filiation chimique des oses selon Fischer

1. Formation à partir du D-Glycéraldéhyde (par addition de C successifs)



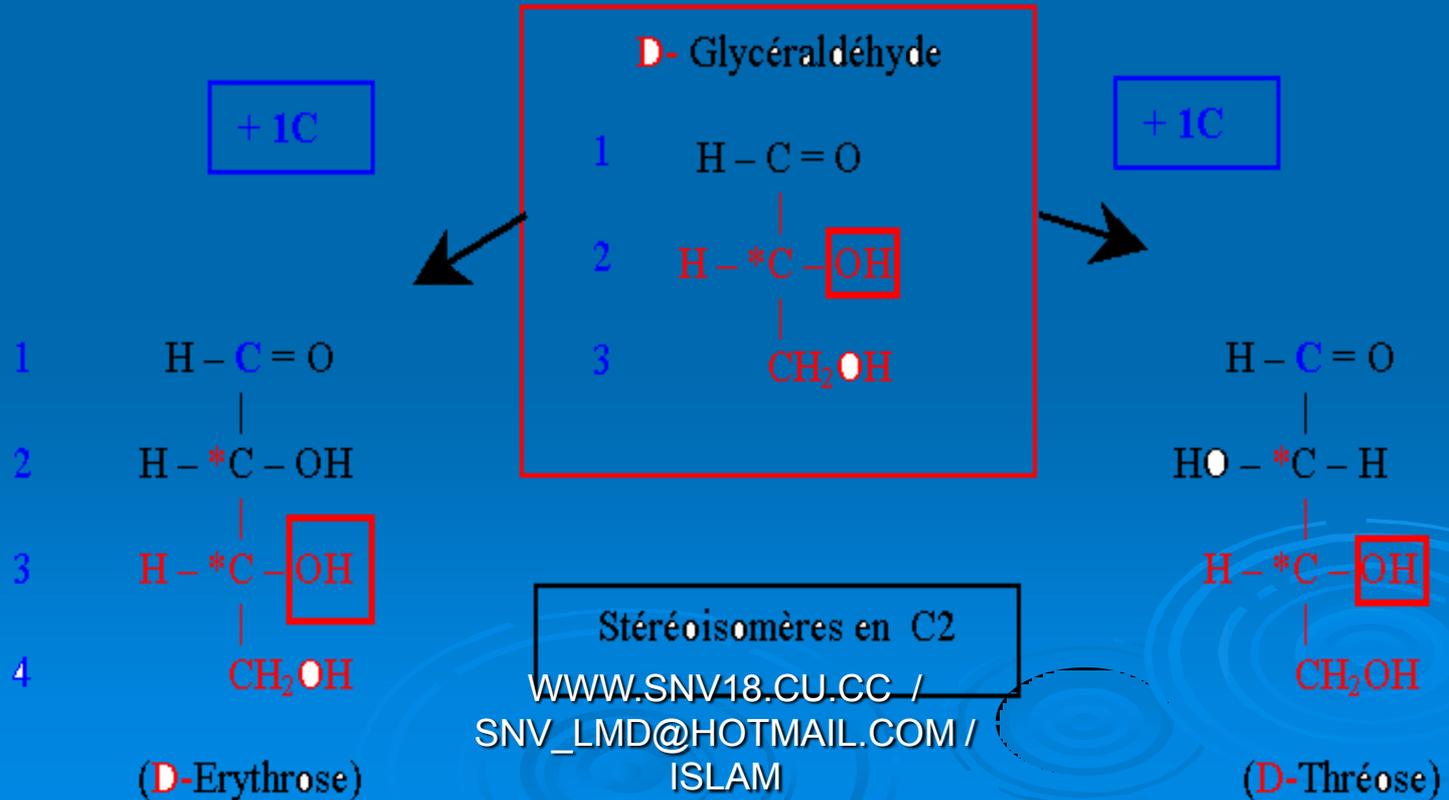
2. Un Triose Deux Tétroses

1.4.2 Filiation chimique des oses selon Fischer

1. Formation à partir du D-Glycéraldéhyde (par addition de C successifs)



2. Un Triose \longrightarrow Deux Tétroses



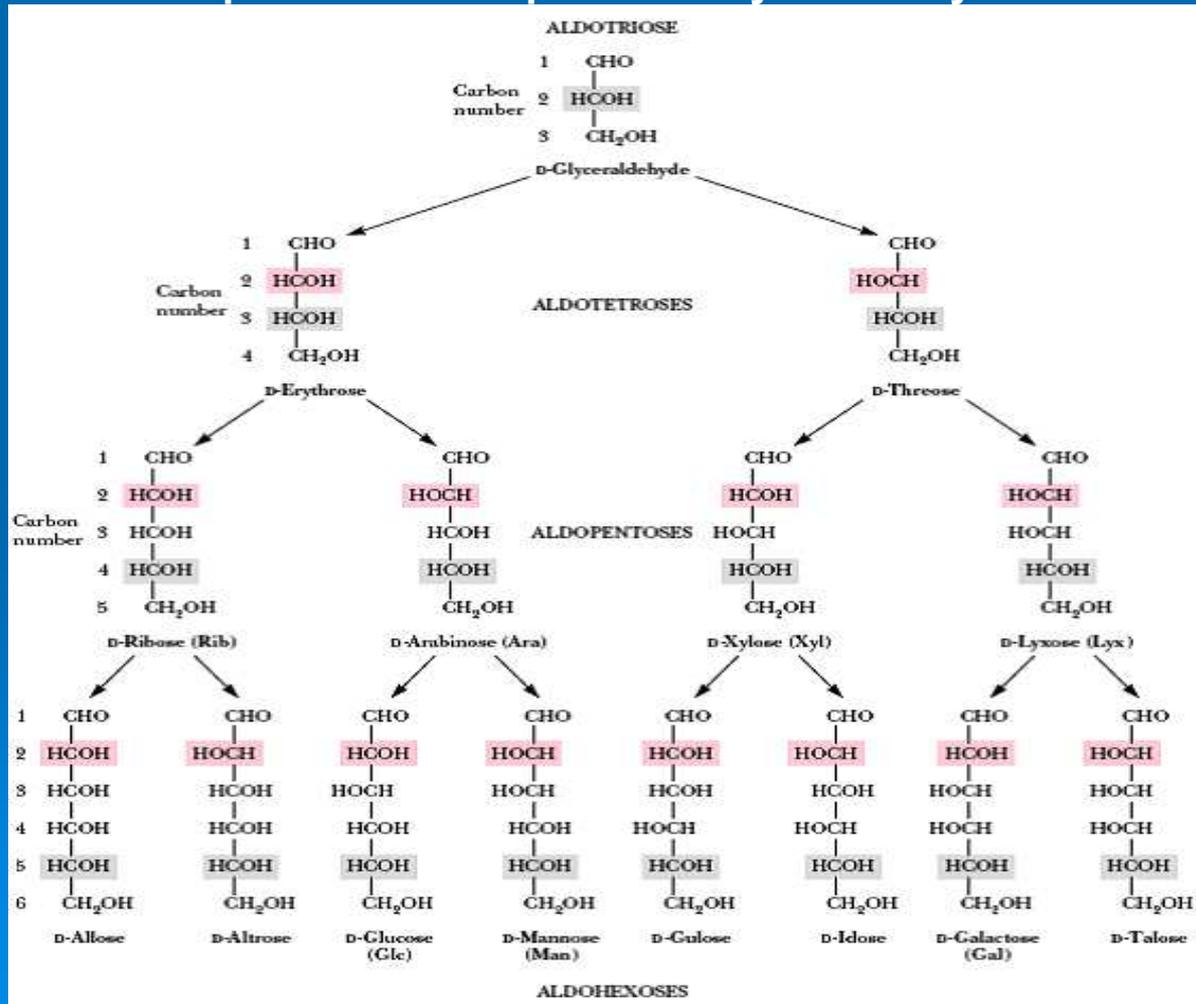
1.4.3 Série D et L des oses

Aldoses de la série D :

- Ils sont rattachés au D-Glycéraldéhyde : la configuration spatiale de l'hydroxyle porté par le C subterminal de l'ose (ou Carbone n-1) est identique à celle du D-Glycéraldéhyde.
- La plus grande majorité des oses naturels sont de la série D.

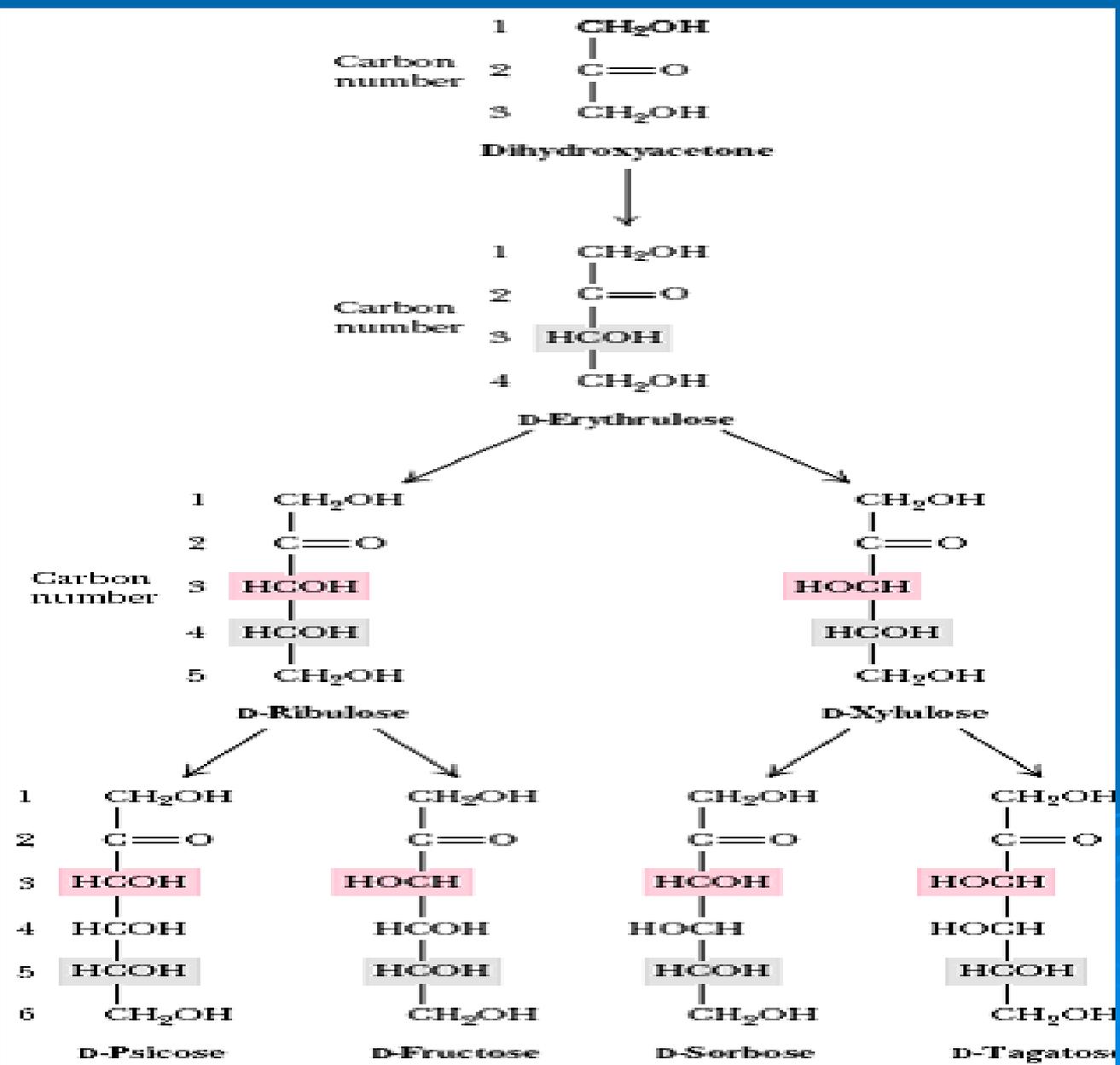
Aldoses de la série L :

Ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde



Cétoses de la série D: - Ils sont rattachés au céto triose, **D-Dihydroxyacétone**.

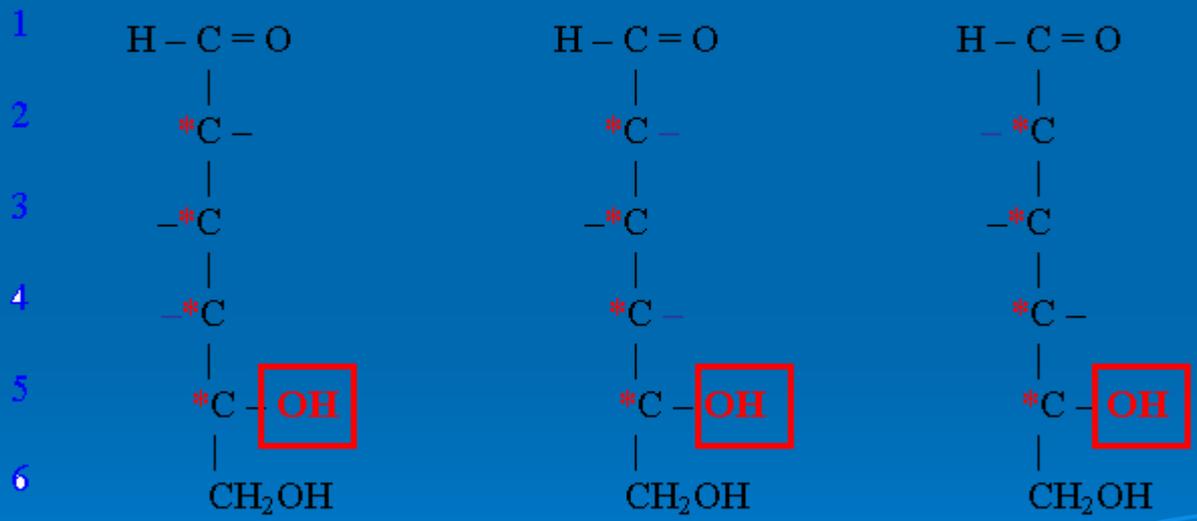
Cétoses de la série L: - Ils dérivent chimiquement de La **L-Dihydroxyacétone**



Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères (1 triose 2 tétroses 4 pentoses 8 hexoses).

1.4.4 Principaux oses naturels selon Fischer

Aldohexoses (Série D)



D Gal

D Glc

D Man

Epimères:

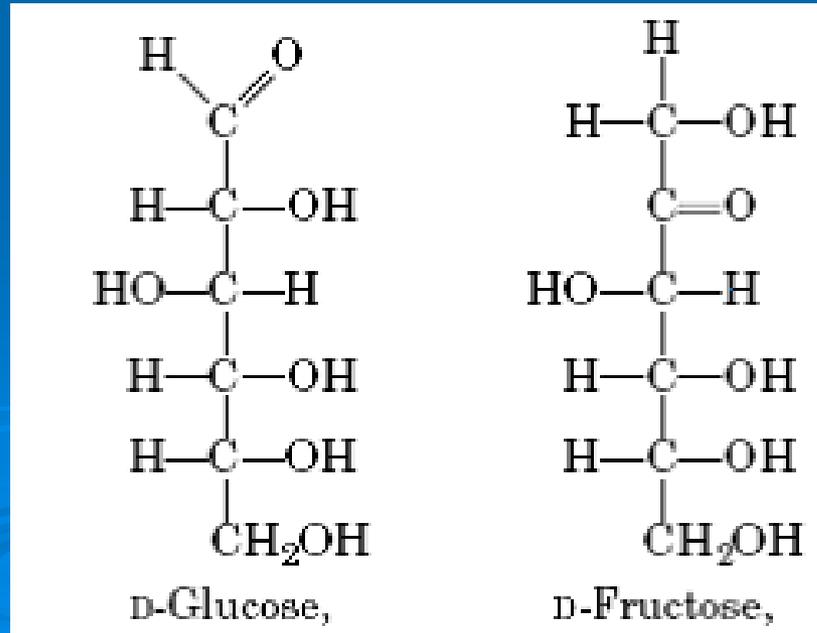
- L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase).
- Le Galactose est épimère en 4 du Glucose. L'absence d'épimérase empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la galactosémie congénitale du nouveau-né.
- Le Mannose est épimère en C2 du Glucose (c'est un épimère chimique = épimère vrai).

Inotiomères:

On appelle deux oses énantiomères quand l'un est l'image de l'autre dans le miroir Ex: **Le D-glycéraldéhyde et le L-glycéraldéhyde**

Isomères de fonction:

Ce sont des oses qui ne diffèrent qu'avec une fonction chimique
Ex: Glucose et fructose.



3 - Ces objections permettent de montrer qu'en solution les oses existent non pas sous forme linéaire mais sous forme cyclique.

Notion de pouvoir rotatoire

En solution, les formes énantiomères d'une molécule portant un carbone asymétrique présentent des propriétés optiques différentes. Elles sont douées d'une activité optique : chacune d'entre elles dévie de manière spécifique le plan de polarisation d'une onde monochromatique polarisée. Le plan de polarisation est dévié d'un angle égal en valeur absolue mais de sens inverse. Cette propriété est caractérisée par le **pouvoir rotatoire spécifique** :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / CL$$

; L: trajet optique, C: concentration de la suds. en g/ml,
 α : rotation observée, $t=20^{\circ}$ C; $\lambda= 570$ nm Raie de Na

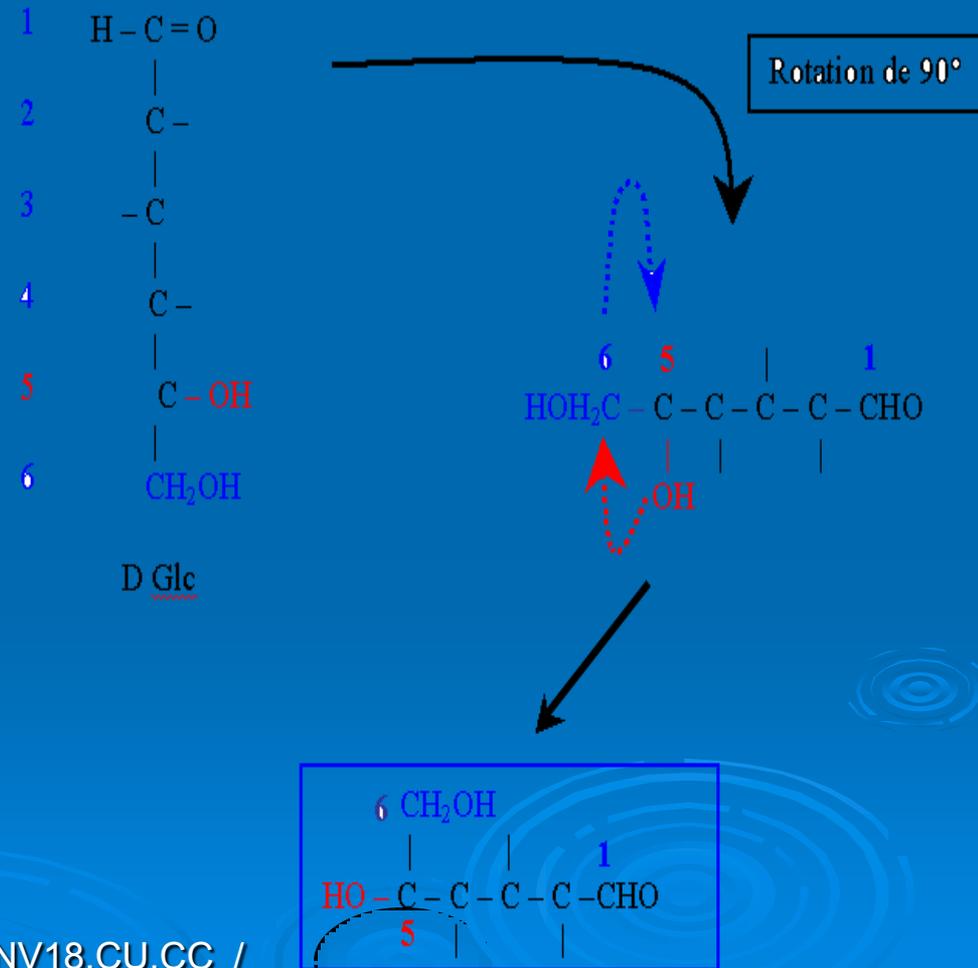
- L'un des énantiomères du glycéraldéhyde à la concentration de 1g/ml dévie vers la droite le plan de polarisation d'un faisceau monochromatique ($\lambda = 570\text{nm}$) de 14° pour un chemin optique de 10 dm à une température de 20°C . Cet énantiomère est une substance **dextrogyre**, il est noté (+).
- L'autre énantiomère est dit **lévogyre** (-). Ces deux énantiomères sont aussi appelés **isomères optiques**. Un mélange équimolaire de deux énantiomères est optiquement inactif : il est noté **racémique**.

1.4.6 Structure cyclique des oses : structure de Haworth

Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un OH alcoolique = liaison hémiacétalique = pont oxydique.

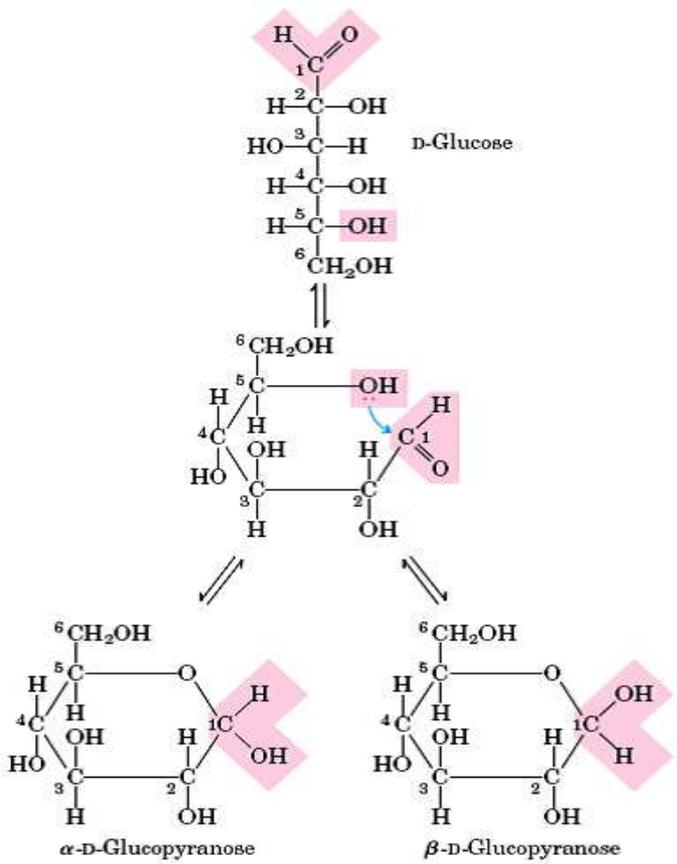
La structure est **convexe** vers l'observateur. Par cette convexité les **C1 et C6 sont proches** dans l'espace. La rotation des valences **autour du C5** permet de mettre sur un même plan les atomes participant à la cyclisation, **chez les aldoses**, soit : le **C1, le C5 et l'Oxygène du C5**. Le cycle à 6 sommets qui en résulte est appelé **pyranique** car il est issu du pyrane.

Chez les cétooses, le **C2, le C5 et l'oxygène du C5**. Le cycle résultant ayant 5 sommets est appelé **furanique** car il est issu du furane



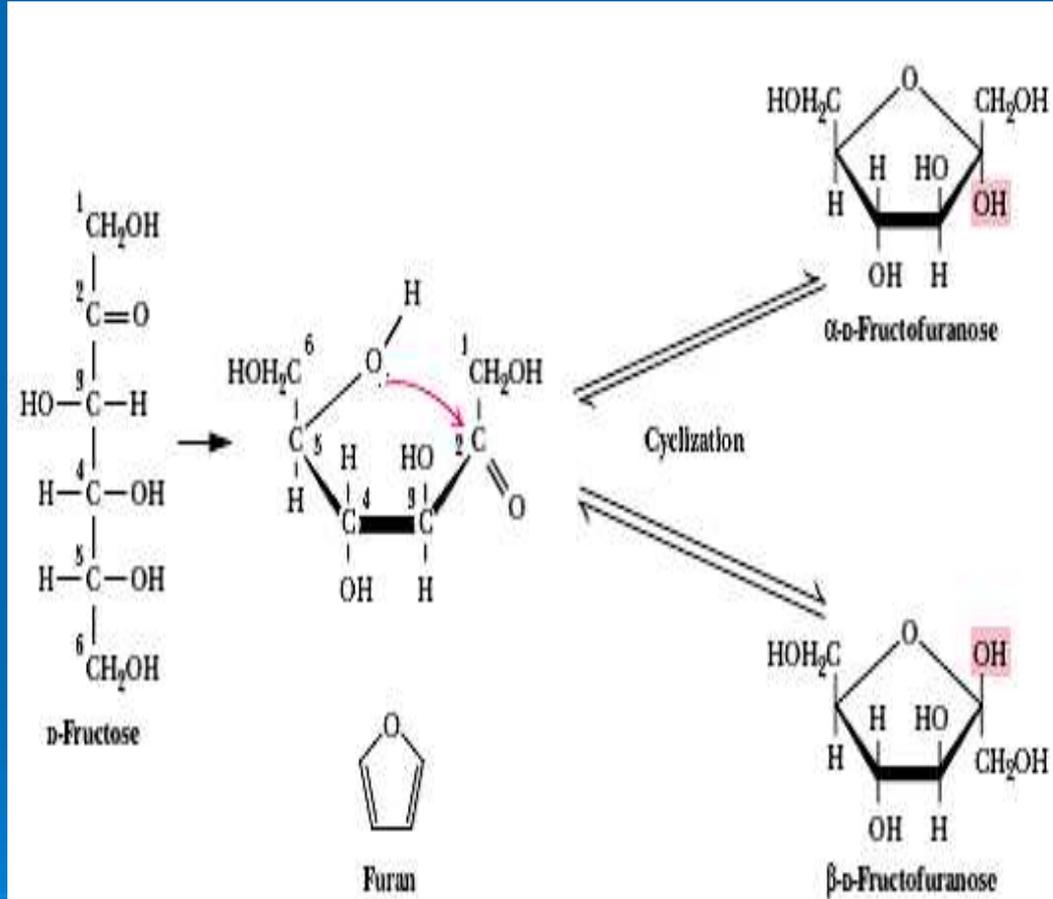
Cyclisation pyranique(hémi-acétalisation)

Cas du D-glucopyranose



Cyclisation furanique

Cas du D_fructofuranose



Dans les deux cas on a eu α et β anomère cela est du de l'apparition d'un autre centre asymétrique suite   la cyclisation.

WWW.SNV18.CU.CG/5/
SNV_LMD@HOTMAIL.COM /

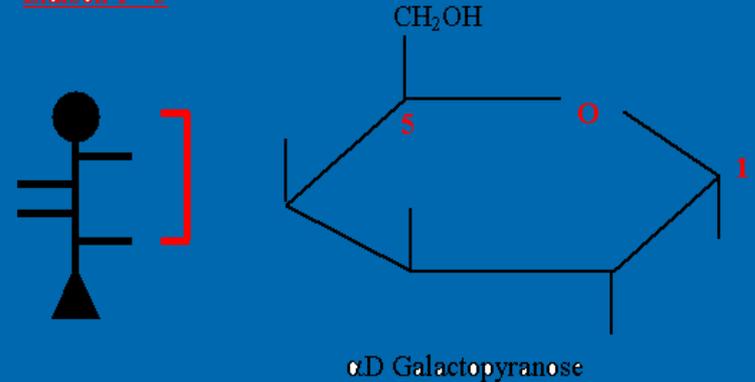
Exemples de structures cycliques osidiques:

Le D-Galactopyranose

Il intervient dans la composition de :

- Lactose = D Gal + D Glc
- Cérébrogalactosides du cerveau
- Certains glycolipides et glycoprotéines
- Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.

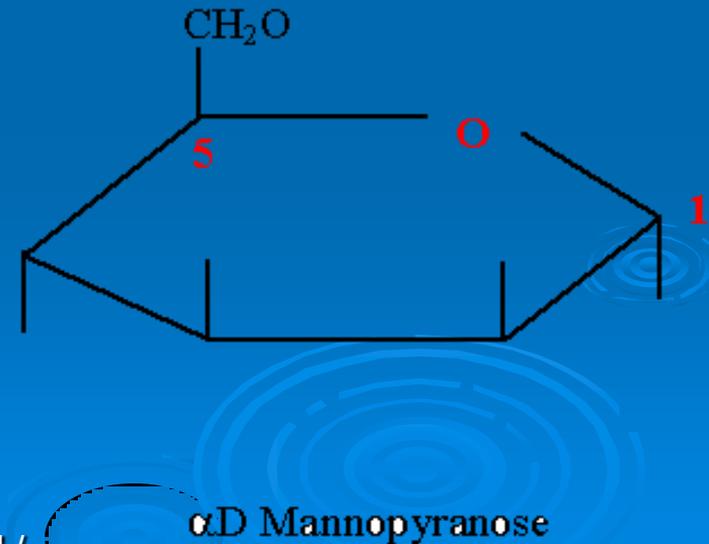
Liaison 1 - 5



Liaison 1 - 5

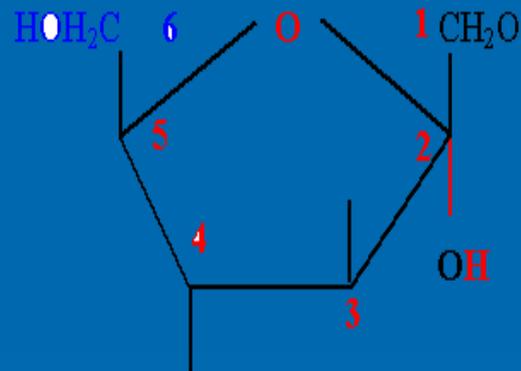
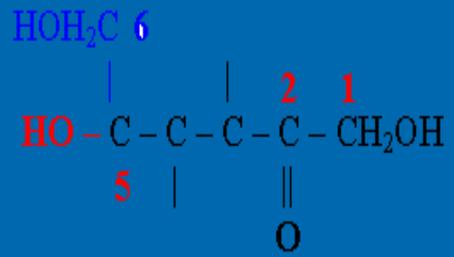
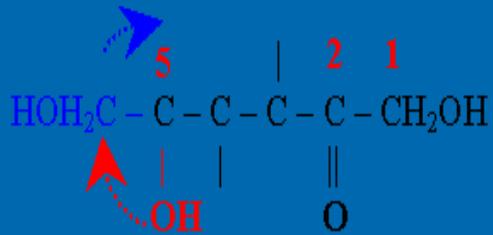
D-Mannopyranose

- Il est présent surtout dans les végétaux.
- C'est un constituant des glycoprotéines chez l'homme.
- Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.



D-Fructofuranose

- On le trouve surtout dans les fruits d'où son nom.
 - Son pouvoir rotatoire est lévogyre d'où son nom de Lévulose.
 - Il est présent dans le liquide spermatique chez l'homme où il participe au mouvement des spermatozoïdes.
 - Il est présent sous forme furanique dans le saccharose.
- La cyclisation se fait entre le C2 (cétone) - et le C5.
- Dans le Désoxyribose le OH en 2 est remplacé par H (ADN).



αD Fructofuranose

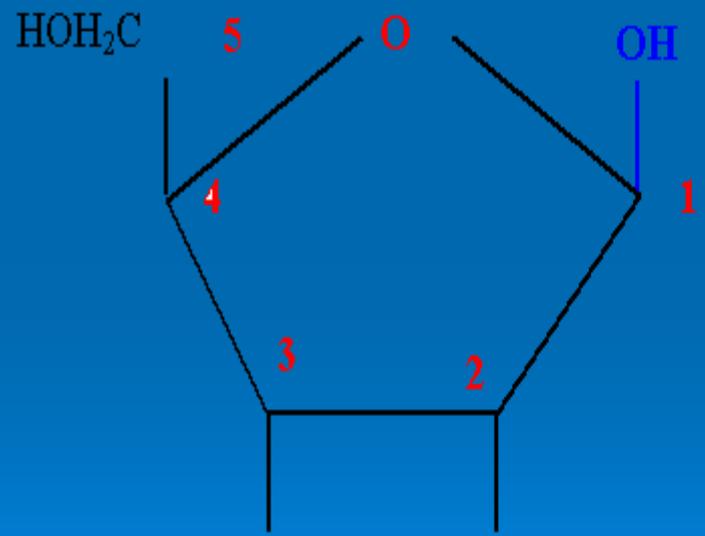
Position des substituants sur le C2 :

- 1 - On place d'abord le OH hémiacétalique qui donne la configuration α ou β
- 2 - Le CH₂OH en 1 prend la position vacante

D Ribofuranose

- La forme furanique est la forme habituelle des pentoses combinés dans les acides nucléiques (ARN).
- Le βD Ribofuranose est lié aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides).
- Il intervient dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP

La forme biologique est la forme furanique (1 - 4)

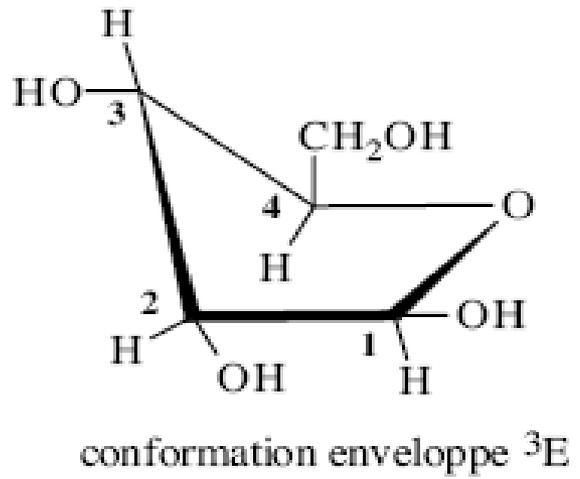
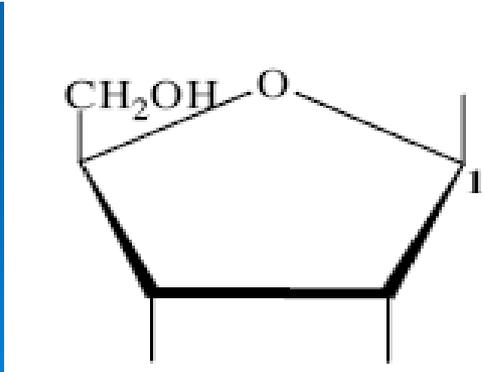
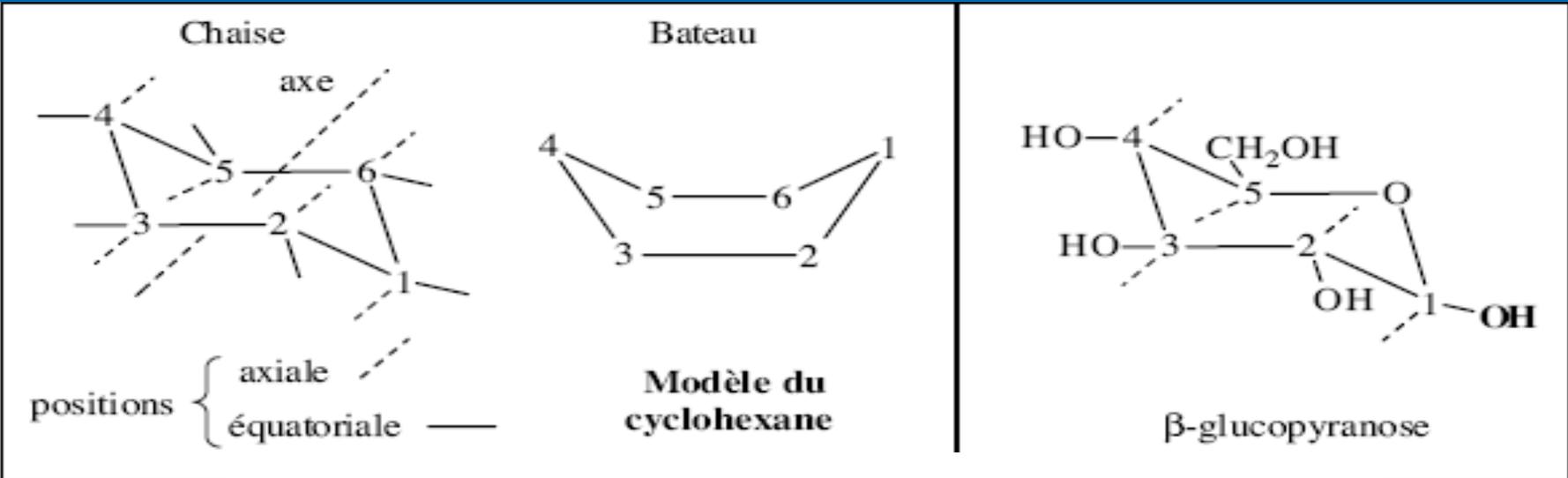


β D- Ribofuranose

→ Nucléosides, Nucléotides

Conformation des structures cycliques

La conformation des hétérocycles à 6 ou 5 atomes ne sont pas planaires. Les formes tridimensionnelles d'un cycle hexagonal non planes sont interchangeable sans rupture de liaison covalente par de simples rotations des liaisons.



1.5. Propriétés des oses simples :

1). Phénomène de mutarotation

Ce phénomène correspond à la variation du pouvoir rotatoire observée lors de la préparation d'une solution aqueuse à partir d'un hexose. Cette variation se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre les différentes formes cycliques obtenues à partir de l'hexose sous forme linéaire. En effet, tant que l'équilibre n'est pas atteint, la configuration du carbone anomérique n'est pas stable, ce qui se répercute sur le pouvoir rotatoire de la solution. Pour le glucose, le phénomène dure environ 24h, l'équilibre atteint fait apparaître la répartition suivante :

α D glucopyranose : 33 %

β D glucopyranose : 66 %

α D glucofuranose : <1%

β Dglucofuranose : < 1%

2). Activité optique

Comme cela a été expliqué précédemment, les lettres D et L représentent l'appartenance d'un ose à une série et non le caractère dextrogyre ou lévogyre du composé. Le pouvoir rotatoire peut être représenté avec le signe (+) pour un composé dextrogyre et le (-) pour un composé lévogyre.

Exemples: D (+) glucose; D (-) fructose

3). Réactions d'épimérisation et d'interconversion

a- CARACTÈRE ÉPIMÈRE DES OSES:

Définition:

Deux composés sont épimères lorsqu'ils contiennent plusieurs carbones asymétriques et que leurs formules diffèrent uniquement par la configuration d'un seul de ces carbones asymétriques.

[Deux oses sont **épimères** lorsque leurs formules ne diffèrent que par l'orientation de l'hydroxyle d'un seul carbone asymétrique]

Epimères en C2: D-ribose D-arabinose D-glucose D-mannose

Epimères en C4: D-glucose D-galactose

La transformation d'un ose en un épimère est une réaction possible par voie enzymatique. **Exemple** : La transformation du galactose en glucose. L'absence d'une telle activité enzymatique chez le nourrisson s'appelle la galactosémie congénitale. Dans ce cas le nourrisson ne peut pas utiliser le galactose fourni par le lait maternel, faute de sa transformation en glucose seul substrat énergétique.

WWW.SNV18.CU.CC /
SNV_LMD@HOTMAIL.COM /
ISLAM

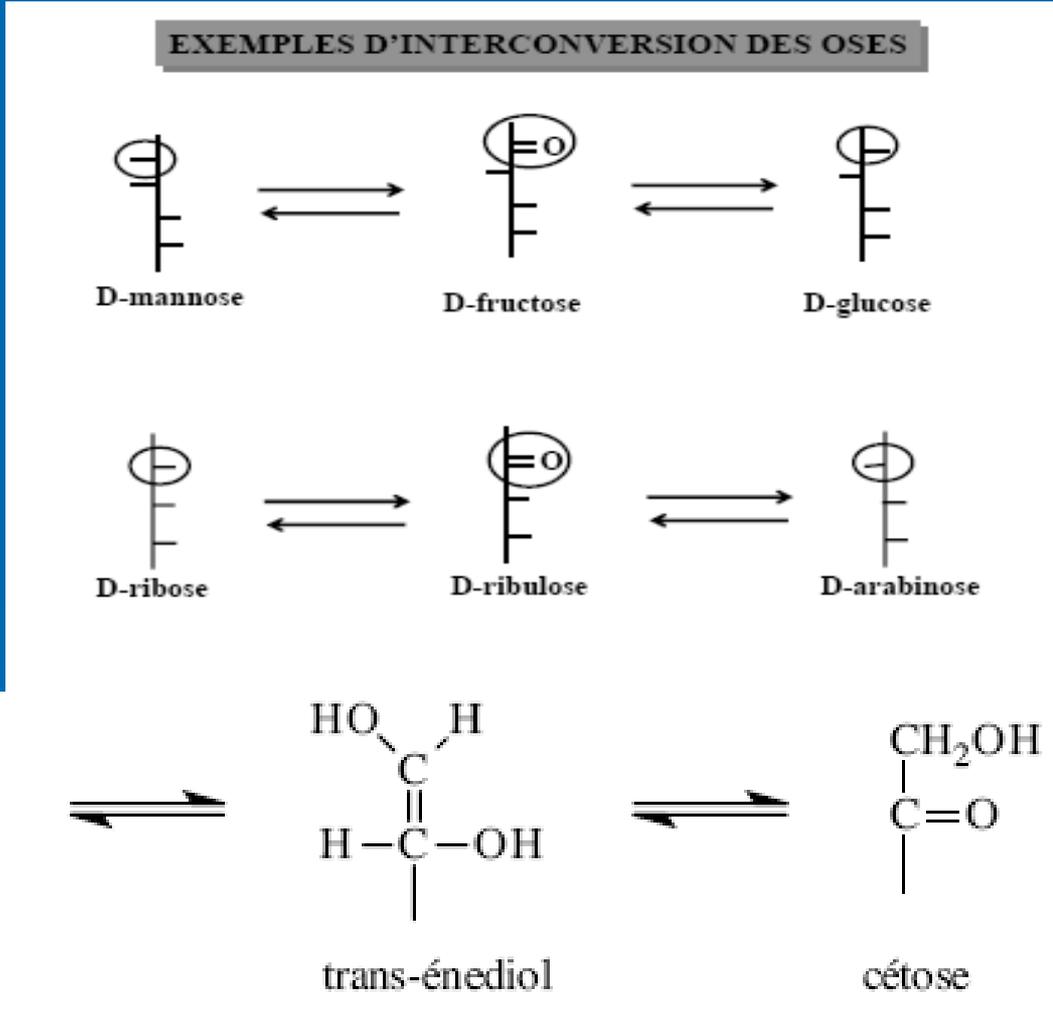
b- L'INTERCONVERSION DES OSES

Il s'agit d'une réaction équilibrée entre un aldose et un cétose, provoquée par le phénomène de **Tautomérisation** des cétones par l'intermédiaire d'un trans-énediol en milieu basique provoquant une transformation partielle de ces sucres

- d'un aldose Cn en cétose Cn correspondant ou
- d'un cétose Cn en ces deux aldoses Cn correspondants.

Cette réaction est possible par voie enzymatique. Elle est très fréquente dans différentes voies métaboliques glucidiques.

L'énediol n'est plus asymétrique au niveau du C2, alors il permet une épimérisation en donnant 2 épimères.

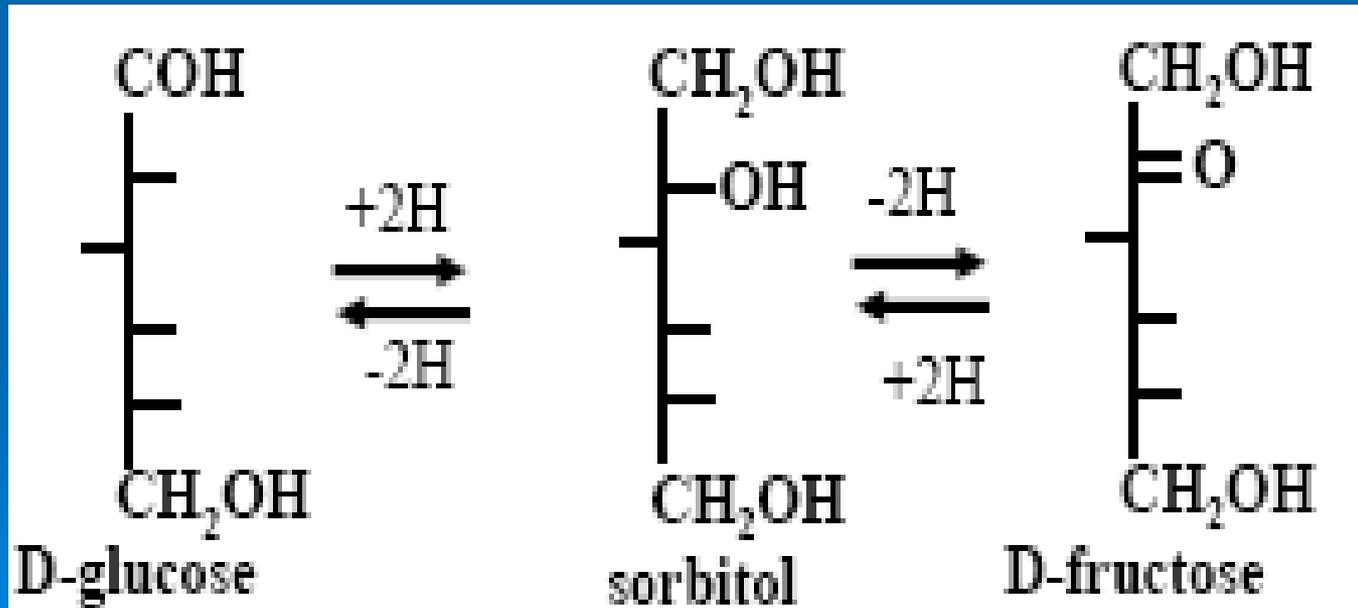


4). Réductions

a – Réduction du groupement carbonyle

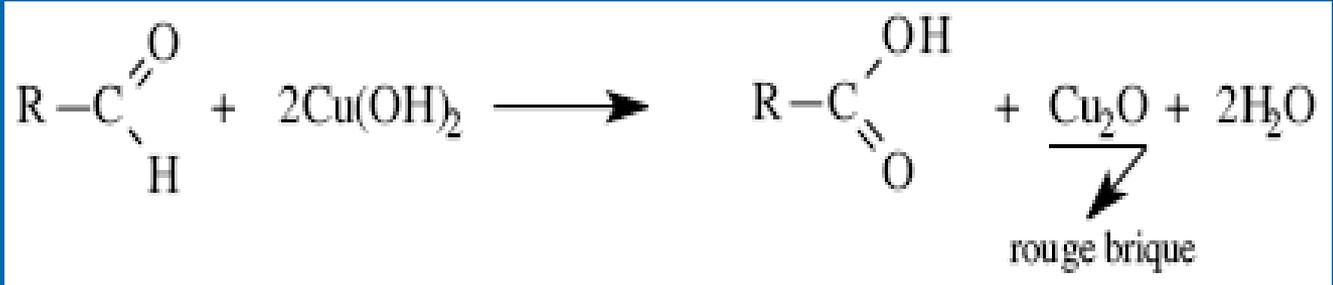
- Le groupement carbonyle des aldoses et des cétooses peut être réduit par ex: borohydrures alcalins (NaBH_4), pour donner des composés dont les seuls groupements chimiques sont des groupements hydroxyles. Cette réaction est possible par voie enzymatique sous l'action de déshydrogénases. Les molécules obtenues constituent la famille des glycitols ou alditols à partir de 4C.

Exemple : Obtention du sorbitol à partir du D- glucose ou du D- Fructose

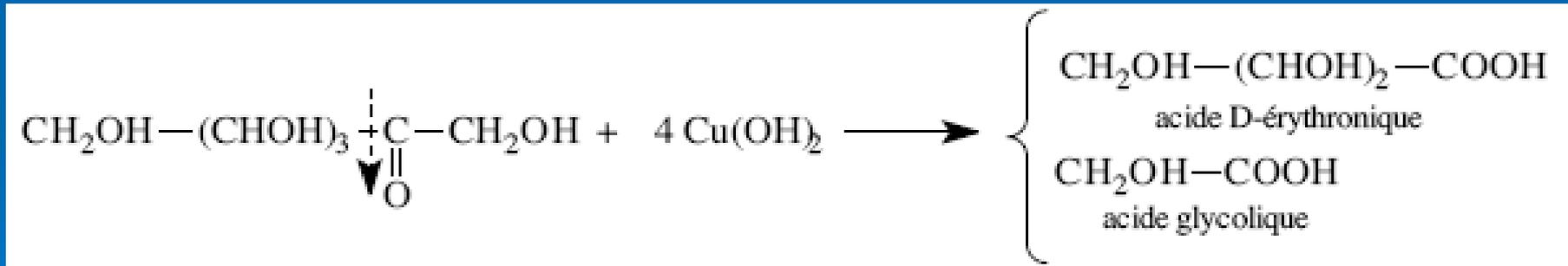


- Le pouvoir réducteur des composés osidiques est porté par la fonction aldéhyde. Pour que le pouvoir réducteur soit effectif en milieu aqueux, le groupement hydroxyle hémi-acétal doit être libre. Le pouvoir réducteur est mis en évidence par la liqueur de Fehling.

Aldose:

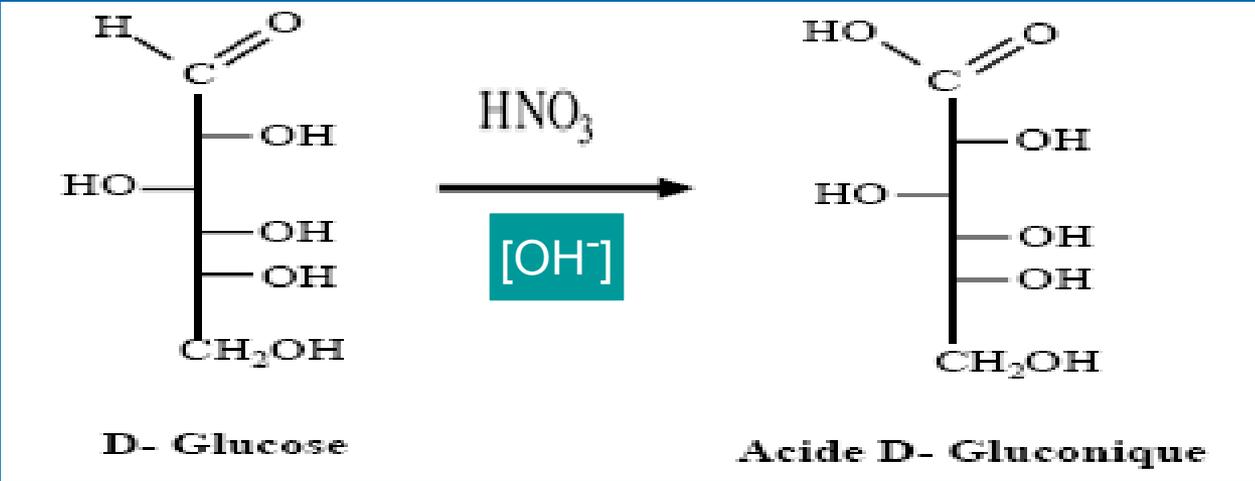


Cétose:

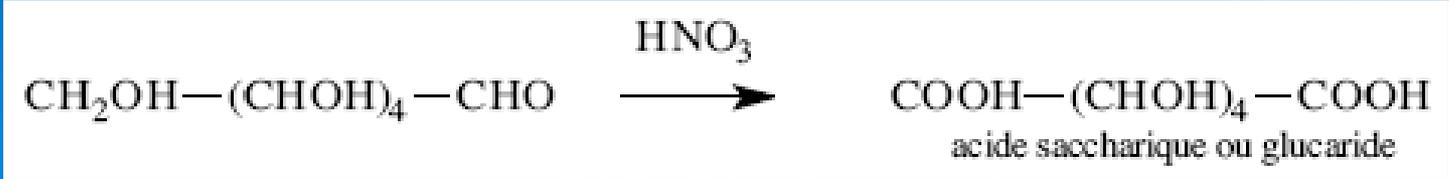


5). Oxydations

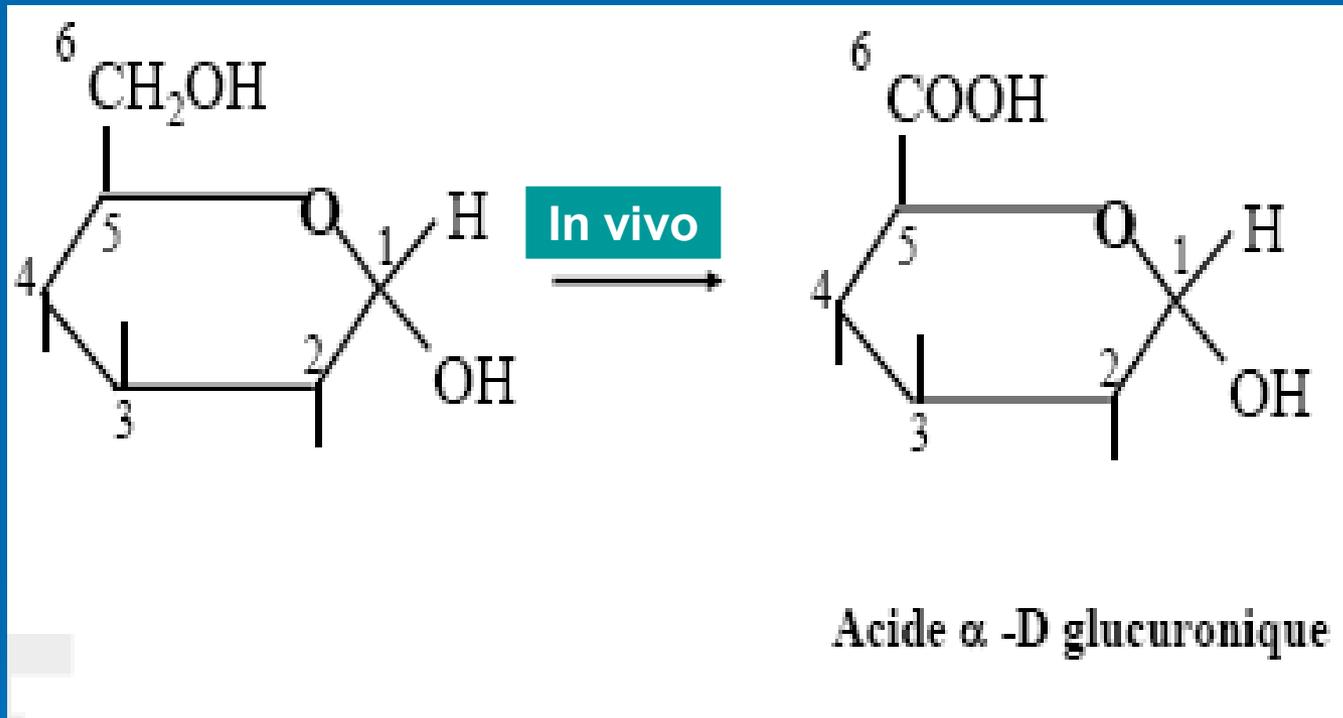
a- Oxydation du groupement carbonyle: L'oxydation par l'ac. Nitrique ou par l'iode en milieu basique, du groupement carbonyle en groupement carboxyle donne les acides aldoniques. Les cétooses ne sont pas oxydables dans ces conditions.



b- Oxydation forte de l'aldéhyde et du Cn par l'ac nitrique, nous donne un ac. Glucarique ou ac. Mucique.



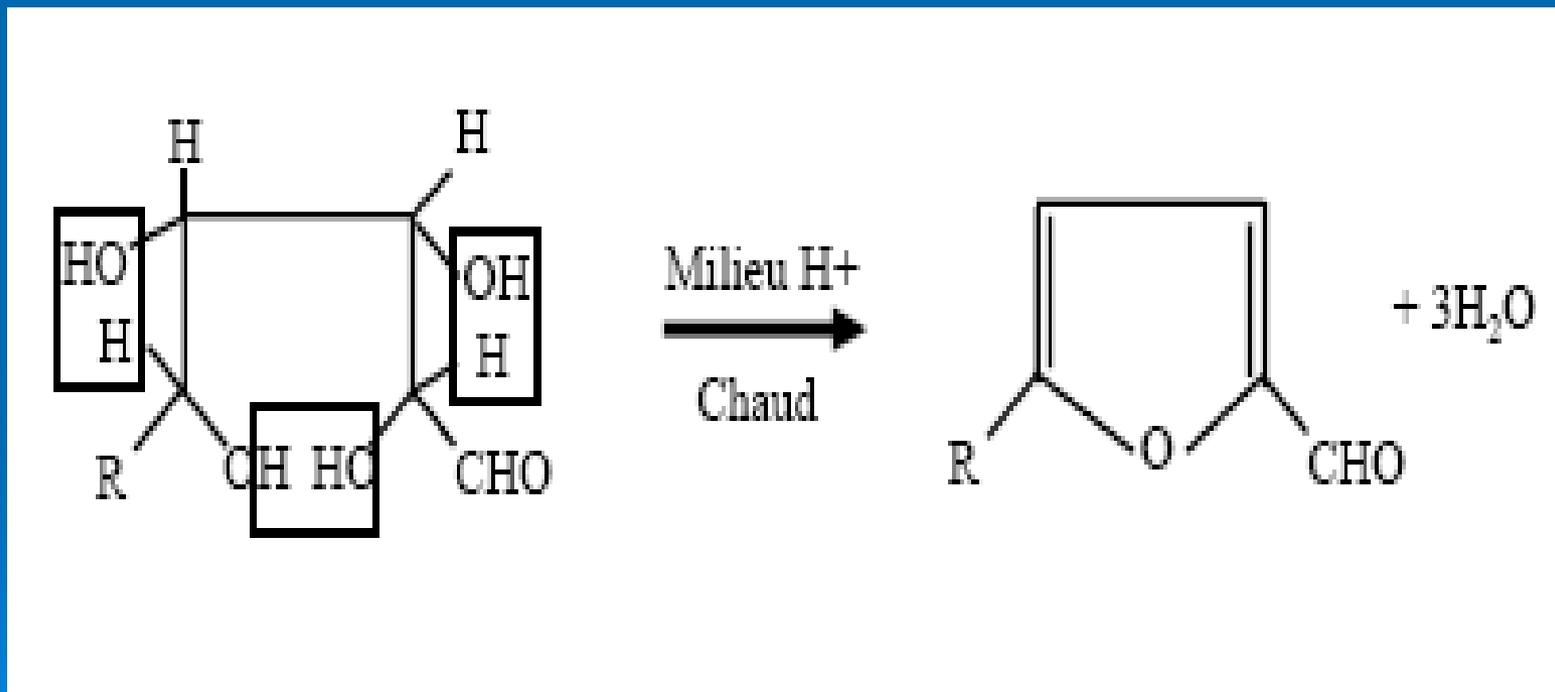
b- Oxydation du carbone C_n: Un aldose constitué de n éléments de carbone peut être oxydé sélectivement dans la cellule au niveau du carbone n. Ce carbone prend alors la forme d'un groupement carboxyle. Les molécules obtenues sont des acides uroniques.



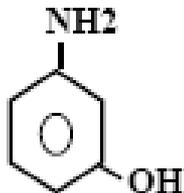
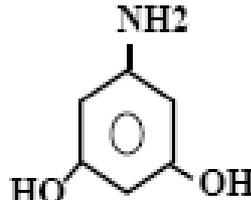
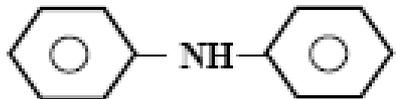
L'acide glucuronique intervient dans les métabolismes de détoxification.

6). Déshydratation à chaud en milieu acide

- A partir d'oses simples, cette réaction donne avec l'**ac. sulfurique** par ex. des composés de type furfural.
- Certains composés de type furfural peuvent se complexer avec des composés phénoliques et font alors apparaître une **coloration spécifique** en relation avec l'ose de départ.
- Il est donc possible de doser certains composés osidiques simples en utilisant des réactions de ce type.



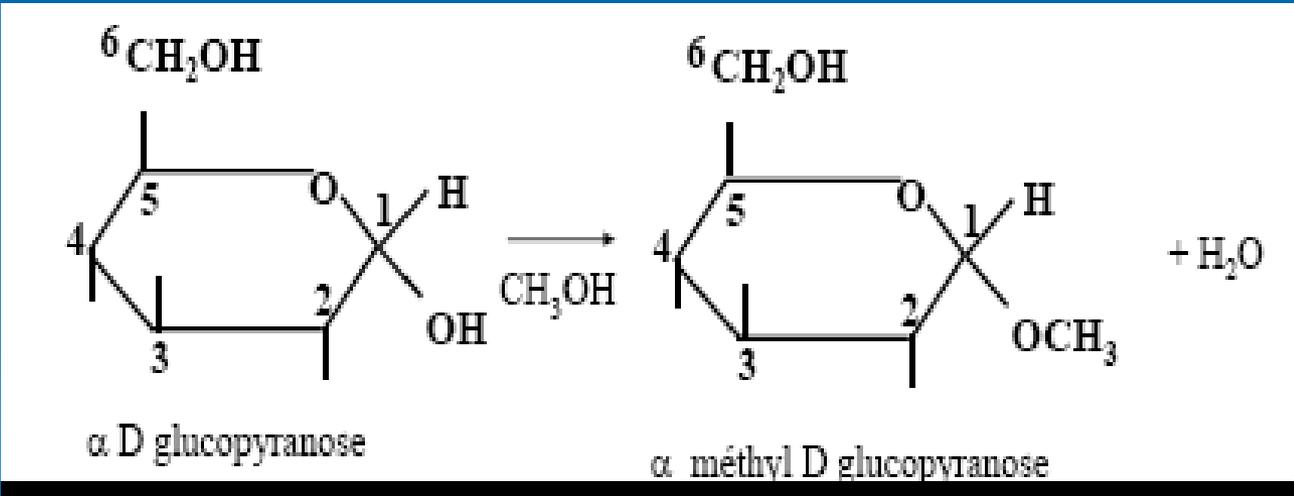
EXEMPLES DE DOSAGES FURFURALIQUES

Nom de la réaction	Réactif	Spécificité
Sélimanoff	 RéSORCINOL	Cétose (fructose)
Bial	 ORCINOL	Ribose (ARN)
Dische	 DIPHÉNYLAMINE	2-désoxyribose (ADN)

7). Méthylation des oses

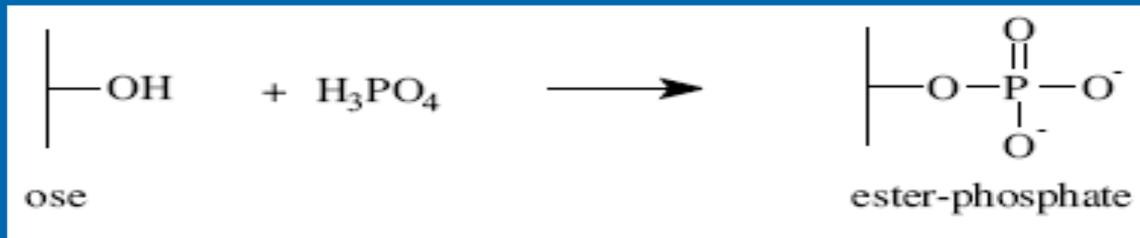
- La méthylation des oses permet de fixer un groupement méthyle sur les groupements hydroxyles.
- Dans le cas d'une réaction ménagée, seul le groupement hydroxyle hémiacétal est méthylié.
- Dans le cas d'une réaction complète, tous les groupements hydroxyles sont méthylés.

Exemple : méthylation ménagée du glucose.



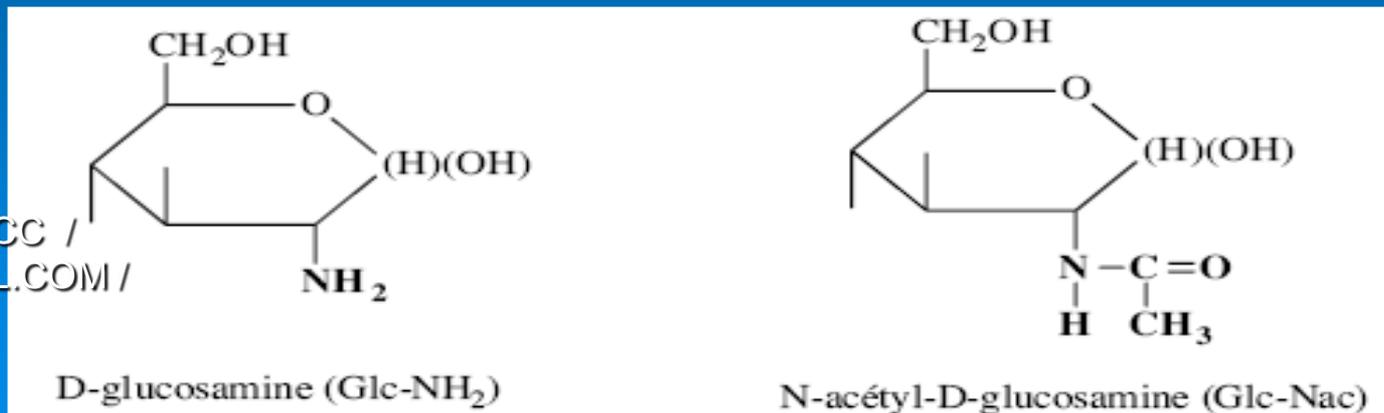
8). Estérification

Les acides estérifient les fonctions alcools:



1.5. Dérivés d'oses biologiques

- a. **Les osamines:** Ils ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, formes cycliques,...) et les propriétés des amines (basique : fixation d'un proton). Ex: la Glucosamine et la Galactosamine
- [-OH en 2 remplacé par -NH₂]. Le NH₂ est souvent acétylé pour donner Glc-Nac.
 - Les osamines sont des constituants du squelette des arthropodes et la muréine des bactérie set des glycoprotéines.

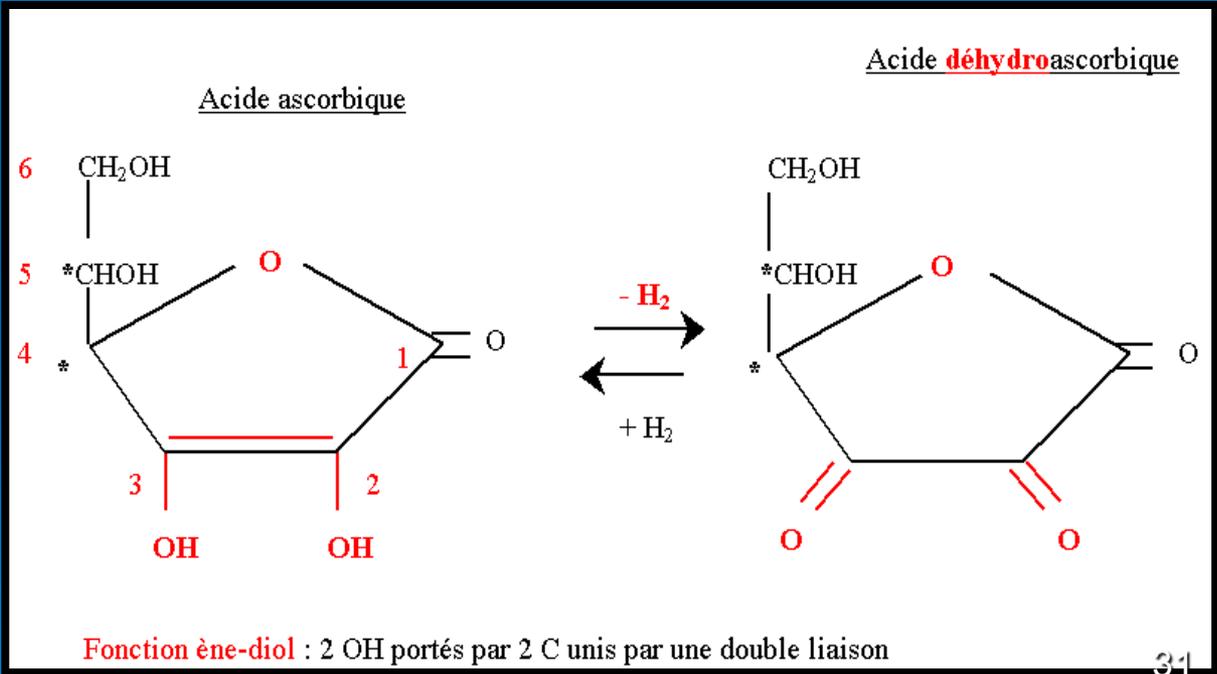


b- Dérivés acides:

EX: Acide ascorbique = vitamine C

La vitamine C est indispensable car elle n'est pas synthétisée par l'organisme chez l'homme. Sa carence conduit au scorbut. Elle possède un pouvoir très réducteur. Elle est donc facilement oxydable en acide déhydroascorbique qui est aussi biologiquement actif.

Rôle biologique : c'est le coenzyme de **la prolylhydroxylase** qui intervient dans la synthèse **d'hydroxyproline**. Elle intervient aussi dans la synthèse des stéroïdes. Sa carence entraîne des anomalies de la synthèse du **collagène**, donnant une fragilité des parois vasculaires..



1.6. Les Osides

Les **osides** sont des polymères d'oses parmi lesquels on distingue les **hétérosides** dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (**aglycone**), les **holosides** dont l'hydrolyse ne libère que des oses et parmi ceux-ci les **oligosides (2-10 unités)** et les **polyosides (+ de 10 unités)**.

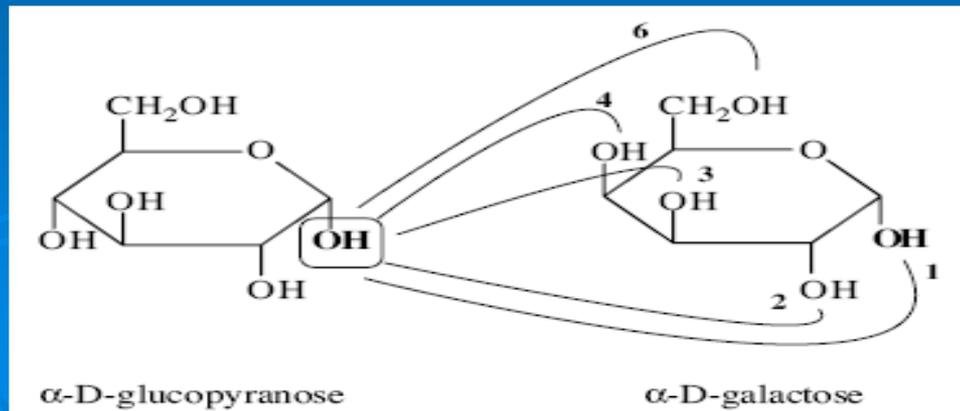
a- **La liaison osidique ou glycosidique**: La liaison osidique se fait entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses), en position α ou β , avec un hydroxyle d'un autre ose.



Trois types de liaisons peuvent se former :

- OH semi-acétalique + OH alcool primaire (diholoside réducteur, 1OH semi-acétalique libre)
- OH semi-acétalique + OH alcool secondaire (diholoside réducteur : idem)
- OH semi-acétalique + OH semi-acétalique (diholoside non réducteur, pas de OH semiacétalique libre)

EX: D-glucose et D-galactose

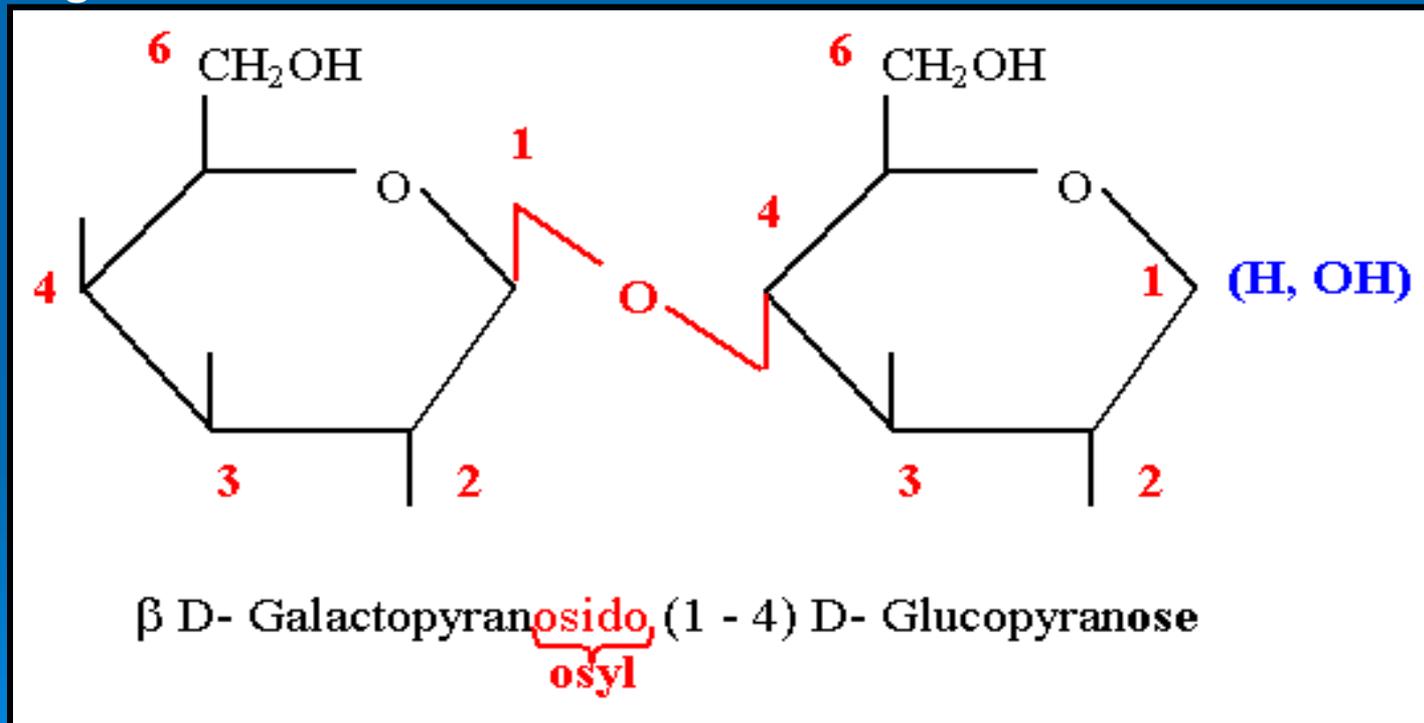


b- Les diholosides

Trois diholosides existent à l'état libre, les autres proviennent de l'hydrolyse de polyosides. Résultant de la condensation avec élimination d'eau de 2 hexoses, leur formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$, il s'agit du **lactose** (lait animal), du **saccharose** (végétal) et du **tréhalose** (hémolymphe des insectes, champignons).

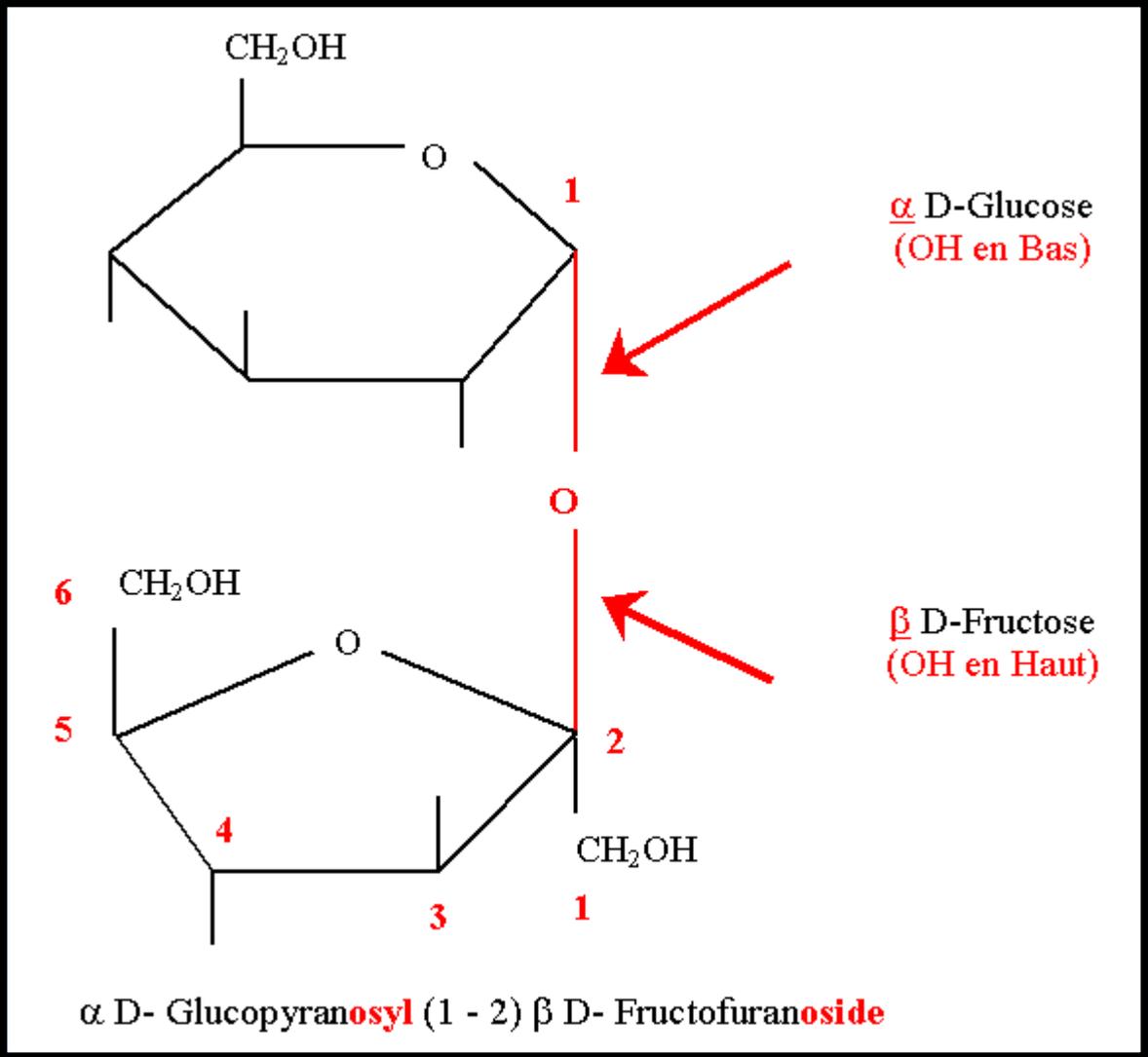
On peut distinguer:

- Diholosides réducteurs, ex: **lactose**, **cellobiose**, **maltose**, test positif avec Fehling



(Osido-ose)

- Diholosides non réducteurs, ex: **saccharose, tréhalose**, test négatif avec Fehling



(Osido-oside)

C. Les Oligosides

Ex: le raffinose, présent dans la betterave est éliminé lors du raffinage du sucre.

Nomenclature systématique:

D-galactopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-glucopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-fructofuranoside

d. Les polysides homogènes

On peut distinguer deux catégories selon leur rôle biologique:

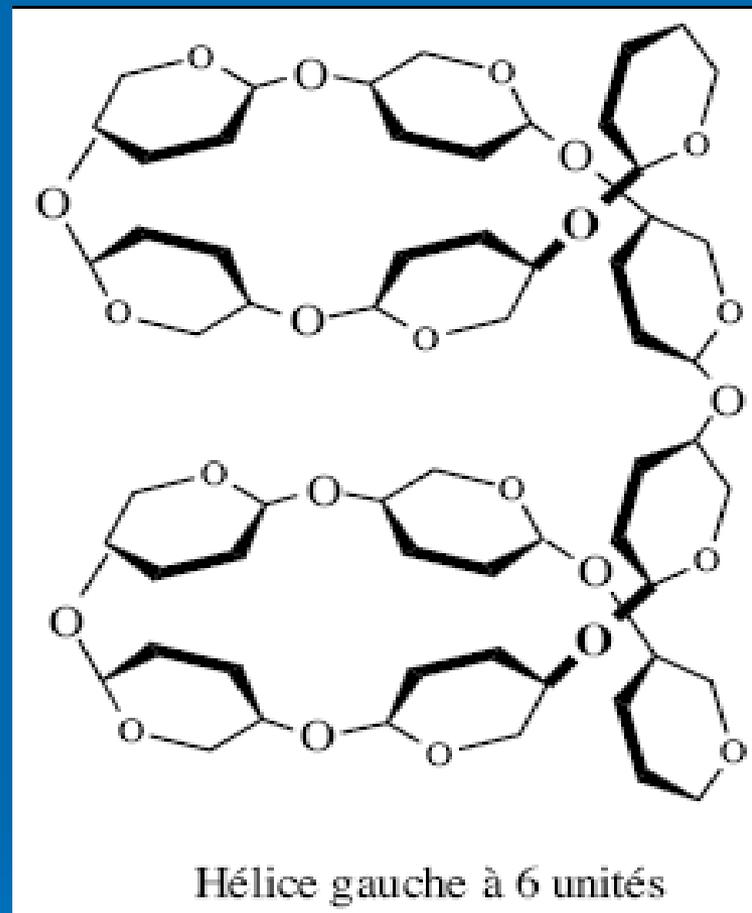
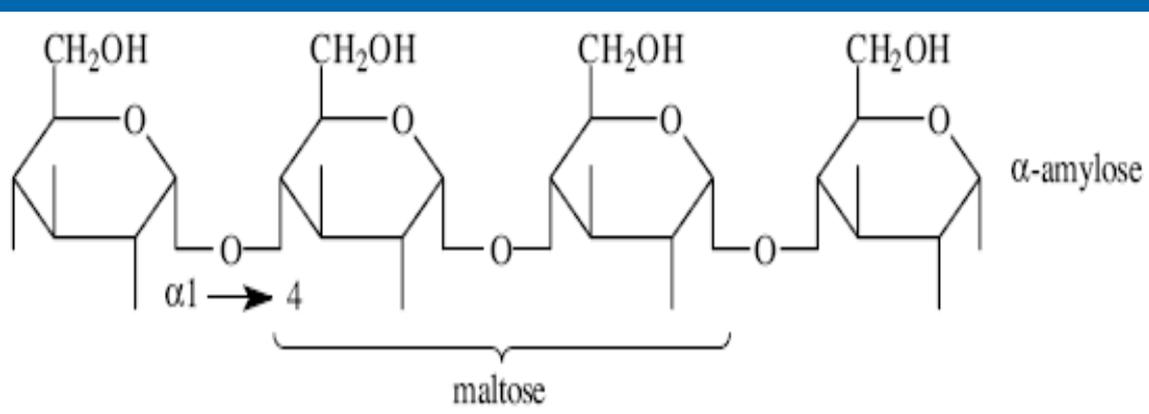
Les polysides de réserve:

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

- **L'amidon:**

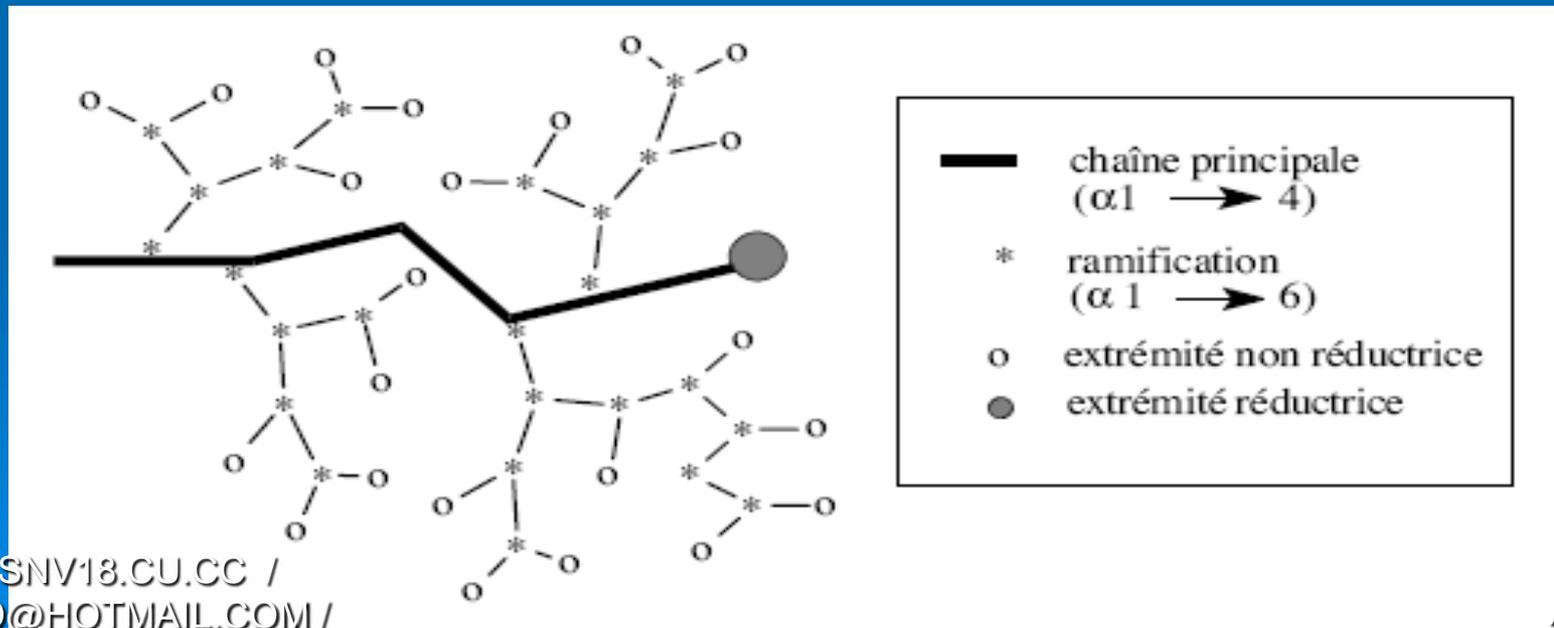
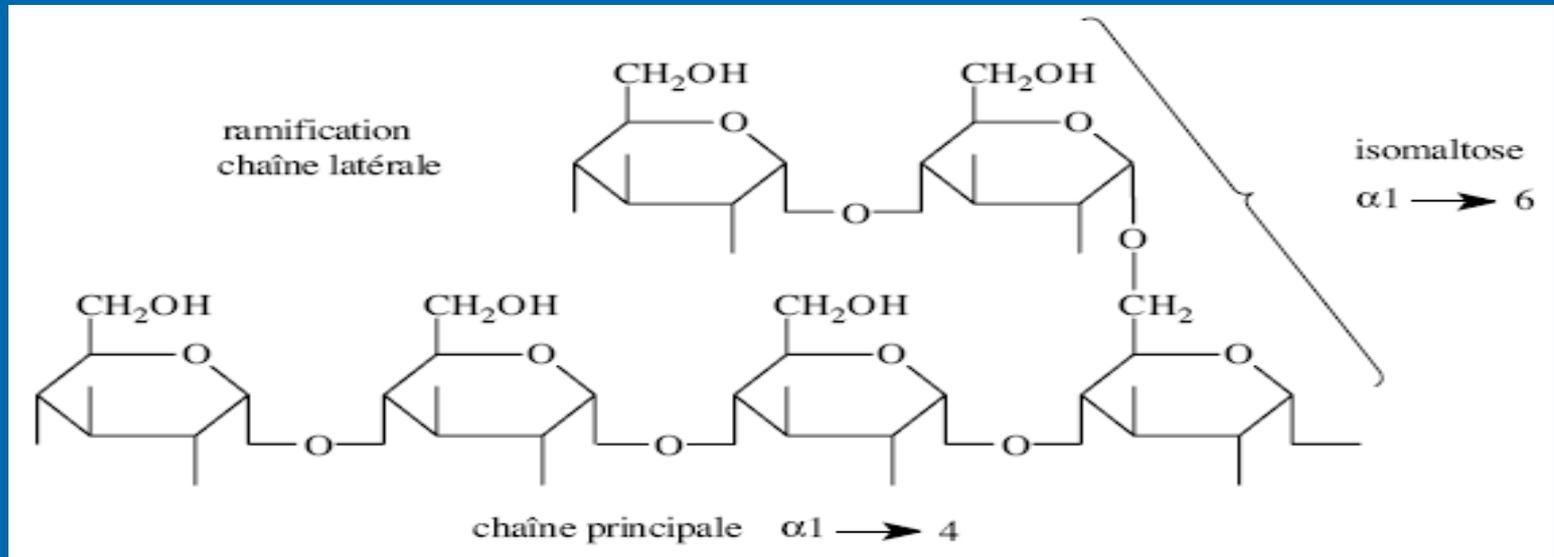
L'amidon est un haut polymère insoluble dans l'eau froide bien qu'hydrophile. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

L'amilose: Représente 5 à 30% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement. De Structure linéaire en hélice gauche autour de la liaison glucosidique.



- La structure en hélice est maintenue par les liaisons hydrogènes.
- Cette fraction constitue de 5 à 30 % de l'amidon renfermant entre 1000 et 4000 unités glucosiques

L'amylopectine: L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée tous les 20 à 30 résidus.



- Le glycogène

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes (glycémie : distribution à l'organisme) et dans les muscles (contraction musculaire). Sa structure est celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- 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 celle de l'amylopectine.

- Les dextranes

Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères d' α -D-glucose liés par des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 6$), avec d'occasionnels branchements sur les C3 ou C4. Ils sont un composant de la plaque dentaire, produit de la prolifération bactérienne buccale.

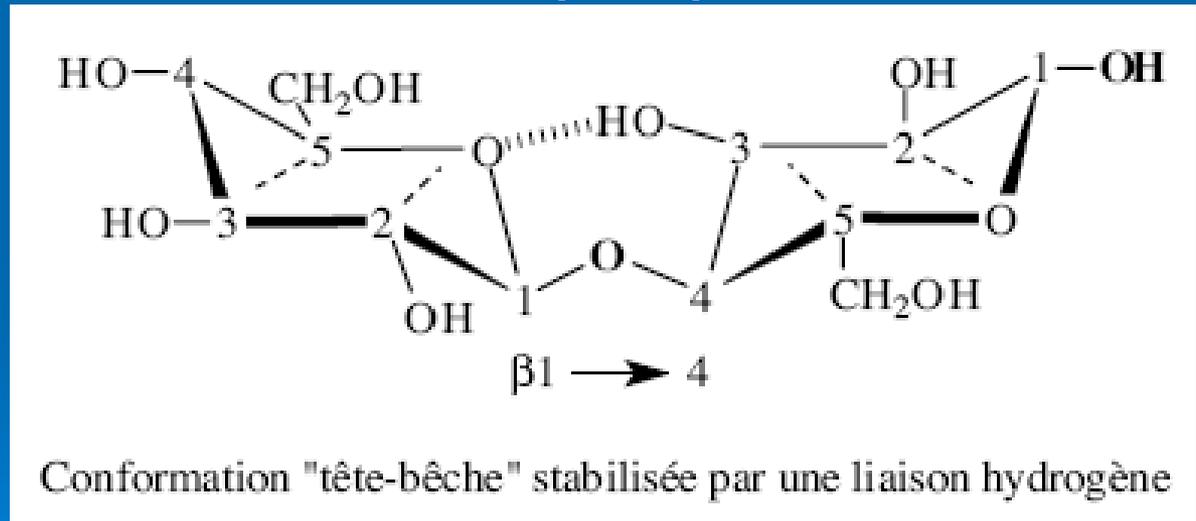
- L'inuline

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 ($\beta 2 \rightarrow 1$) que l'on trouve chez certains végétaux : dahlias, artichauts,...

Les polyosides de structure

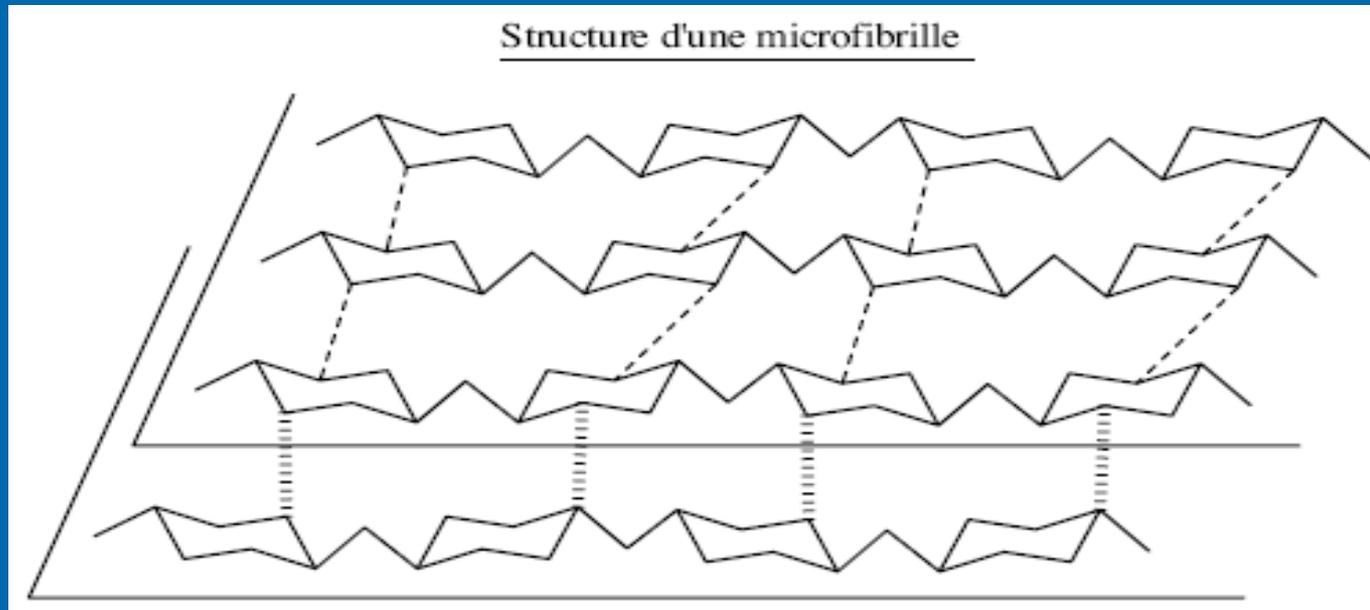
Ils construisent les armatures des exosquelettes d'algues, de végétaux (cellulose) et d'animaux (carapace de chitine des arthropodes). On donne:

La cellulose: Présente chez certaines bactéries, elle est le constituant majeur des fibres de parois végétales. C'est un polymère linéaire dont la liaison glycosidique est du type : ($\beta 1 \rightarrow 4$). Cette liaison est bloquée dans une configuration "tête-bêche" stabilisée par les liaisons hydrogène entre l'oxygène hétérocyclique d'un monomère et la fonction OH porté par le C3 du monomère suivant.



Ces polymères s'organisent en feuilles toujours par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les différentes chaînes qui se "collent" latéralement pour constituer des microfibrilles. Structure stabilisée par les liaisons hydrogène.

Ces microfibrilles ont de certaine solidité mécanique et résistance à toute dégradation



La cellulose est employée dans de nombreux produits :

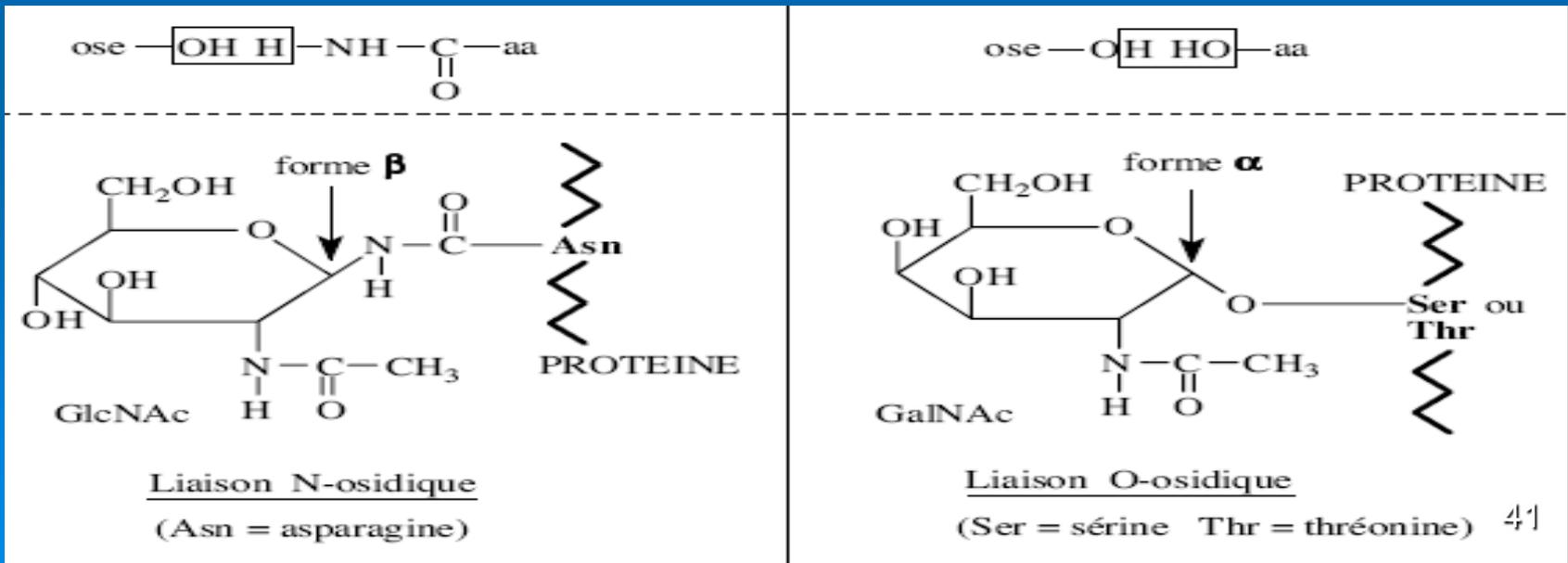
- le coton contient environ 95% de cellulose
- la cellulose est utilisée pour la fabrication du papier, des papyrus

La chitine: Elle diffère de la cellulose que par le C2 du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine (voir les osamines) des hexoses). Ce polymère GlcNac ($\beta 1 \longrightarrow 4$) a la même structure que la cellulose. On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).

E. Les hétérosides

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 glycoprotéines:** Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation : la liaison N-osidique et O-osidique



***Les protéoglycannes:** Ce sont des molécules en général très volumineuses, composées par l'association covalente de protéines et de polymères glucidiques appartenant à la famille des glycosaminoglycannes (GAG). Ces derniers résultent de la polycondensation linéaire d'unités d'osamines et d'acides uroniques qui peuvent être sulfatés.

*** Des péptidoglycannes:** Les peptidoglycannes forment la paroi des bactéries qui leur donne leur forme et les protège.

*** Des glycolipides:** Des lipides de membranes des cellules animales ou bactériennes portent des chaînes oligo ou polyosidiques