

## Les glucides

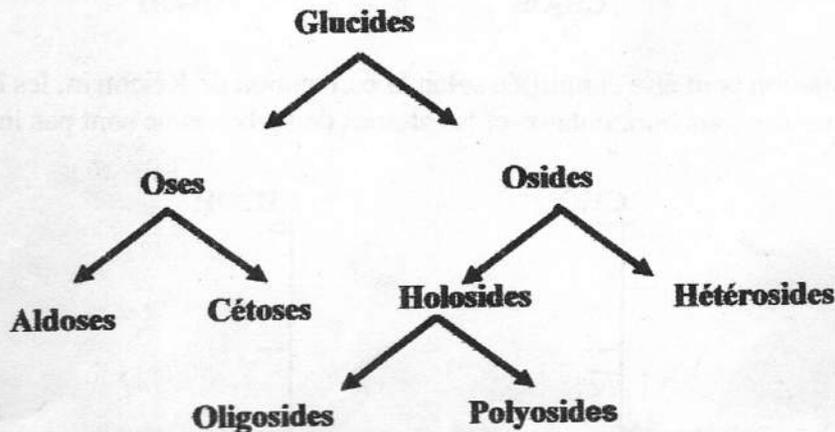
Les glucides sont communément appelés les "sucres". Aussi appelés "hydrates de carbone" à cause de leur formule chimique brute du type  $(CH_2O)_n$ , ce sont des molécules organiques dont les carbonnes sont porteurs:

- De fonction alcools(alcool secondaire, alcool primaire )
- d'une fonction (fonctioncarbonilique) aldehyde ou cetonique
- parfois d'une fonction acide ou aminée

Il s'agit d'aldehyde ou des cétone polyhydroxylées car un carbone est porteuse soit d'un aldehyde soit d'une cétone tous les autres carbonnes sont porteurs de fonction alcools.

### Classification des glucides :

On divise les glucides en deux grandes classes, les oses et les osides.



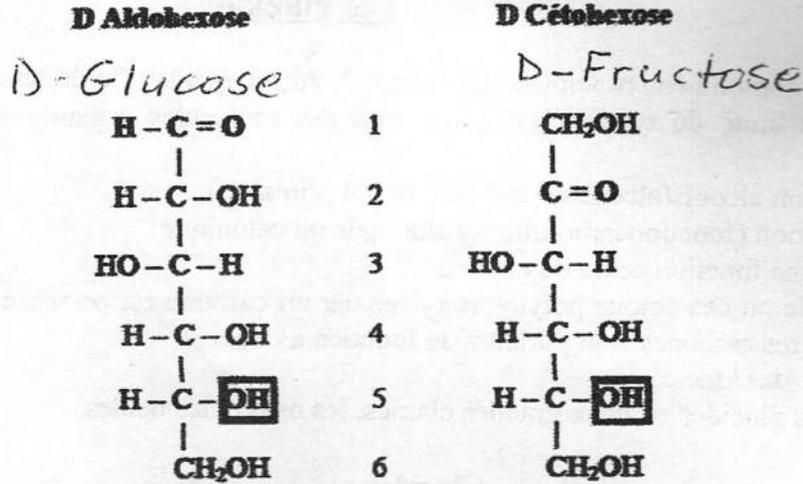
Les oses appelés aussi sucres simples ou monosaccharides ,non hydrolysables sont divisés en deux catégories, à savoir les aldoses (avec une fonction aldéhyde) et les cétoses (avec une fonction cétone) Enfin, chacune de ces catégories contient des oses plus ou moins gros qui sont classés selon le nombre d'atomes de carbone (trioses pour 3 atomes de carbone, tetroses pour 4 atomes de carbone pentoses pour 5, hexoses pour 6 atomes de carbone...). Ainsi, on aura selon le nombre de carbone et selon la fonction carbonyle :

Nombre de carbone	Fonction aldéhyde CHO	Fonction cétone =C=O
3	aldotriose	cétotriose
4	aldotérose	cétotérose
5	Aldopentose	cétopentose
6	Aldohexose	cétohexose
7	aldoheptose	cétoheptose

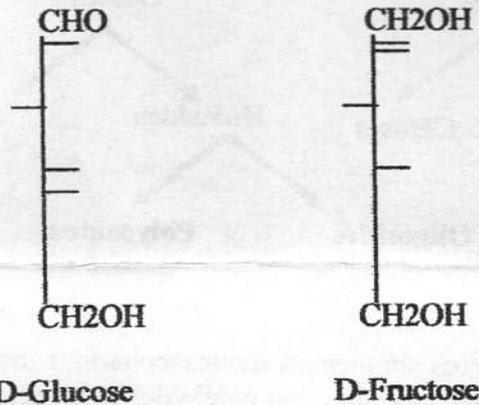
Les plus courants sont, pour les hexoses, le glucose, le galactose, le fructose et le mannose et, pour les pentoses, le ribose et le désoxyribose.

Les atomes de carbonnes sont numérotés par ordre croissant à partir du carbone le plus oxydé en haut et le carbone le moins en bas.

Exemple : le glucose est un aldohexose et le fructose est un cétohexose. Selon la représentation de Emile-Fischer la structure linéaire peut être schématisé comme suivante :



Cette représentation peut être simplifiée selon la convention de Reichstein, les hydroxyles (OH) sont indiqués par des traits horizontaux et les atomes de carbones ne sont pas indiqués exp:



Les osides sont des polymères hydrolysables, sont obtenus par condensation des oses. la condensation de plusieurs oses, donne des holosides, des hétérosides:

### Holosides

- Oligoholosides : lorsque le nombre d'unités est inférieur à 10 (saccharose, lactose, cellobiose, raffinose....)
- polyholosides : lorsque le nombre d'unités est supérieur à 10. On les appelle aussi des polysaccharides ou des osanes (cellulose, hémicelluloses, amidon, glycogène..).

### Hétérosides:

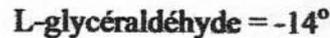
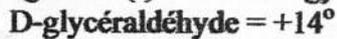
condensation d'oses et de substances non glucidique (appelées ici des aglycones de nature lipidique, proteique, ou un groupement chimique.....)

- O-hétéroside: aglycone lié à un ose par un atome d'oxygène
- N-hétéroside: aglycone lié à un ose par un atome d'azote

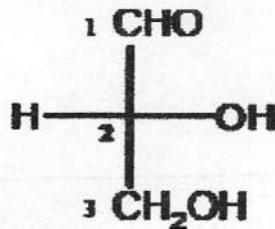
### Stéréoisomères :

Comme exemple dans la molécule de glycéraldéhyde (3C), le carbone C<sub>2</sub> portant quatre substituants différents est dit un carbone asymétrique C deux configuration non superposables mais images l'une de

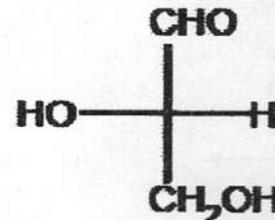
l'autres dans un miroir sont possibles sont dites énantiomères qui ont des propriétés physiques et chimiques identiques et ne diffèrent que par leur activité optique ; l'un dévie le plan de la lumière à droite (+) est dit dextrogyre, l'autre à gauche (-) est dit lévogyre.



Lorsque une molécule a plusieurs centres de chiralité (carbone asymétrique) on parle de diastéréoisomérisie, de façon générale pour n carbone asymétriques il y'a 2<sup>n</sup> stéréoisomères et 2<sup>n-1</sup> couples d'énantiomères.

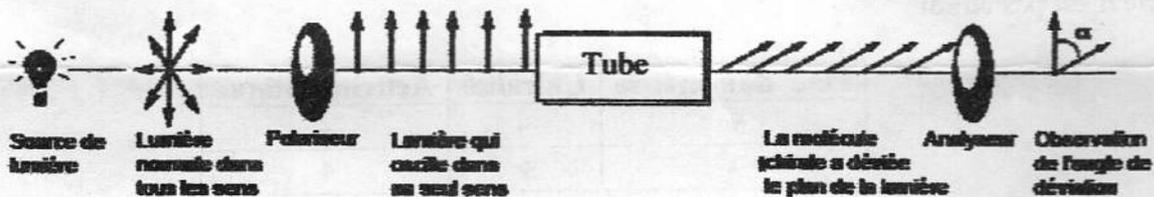


D-glyceraldehyde



L-glyceraldehyde

**Activité optique des oses :**



**Schéma d'un polariseur**

En solution les forme énantiomères d'une molécule portant au moins un carbone asymétrique présentent des propriétés optiques différentes elles sont douées d'une activité optique et que chacune d'entre elles dévie de manière spécifique le plan de polarisation d'une onde monochromatique polarisée d'un angle égal en valeur absolue mais de sens inverse. Cette propriété est caractérisé par le pouvoir rotatoire spécifique :

Le pouvoir rotatoire est exprimé par la relation :

$$\left[ \alpha \right]_D^{20} = \frac{\alpha}{C \cdot L} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \text{angle de déviation du plan de polarisation en degré} \\ C = \text{concentration de la substance en g/ml} \\ L = \text{longueur du tube en décimètre} \end{array} \right.$$

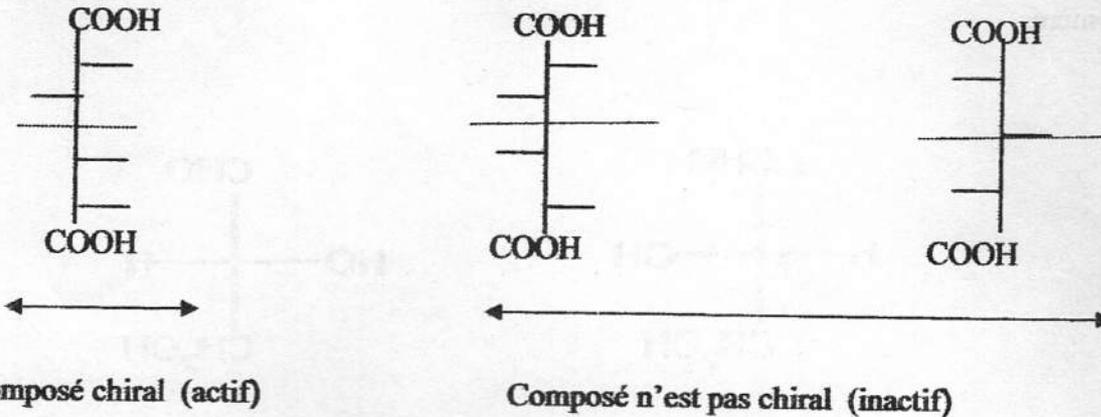
Un mélange équimolaire de deux énantiomères est optiquement inactif (mélange racémique). D'une façon général tous les ose sont optiquement actifs sauf le dihydroxyacétone qui ne possède aucun carbone asymétrique .

**Remarque :**

L'appartenance à la série (D) ou série (L) est déterminé par la configuration spatial du carbone l'avant dernier (C<sub>n-1</sub>) . l'appartenance à une série n'implique pas le sens de déviation de la lumière polarisée . un composé de la série D peut dévier la lumière polarisé à droite il sera D(+), il peut dévier la lumière à gauche il sera D(-) et la meme pour la série L .

Exemple : D-glucose (+) D-arabinose (-) D-fructose (-)

Dés 1948 Pasteur avait relié le pouvoir rotatoire à la présence dans sa structure de carbone asymétrique, si une molécule possède un plan de symétrie (n'est pas chiral dans la projection de Fischer), le composé est inactif sur la lumière polarisée si le composé est chiral il est optiquement actif.



### Chiralité :

La chiralité est la propriété géométrique qui caractérise la non identité d'un objet et son image dans un miroir plan (main gauche et main droite). une molécule qui possède un plan de symétrie ou un centre de symétrie n'est pas chiral

Plan de symétrie	Chiralité	Activité optique
+	-	-
-	+	+

Le pouvoir rotatoire spécifique d'un mélange est égal à la somme des produits du pouvoir rotatoire spécifique des différents composés multipliés par leurs proportions respective dans le mélange ( $x+y=1$ ):

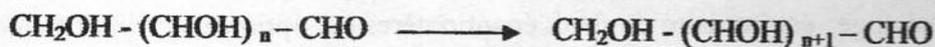
$$[\alpha]_{D(x+y)} = [\alpha]_{D(x)} \cdot \% + [\alpha]_{D(y)} \cdot \%$$

### Filiation des oses :

Deux méthodes sont disponibles pour établir cette filiation

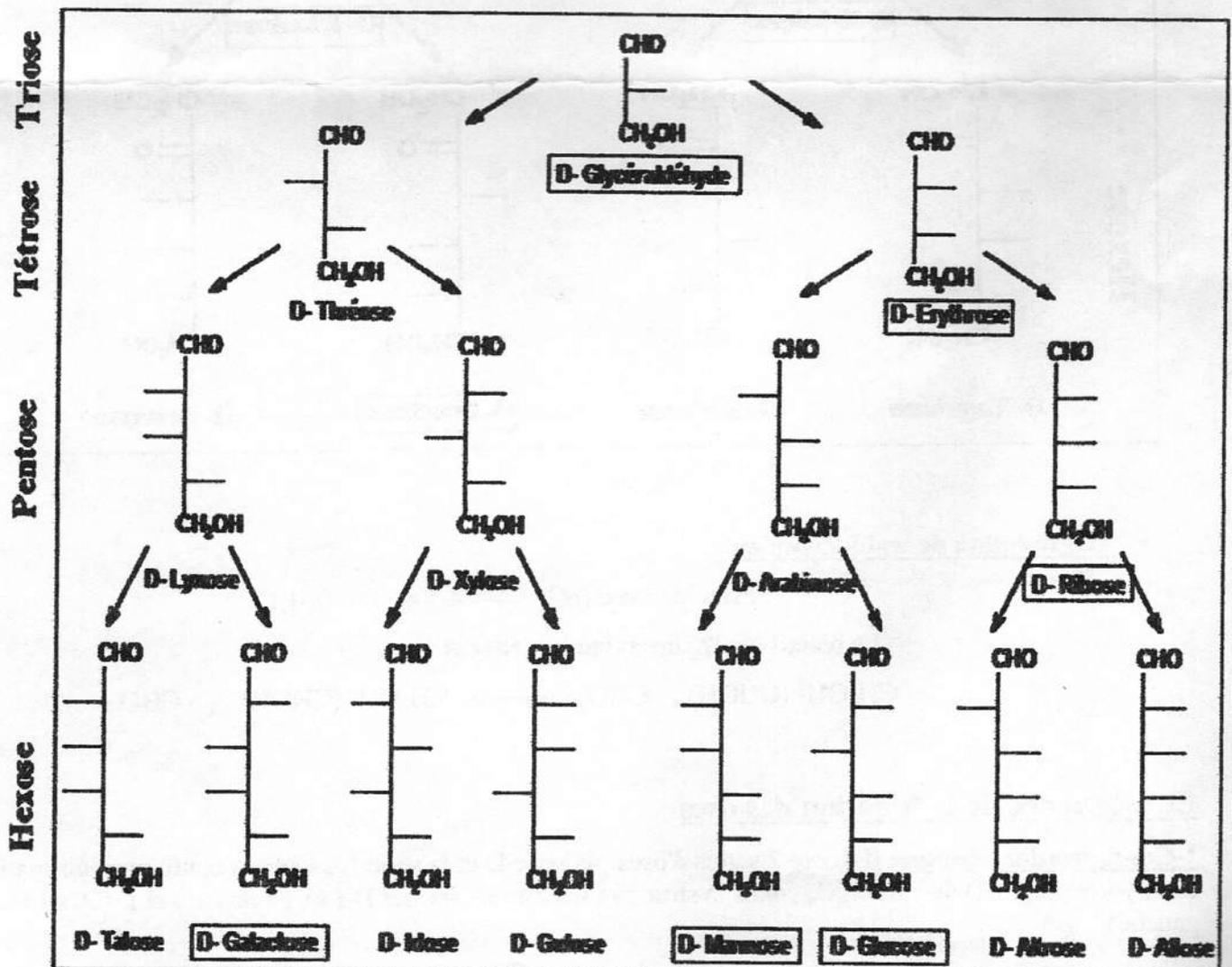
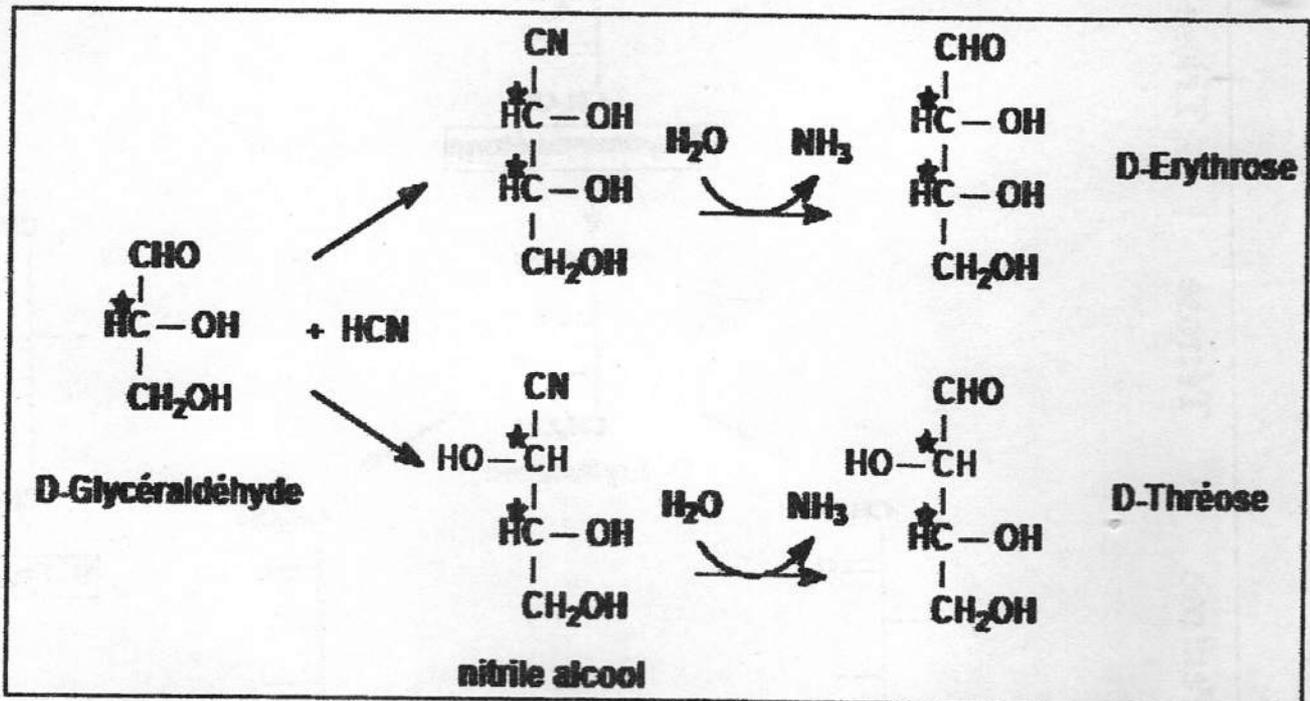
- **Synthèse de Kiliani-Fischer (synthèse cyanhydrique)** : Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères (1 triose  $\longrightarrow$  2 tétroses  $\longrightarrow$  4 pentoses  $\longrightarrow$  8 hexoses).

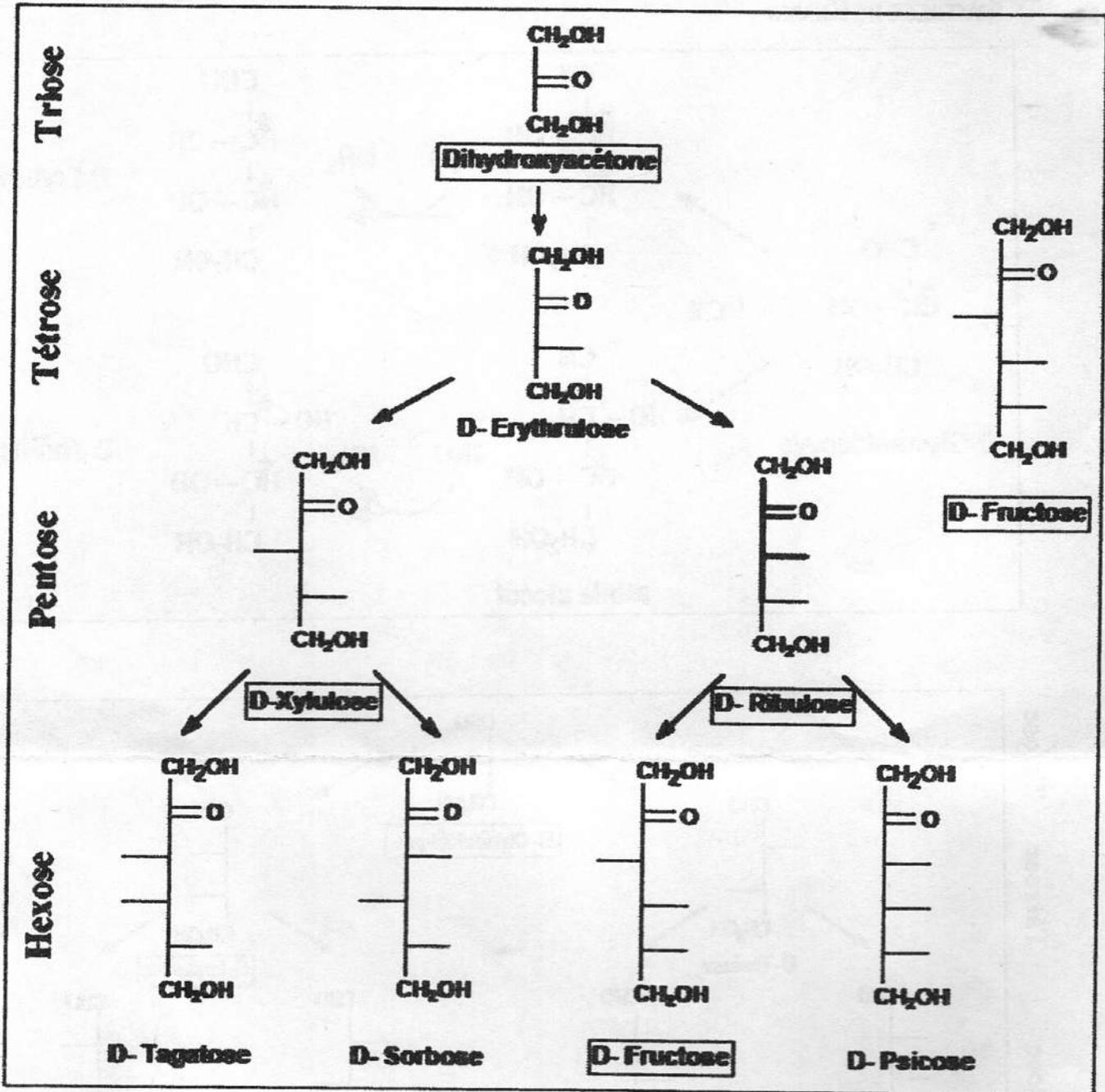
c'est l'augmentation du nombre de carbone de la structure de (ose nC  $\longrightarrow$  ose (n+1) C



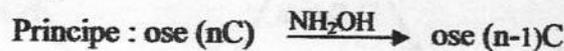
Le réactif est l'acide cyanhydrique HC-N

**SYNTHESE DE KILIANI**





• **Dégradation de Wohl-Zemelen :**



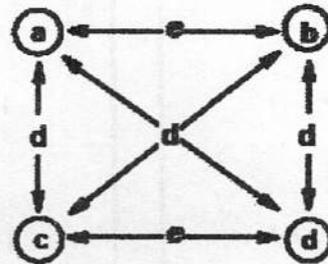
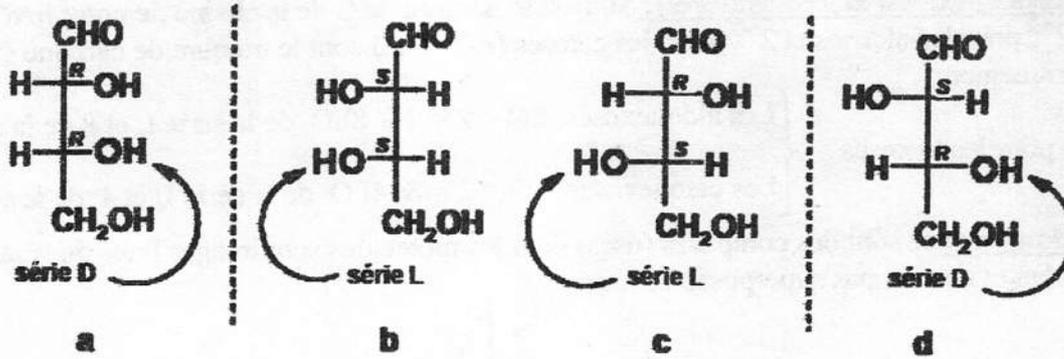
Le réactif est l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$



**Conséquence de la filiation des oses**

**1-Configuration absolue:** Il existe 2 séries d'oses, la série D et la série L, selon la configuration spatiale de l'hydroxyle (OH) du carbone  $\text{C}_{n-1}$  dans la structure linéaire de Fischer D- (OH à droite) et L (OH du  $\text{C}_{n-1}$  à gauche)





e = relation d'énantiomérisme

d = relation de diastéréoisomérisme

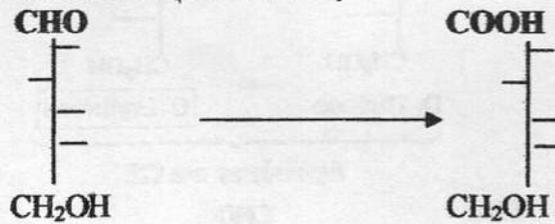
**Propriétés chimiques des oses :**

Leurs propriétés chimiques sont caractéristiques de leurs groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carboxyles .

**Réaction d'oxydation des oses :**

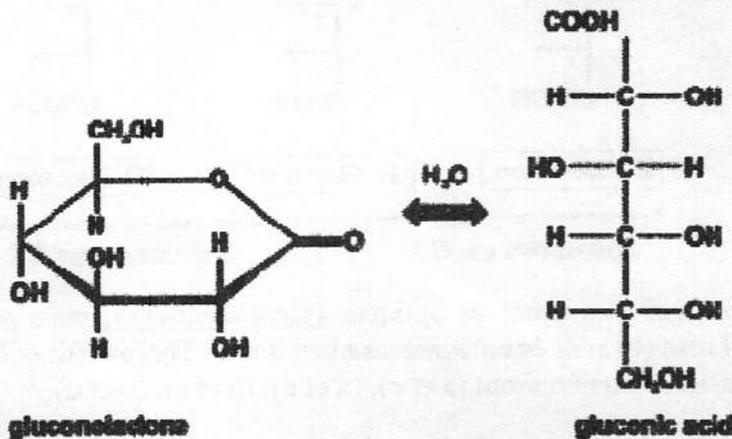
1) Oxydation du C<sub>1</sub> par l'iode en milieu basique.

**Aldose:** L'acide obtenu est un acide aldonique .Si la réaction a lieu avec le D-glucose, on obtient l'acide D-gluconique qui se cyclise en gluconolactone (ester interne)



D-glucose

D-gluconique

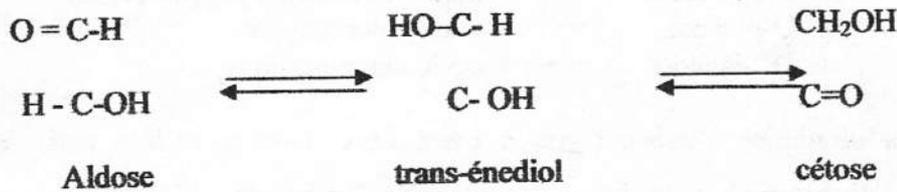


gluconolactone

gluconic acid

- Cétose : Le groupement cétone n'est pas oxydé par l'iode en milieu basique, mais subissent des isomérisation au niveau du carbone C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sans modifier le reste de la molécule, on aura soit une interconversion (cétose en aldose), soit une épimérisation au niveau du C<sub>2</sub>

(D-glucose → D-mannose) par l'intermédiaire d'un trans-énediol :

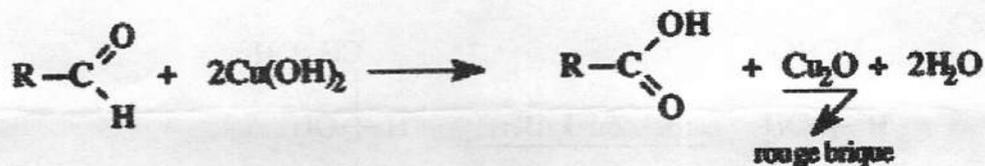


Le carbone C2 dans le trans-énediol n'est plus asymétrique, il peut subir un réarrangement pour donner un cis-énediol (épimère pour la fonction OH) lequel pourra donner un aldose épimère en C2

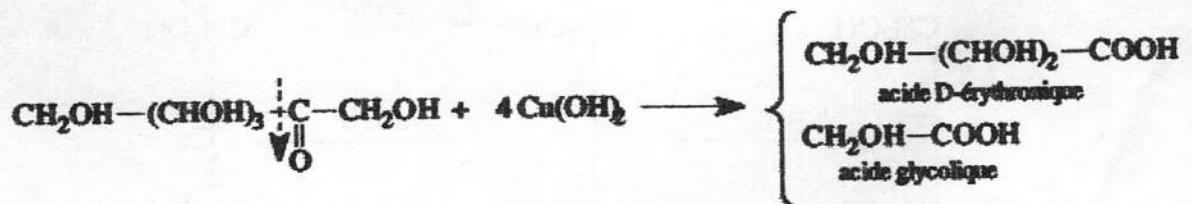


## 2-Réaction avec la liqueur de Fehling en milieu basique.

- Aldoses

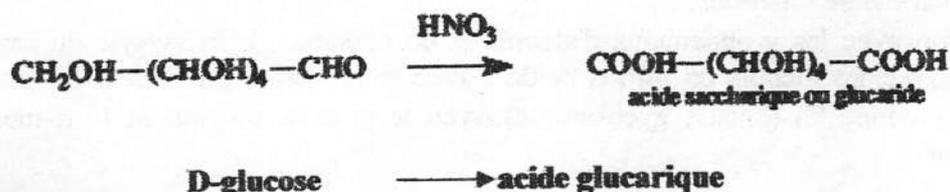


- Cétoses



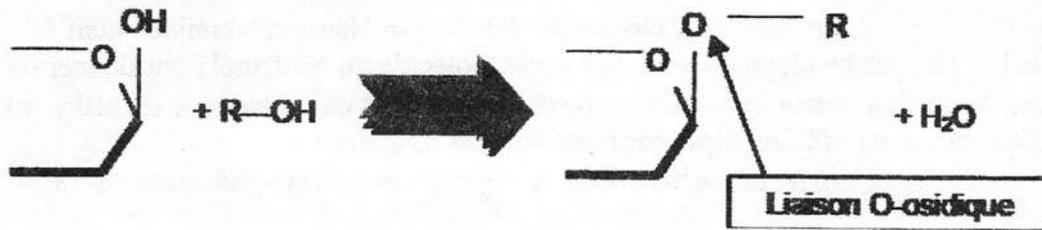
## 3-Oxydation par l'acide nitrique

La fonction alcool primaire C<sub>6</sub> et la fonction aldéhyde C<sub>1</sub> sont oxydées en fonction Carboxylique (COOH) on obtient des diacide (acides aldariques)



## 4-Oxydation de la fonction alcool primaire C<sub>6</sub> (in vivo): on obtient des acides uroniques

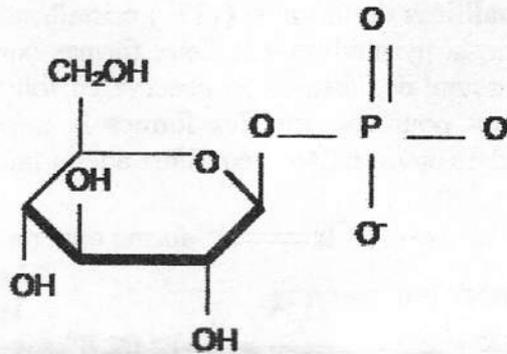




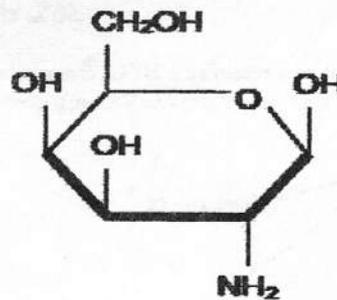
La formation d'une **liaison osidique** fait disparaître le pouvoir réducteur et bloque la configuration anomérique. Cette liaison est assez stable en milieu basique, mais elle est hydrolysable en milieu acide ou par des enzymes, les **glycosidases**, stéréospécifiques de l'ose et de la liaison.

La méthylation des autres hydroxyles (perméthylation) nécessite l'utilisation d'un agent de méthylation plus puissant tel que le sulfate de méthyle  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ .

- Condensation du carbone anomérique avec l'acide phosphorique et formation d'hétérosides-phosphates aussi qu'avec l'alcool primaire (exemple glucose 1-phosphate, glucose 6-phosphate, glucose 1-6-diphosphate.....)



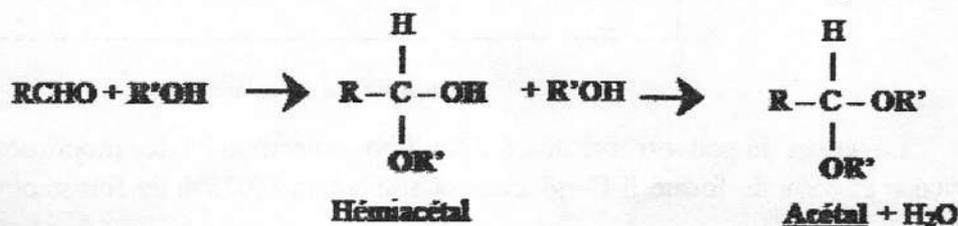
- L'hydroxyde est substituable par une amine: exp: 2-amino-2-désoxy-D-galactopyranose



### Structure cyclique des oses

Certaines propriétés physiques ou chimiques des oses sont en désaccord avec la structure linéaire. La structure qu'elle a été donnée ne reflète pas certaines propriétés :

- En milieu acide le groupement aldéhyde réagit avec deux molécules d'alcool pour donner un acétal :



Un aldose ou un cétose ne fixent qu'une seule molécule d'alcool,

Aldose ou Cétose + R'OH  $\longrightarrow$  Hémiacétal uniquement

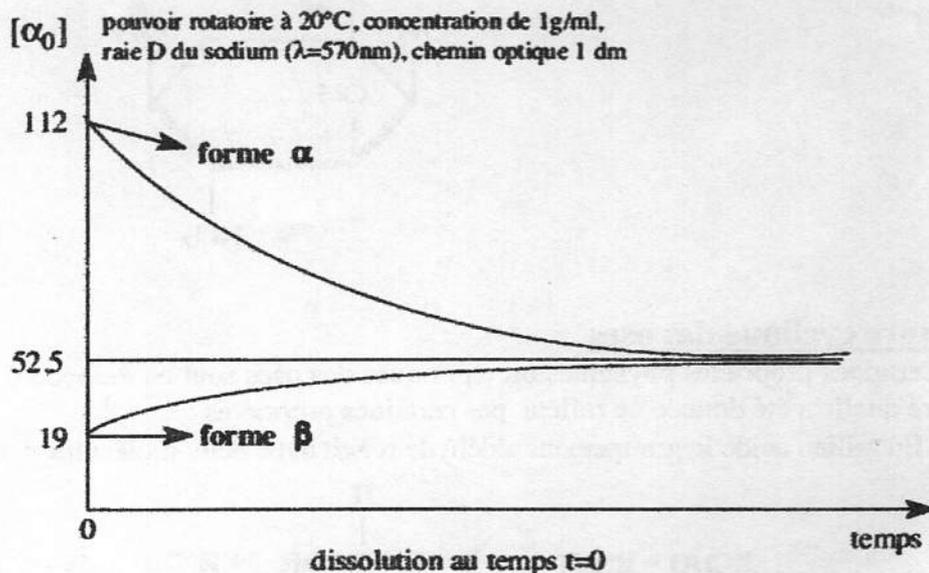
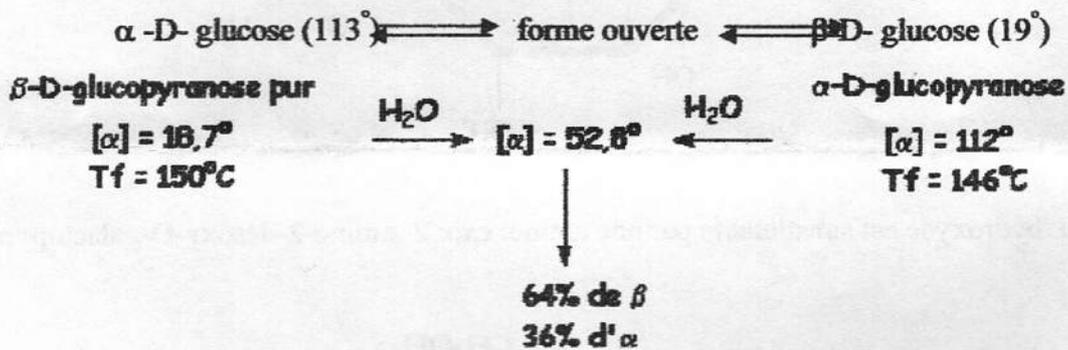
**Exemple:** Le glucose ne réagit qu'avec une seule molécule du méthanol pour donner un semi-acétal au lieu d'un acétal, le produit obtenu est constitué de deux structures chimiques ( le  $\alpha$ -methyl-glucoside ou  $\beta$ -methyl-glucoside ) ,qui diffèrent que par leurs pouvoir rotatoire :

$\alpha$ -methyl-glucoside :  $\alpha = +152^\circ$  ,  $\beta$ - methyl-glucoside :  $\alpha = +34^\circ$

- Réaction de schiff négative : le glucose ne recolore pas la fuschine bisulfitee .qui est une réaction général des aldéhydes et les cétooses.



- La perméthylation du glucose par le sulfate de méthyle  $SO_4(CH_3)_2$  ,on obtient un dérivé pentaméthylé au lieu de heptaméthylé
- Phénomène de mutarotation :La cristallisation du glucose dans des solvants différents (éthanol,pyrimidine) conduit a 2 produits dont le pouvoir rotatoires sont différents ces deux formes ont été qualifiées de forme  $\alpha$  ( $112^\circ$ ) cristallisation dans l'éthanol, et de forme  $\beta$  ( $+19^\circ$ ) cristallisation dans la pyrimidine. ces deux formes sont dites anomères. La mise en solution aqueuse pour chacune des formes on observe en fonction du temps une évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune des formes la même valeur  $+52^\circ$  c'est le phénomène de mutarotation qui dure environ 24h, l'équilibre atteint fait apparaître la répartition suivante :

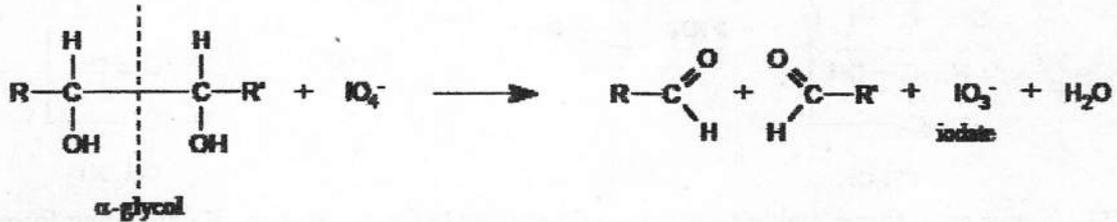


La valeur du pouvoir rotatoire à l'équilibre correspond à des proportion de 35% de forme  $\alpha$  -D-glucose et 65% de forme  $\beta$ -D- glucose et seulement 0,025% de forme ouverte. ( $113 \times 0.35 + 19 \times 0.65$ ) =  $52^\circ$ .

Pour expliquer l'ensemble de ces anomalies, Colley et Tollens ont proposé une structure cyclique dont laquelle la forme aldéhydique est bloqué par l'établissement d'un pont oxydique.

**Détermination de l'emplacement du pont oxydique des oses par oxydation périodique (Localisation du pont oxydique)**

L'acide périodique HIO<sub>4</sub> peut couper les chaînes carbonées entre 2 carbones porteurs de fonction α-glycol. Il apparaît alors 2 groupements carbonyles.



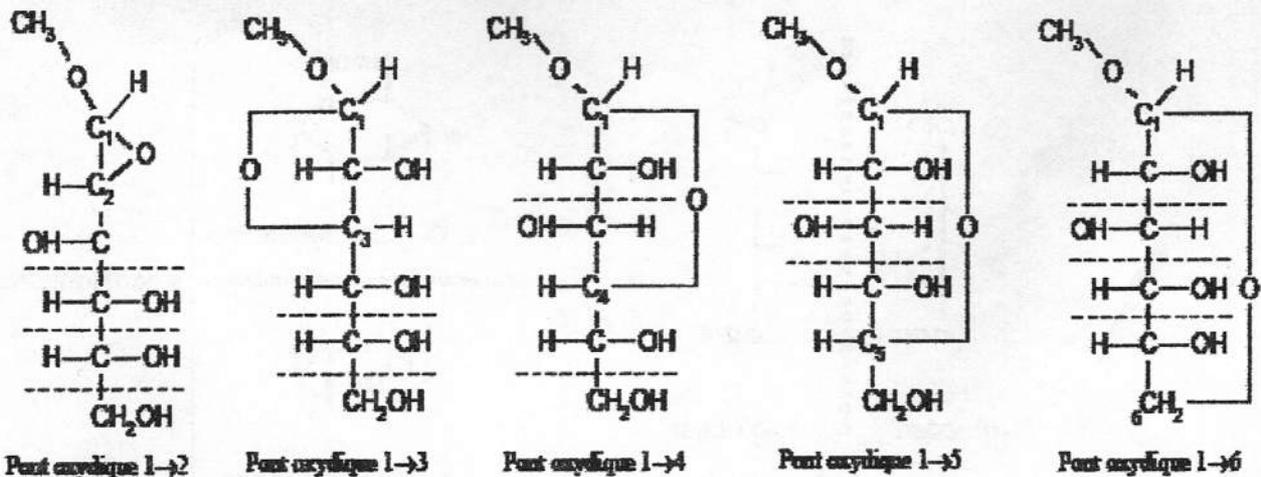
Dans une chaîne carbonée, lorsqu'il existe plusieurs fonctions alcooliques voisines, les fonctions alcool primaire donneront de l'aldéhyde formique (méthanal)



et les fonctions alcool secondaire donneront de l'acide formique (acide méthanoïque)



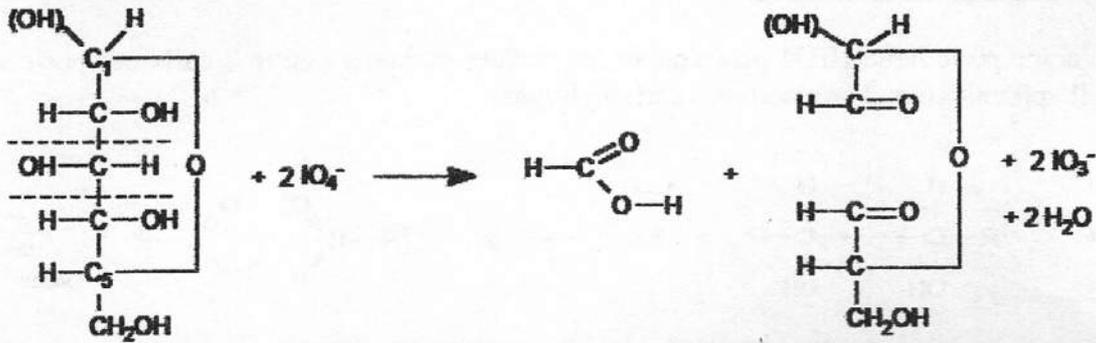
Si l'on bloque la fonction aldéhyde par méthylation (formation d'un méthyl-O-glucoside) et que l'on fasse réagir l'acide périodique, on aura selon les cas un certain nombre de coupures :



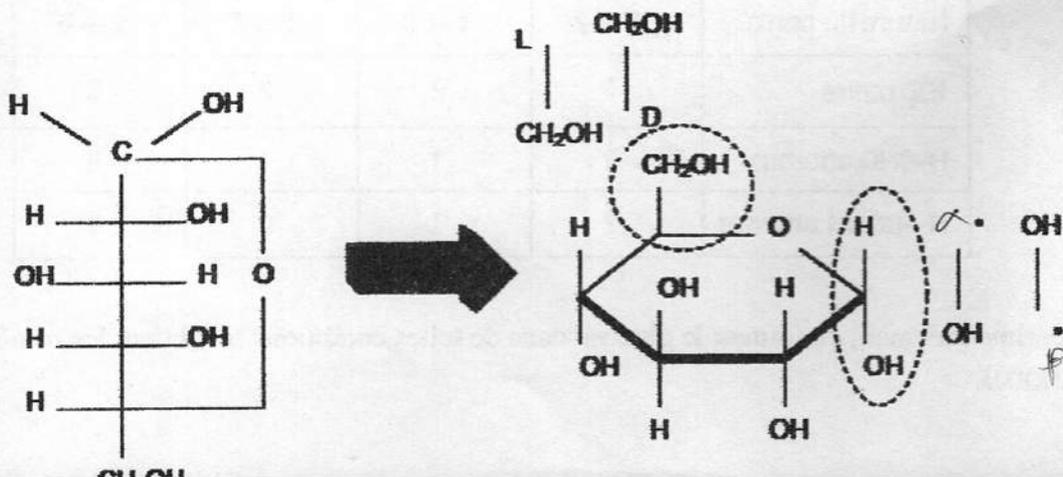
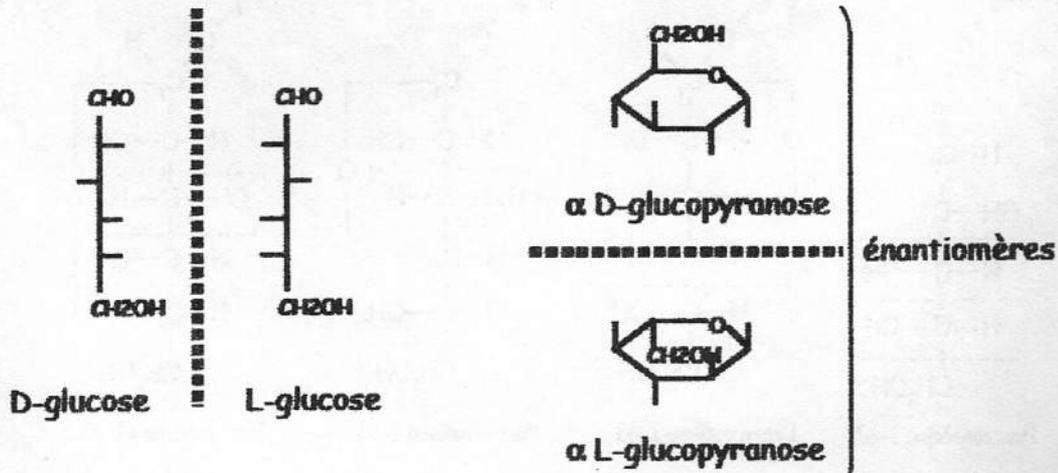
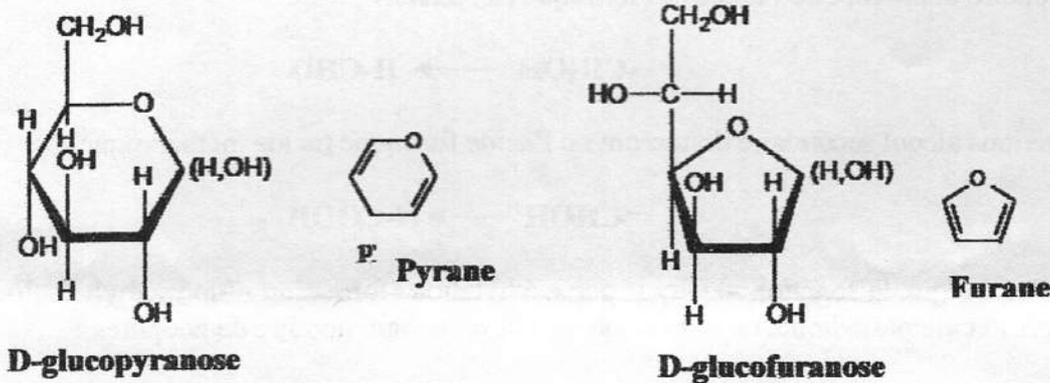
Nature du pont	1 → 2	1 → 3	1 → 4	1 → 5	1 → 6
IO <sub>4</sub> utilisé	3	2	2	2	3
H-CHO obtenus	1	1	1	0	0
H-COOH obtenus	2	1	0	1	2

Expérimentalement en traitant le glucose dans de telles conditions on obtient les résultats suivants :

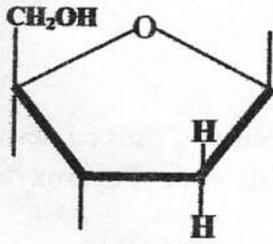
- consommation de 2 molécules d'acide periodique par molécule de glucide traité.
  - obtention d'une molécule d'acide formique par molécule de glucide traité.
  - pas d'aldéhyde formique formé par molécule de glucide traité.
- Seul le pont oxydique 1-5 est compatible avec ces résultats expérimentaux.



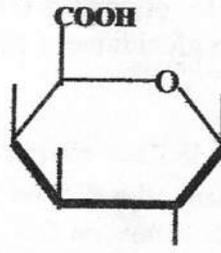
Le D-glucose sous forme stable se présente donc sous la forme **pyrane**. Il existe une forme instable, **furane**, à pont oxydique 1 - 4 qui aurait, selon la représentation de Haworth, la structure ci-après.



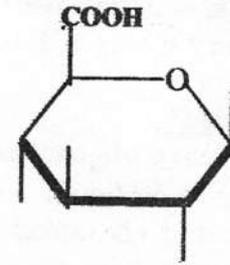
Dérivés d'oses



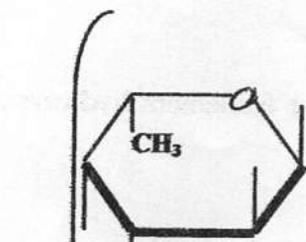
Déoxy-ribose



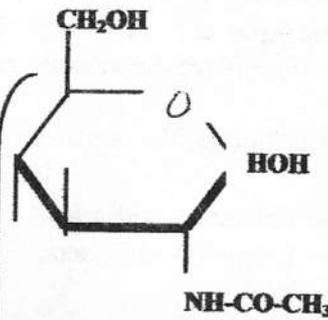
Acide β-D-galacturonique



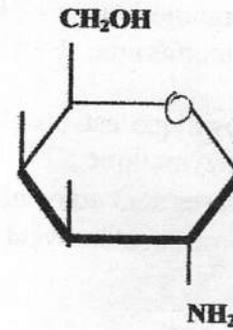
Acide β-D-glucuronique



L-fucose



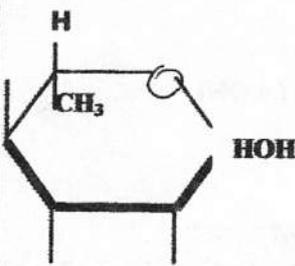
N-acétylglucosamine



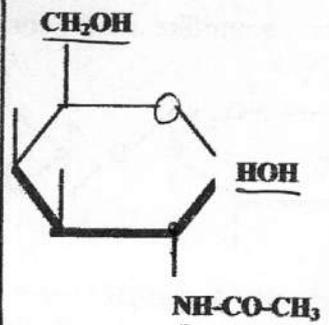
β-galatosamine

6- déoxy - hexoses

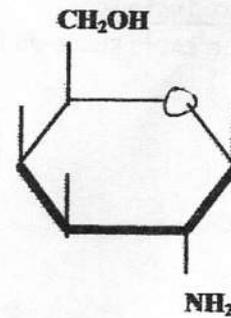
Osamine



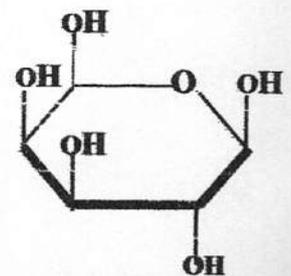
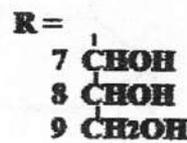
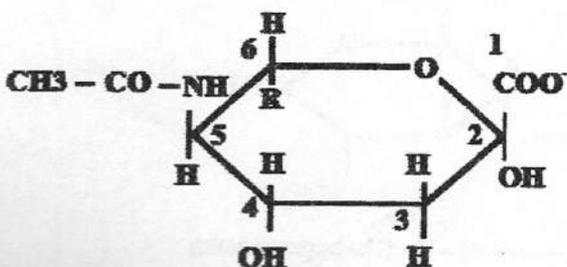
L-rhamnose



N-acétylgalactosamine



β-glucosamine



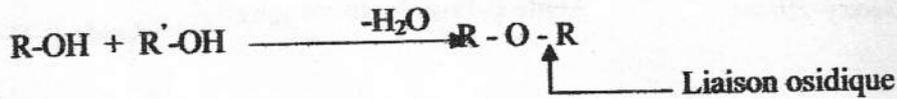
Inositol

**Les osides**

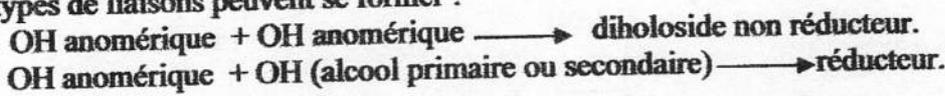
Les osides sont des polymères d'oses, on distingue les holosides dont l'hydrolyse libèrent que des oses, selon le nombre d'oses on distingue les oligosides ( $1 \leq n \leq 10$ ) et les polysides ( $n > 10$ ). les hétérosides qui renferment d'oses et des composés non glucidiques ( aglycone ).

**Les oligosides :**

Les oligosides ou oligoholosides résultent de l'association de 2 a 10 molécules d'oses ou dérivés d'oses par des liaisons O-osidique ou glycosidiques . La liaison osidique se fait entre l'hydroxyle du carbone anomérique d'un ose (aldose C<sub>1</sub>, cétooses C<sub>2</sub>) avec un OH d'un autre ose.



Deux types de liaisons peuvent se former :



La liaison osidique est instable en milieu acide et stable en milieu basic.,est facilement hydrolysable par hydrolyse enzymatique :

α-osidases sont activent sur les liaison α-osidiques  
 β-osidases sont activent sur les liaison β-osidiques

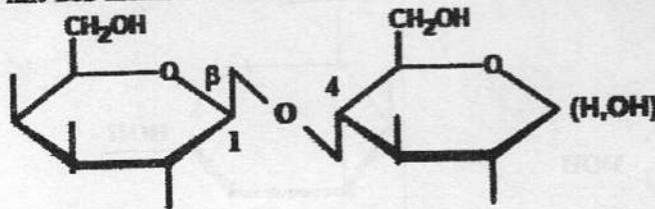
**Nomenclature :**

La liaison osidique est définie par l'ose (sous forme pyranne ou furanne), la série (D ou L ), l'anomérie (α ou β ),et par le numéro de l'atome de carbone engagée dans la liaison osidique.on ajoute le suffixe osyl pour le premier ose a gauche et les oses a l'intérieur pour les oligo et polysides) .Pour le dernier ose on ajoute ose si son OH anomérique est libre (n'est pas engagée dans la liaison osidique ).oside si son OH anomérique est engagé dans la liaison osidique.

**Exemple :**

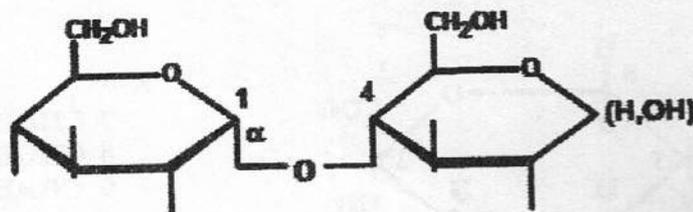
**Diholoside réducteur :**

**Le lactose :** c'est le sucre du lait des mammifère à une concentration d'environ 50g /l



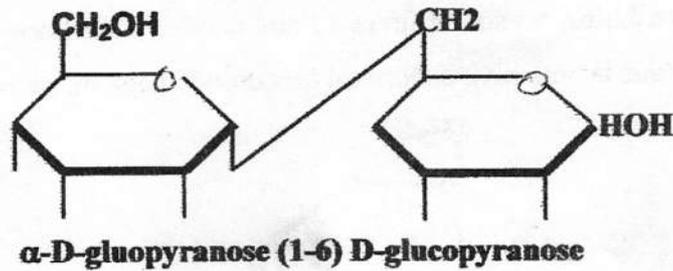
β-D- Galactopyranosyl (1 → 4) D-Glucopyranose

**Maltose:** C'est un produit d'hydrolyse de l'amidon et du glycogène par hydrolyse donne 2 molécule de glucose.

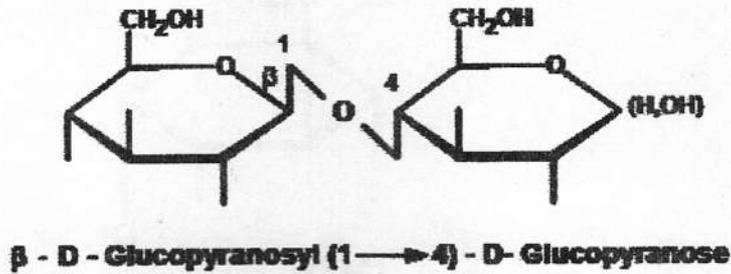


α - D - Glucopyranosyl (1 → 4) - D- Glucopyranose

**Isomaltose:** c'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène.



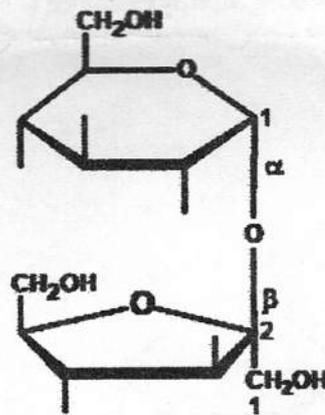
**Cellobiose :** c'est un produit de dégradation de la cellulose.



**Les diholoside non reducteur:**

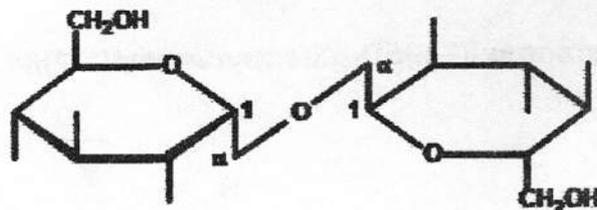
**Saccharose:**

Produit intermédiaire de la photosynthèse , il est mis en réserve dans les tige de la canne à sucre et dans les racine des betteraves.



$\alpha$  - D - Glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  2) -  $\beta$ -D- Fructofuranoside

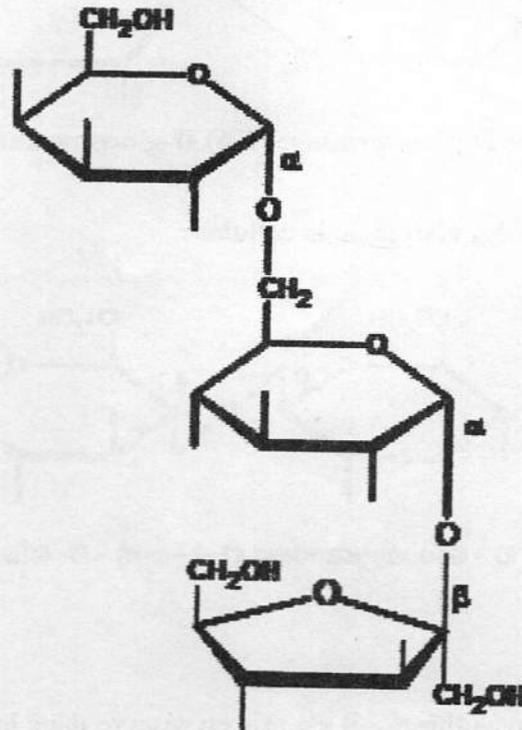
**Tréhalose :** on le trouve dans les champignons.



$\alpha$  - D - Glucopyranosyl (1  $\rightarrow$  1)  $\alpha$ -D- Glucopyranoside

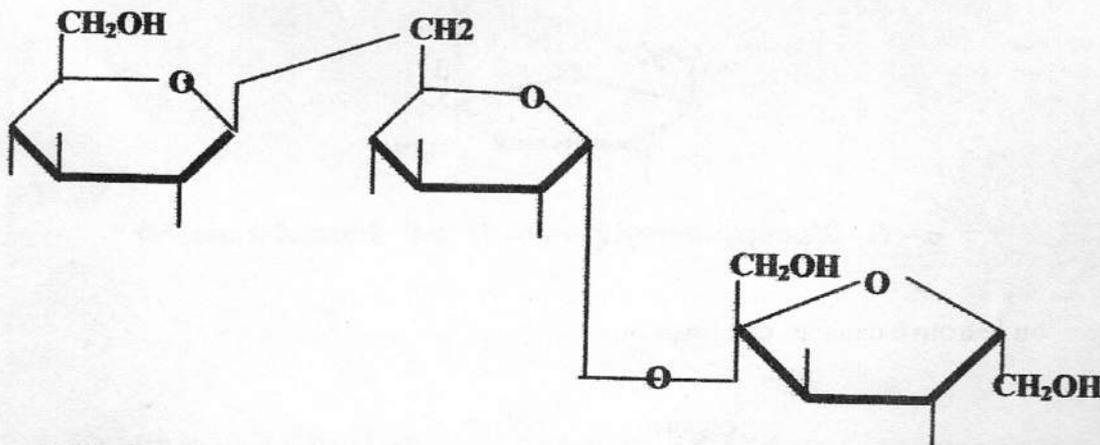
**Les triholoside :** Deux triholosides sont trouvés à l'état naturel ,le raffinose et le gentianose:

**Le raffinose :** présent dans la betterave et éliminé lors du raffinage du sucre .



$\alpha$ -D-galactopyranosyl(1-6) $\alpha$ -D-glucopyranosyl(1-2) $\beta$ -D-fructofuranoside

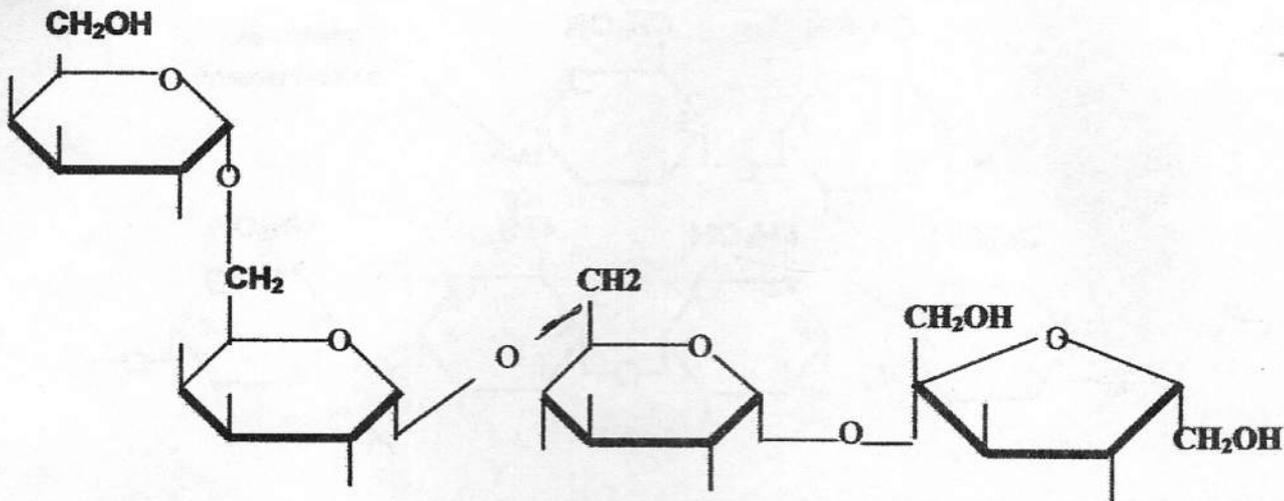
**Le gentianose :** présent dans la gentiane



$\beta$ -D-glucopyranosyl(1-6) $\alpha$ -D-glucopyranosyl(1-2) $\beta$ -D-fructofuranoside

**Les tetraholosides:**

**Stachyose :**



**$\alpha$ -D-galactoranosyl (1-6)  $\alpha$ -D-galactoyranosyl(1-6)  $\alpha$ -D-glucoyranosyl (1-2)  $\beta$ -D-frutofuranoside**

**Les polysides**

L'enchaînement des oses, toujours par liaison O-osidique, dépasse dix unités pour atteindre plusieurs centaines ou milliers formant de grands polymères. Ils diffèrent par :

- la configuration des oses et le type de liaison
- la présence de chaînes latérales branchées
- le nombre d'unités polymérisées qui est souvent variable, y compris pour un même polyside, sa masse moléculaire n'est donc pas définie.

Ils ont deux rôles :

Celui de réserve d'oses énergétique mobilisables (**amidon, glycogène**)

Celui de matériau de structure et de soutien (**cellulose, chitine**), de protection ou de cohésion tissulaire (**pectines, protéoglycanes**)

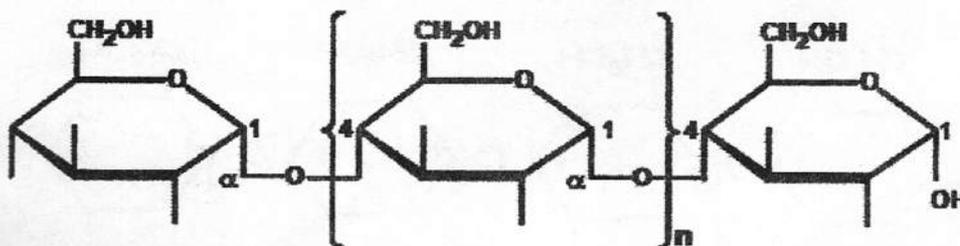
Deux classes de polysides selon les produits de leur hydrolyse totale :

- **Polyosides homogènes** : un seul type d'ose
- **Polyosides hétérogènes** : différents oses ou dérivés

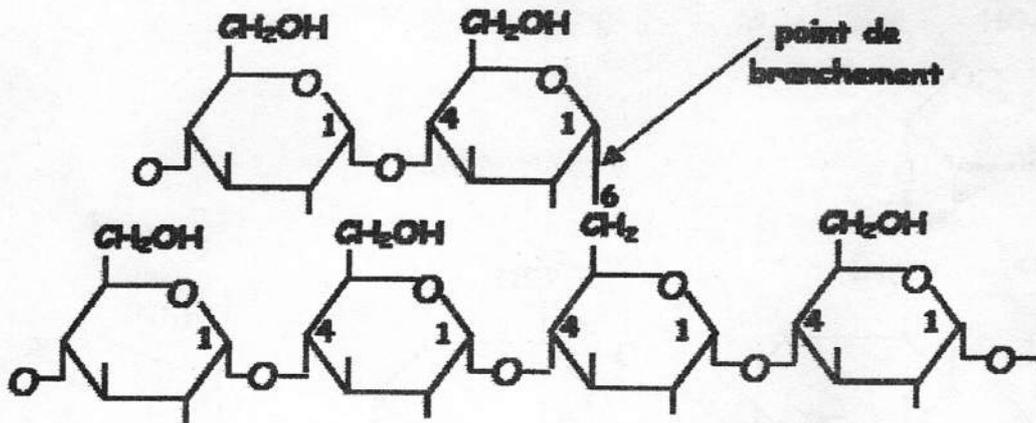
**Les polysides homogènes**

**Les polysides de réserve**

- **Amidon** : forme condensée sous laquelle les végétaux accumulent les glucides polysynthétisés : haut polymère insoluble dans l'eau froide est composé de deux fractions.
- ✓ **L'amylose**, soluble dans l'eau tiède, enchaînement linéaire parfaitement répétitif de quelques centaines à quelques milliers d'unités de glucoses liés par des liaisons  $\alpha$  (1-4).

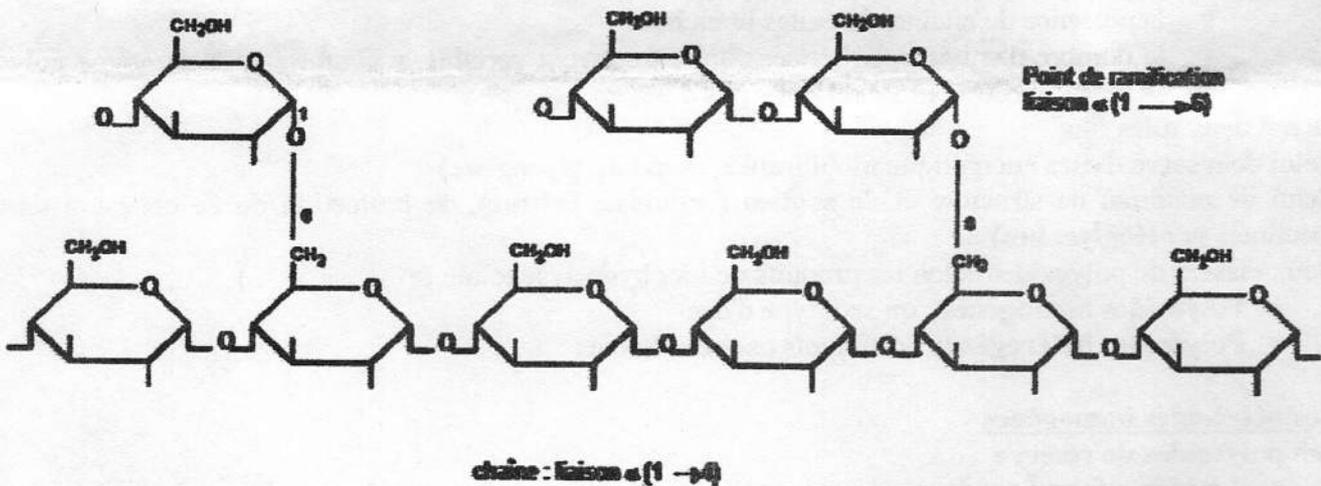


- ✓ **L'amylopectine**, nombreuses unités de glucose, mais surtout, structure ramifiée. C'est le branchement de chaînes latérales par des liaisons  $\alpha$  (1-6).



**Glycogène** : Polyglucose stocké dans le cytosol des hépatocytes pour les distribuer à tout l'organisme si besoin est. Sa structure est comparable à celle de l'amylopectine, mais comporte un nombre supérieur d'unités glucose condensées et de branchements ( tous les 8 à 12 résidus et 3 à 5 au centre de la molécule ) avec une longueur moyenne des chaînes latérales plus faible

### Glycogène



### Les polysides de structure

Ils sont presque exclusivement extracellulaires, Polymères formés par des liaisons (1 à 4)

- **La cellulose** : constituant majeur des fibres des parois végétales Il prend la forme de longues chaînes linéaires de 5 à 15000 unités de D-glucopyranose, liaisons  $\beta$  (1-4).

