

Les Glucides

Etude Structurale

Pr. SOUMATI SOUIKI Lynda

Objectifs

- Reproduire la nomenclature des monosaccharides.
- Reproduire la filiation des monosaccharides.
- Décrire la stéréoisomérie des monosaccharides
- Décrire la structure cyclique des monosaccharides

Plan de la leçon

I. Caractères généraux des glucides

I.1. Définition

I.2. Classification des glucides

II. Les monosaccharides

II.1. Définition

II.2. Classification des oses

II.3. Structure linéaire des oses

II.4. Structure cyclique des oses

I. Caractères généraux des glucides

I.1. Définitions

Glucides = Polyhydroxyaldéhydes ou Polyhydroxycétones de formule générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$ et tous leurs dérivés.

Partie importante de notre alimentation :

- riz,
- pain,
- lait...

I.2. Classification des glucides

Les Oses = Monosaccharides = Sucres simples.
Simple unité de polyhydroxyaldéhyde ou de polyhydroxycétone. Représentant = D-Glucose

Les Osides : Associations plusieurs oses ± substances non glucidiques

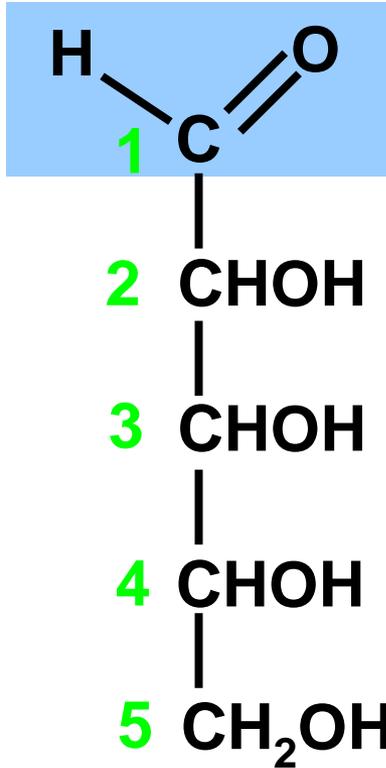
- **Les Holosides** : Association plusieurs oses par liaisons glycosidiques
 - **Oligosides** = Oligosaccharides : 2 à 10 unités
 - **Polyosides** = Polysaccharides : Longues chaînes linéaires ou ramifiées avec plus de 10 unités. Souvent c' est un seul monosaccharide répété (n) fois ou un disaccharide répété (n) fois.
- **Les Hétérosides** : Association des plusieurs molécules d' oses avec une fraction non glucidique appelée aglycone.

II. Les monosaccharides

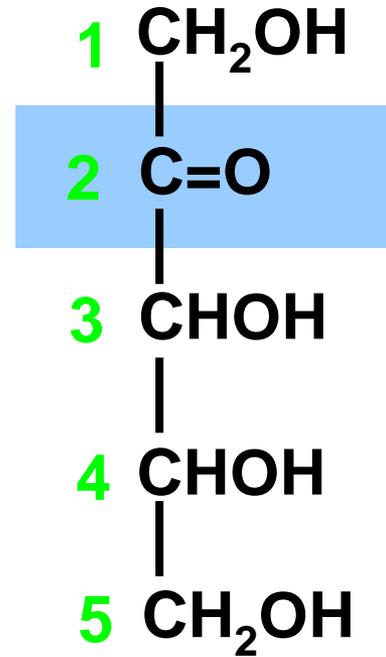
II.1. Définition : Encore appelés oses simples.

Caractérisés par :

- la formule générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$ avec $n \geq 3$
- une chaîne carbonée non ramifiée
- substitution de tous les atomes de carbone sauf un par un groupement hydroxyle (OH). Le carbone restant étant substitué par un groupement carbonyle qui peut être aldéhydique ou cétonique.



Aldopentose



Cétopentose

II.2. Classification des oses

Deux (2) critères :

=> Le nombre d'atomes de carbones

- 3 carbones = Triose
- 4 carbones = Tétrose
- 5 carbones = Pentose
- 6 carbones = Hexose...

=> La nature du groupement carbonylé

- Fonction aldéhydrique = Aldose
- Fonction cétonique = Cétose.

=> Combinaison des deux critères

- 3 carbones
- Fonction cétonique } **Cétotriose**

- 3 carbones
- Fonction aldéhydique } **Aldotriose**

- 6 carbones
- Fonction aldéhydique } **Aldohexose**

II.3. Structure linéaire des oses

II.3.1. Notion de stéréoisomérisie

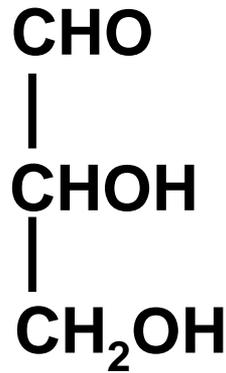
Deux composés sont stéréoisomères s'ils dévient le plan de la lumière polarisée d'un angle égal en valeur absolue mais de sens inverse.

Le composé qui dévie ce plan vers la droite est dextrogyre et est affecté du signe (+)

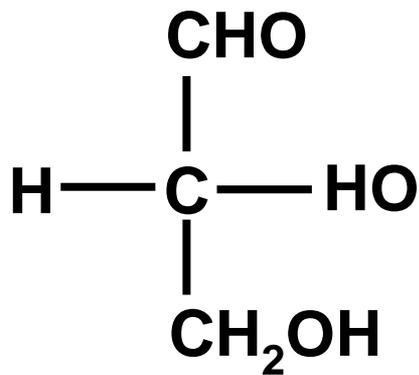
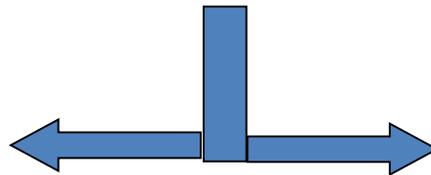
Celui qui le dévie vers la gauche est dit lévogyre et est affecté du signe (-).

La notion de pouvoir rotatoire est liée à l'existence dans la molécule d'1 ou plusieurs carbones asymétriques.

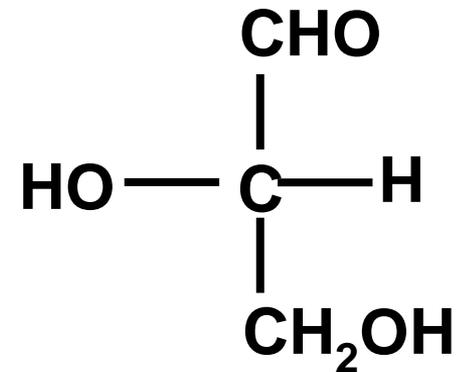
Exemple : le glyceraldéhyde



Glyceraldéhyde



D-Glyceraldéhyde



L-Glyceraldéhyde

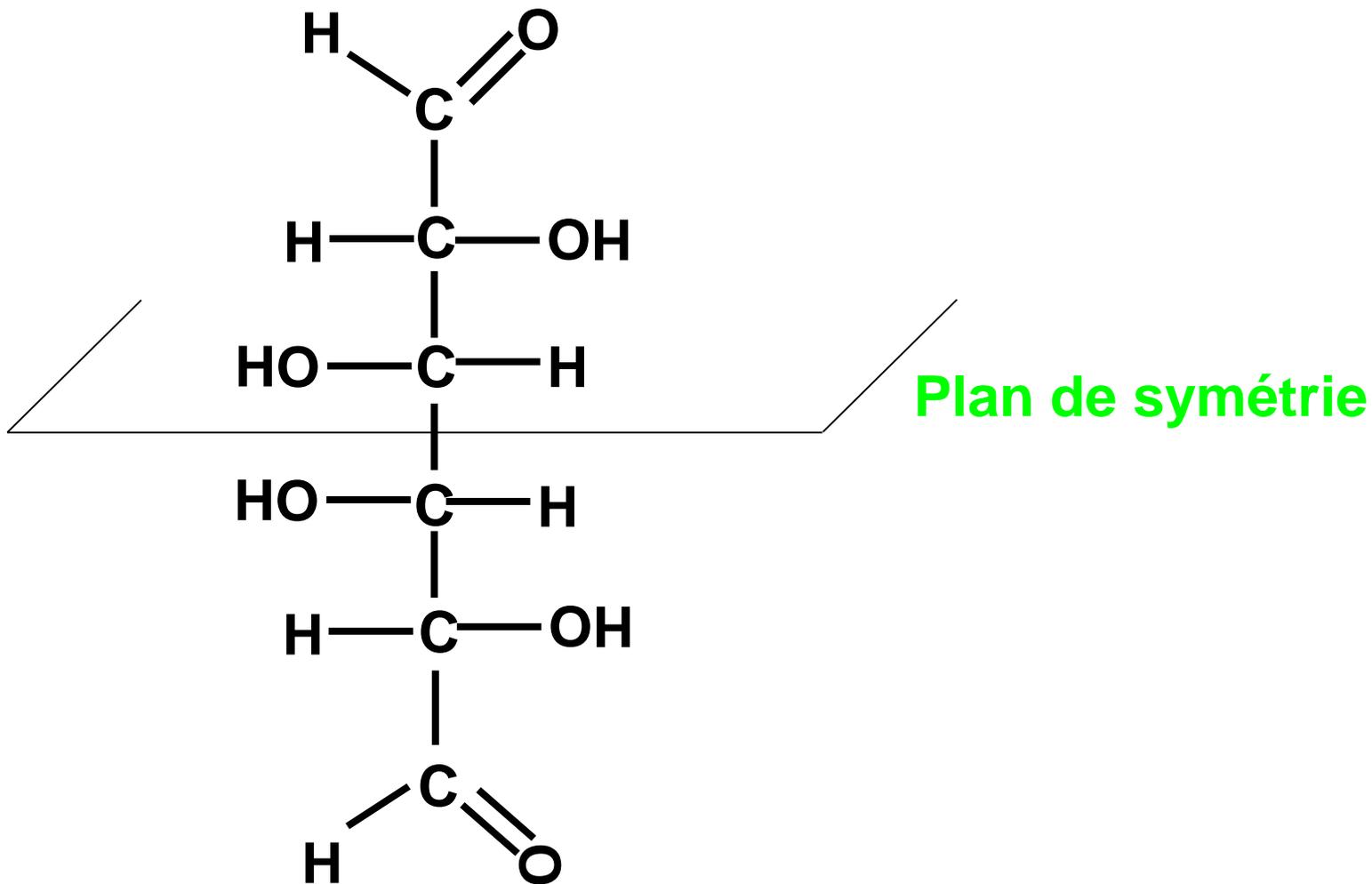
Remarques

- Si un ose possède (n) carbones asymétriques, il aura 2^n stéréoisomères possibles

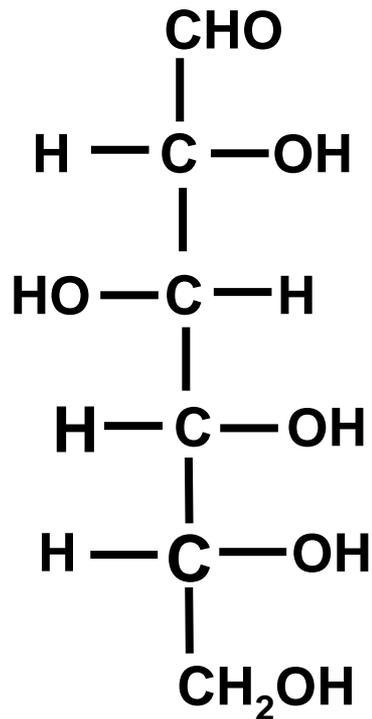
Exemple : Un aldohexose avec 4 carbones asymétriques aura 2^4 stéréoisomères soit 16 stéréoisomères

- Un ose de la série D peut être dextrogyre ou lévogyre ; il en est de même des oses de la série L.
- En général les oses naturels sont de la série D.
- Les oses ayant un **plan de symétrie ne dévient pas la lumière polarisée**, même s'ils ont un ou plusieurs carbones asymétriques.

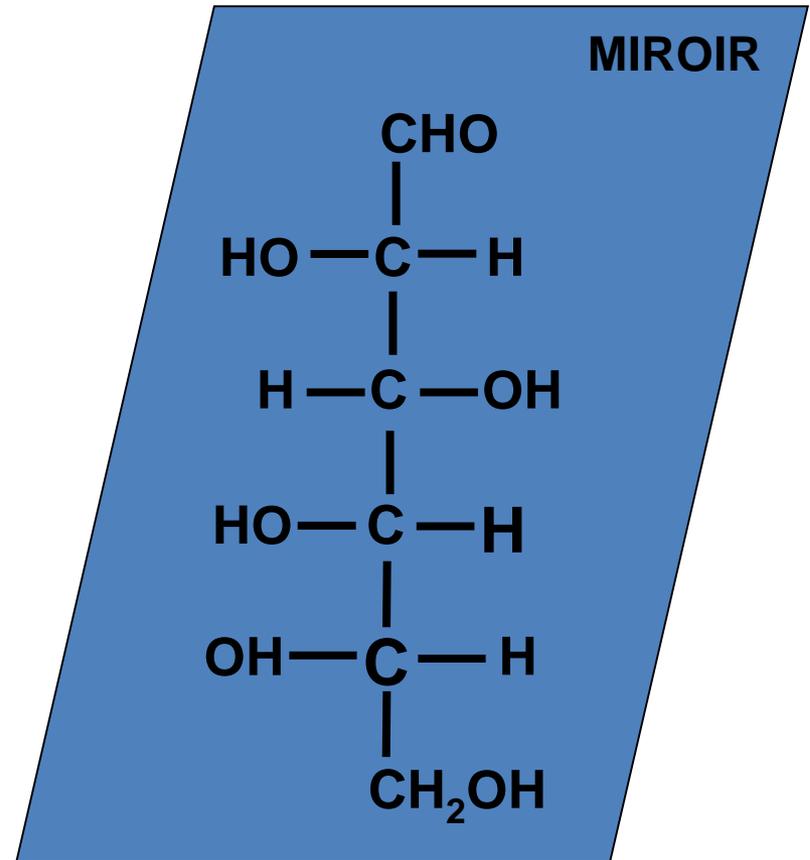
Exemple : Acide mucique (dérivé du galactose)



- Les oses de la série D et de la série L sont « images » les uns des autres dans un miroir.



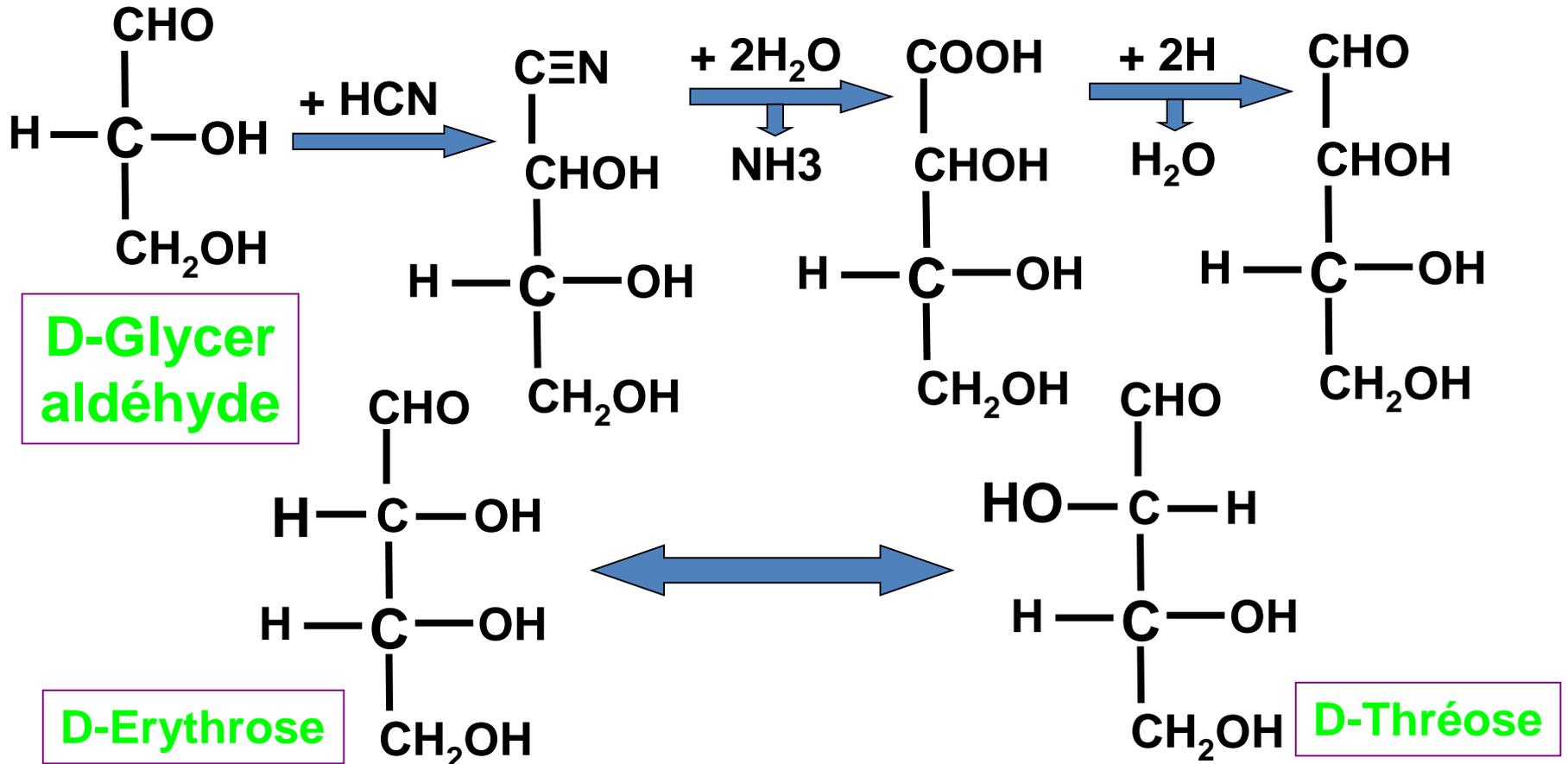
D-Glucose



L-Glucose

II.3.2. Filiation des aldoses

Selon Kiliani et Fisher, les additions de carbones se font au dessus du carbone n°1 ; Cela aboutit à un couple d' épimères.



- Erythrose et thréose sont épimères en C2
- Glucose et mannose épimères en C2
- Glucose et galactose épimères en C4

II.3.3. Filiation des cétooses

Les cétooses sont nommés en ajoutant la désinence « UL » au nom de l'aldose correspondant

Exemple : Ribose => Ribulose

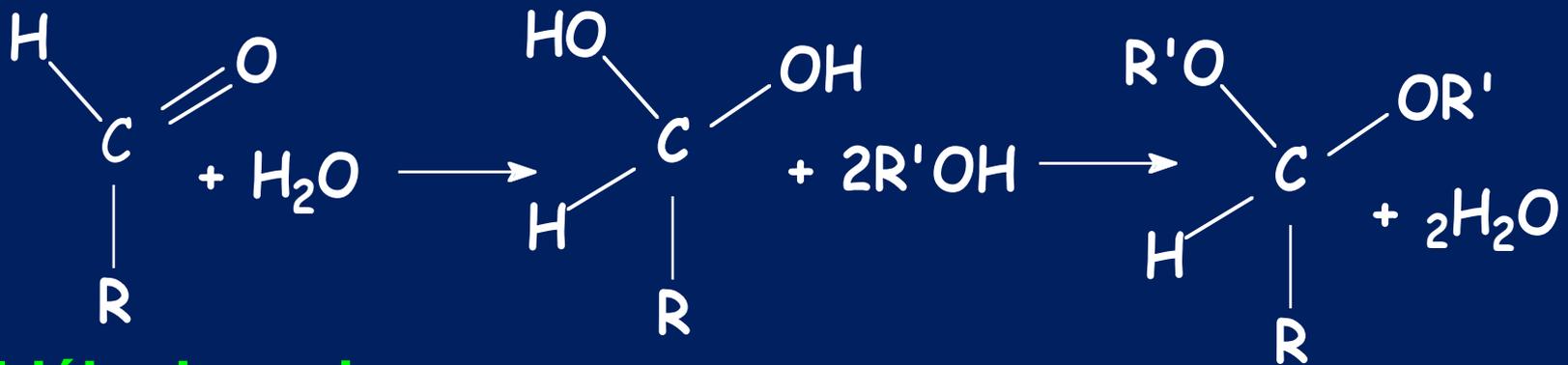
Le passage des aldoses aux cétooses se fait grâce à des isomérases.

II.4. Structure cyclique des oses

II.4.1. Objections à la formule linéaire

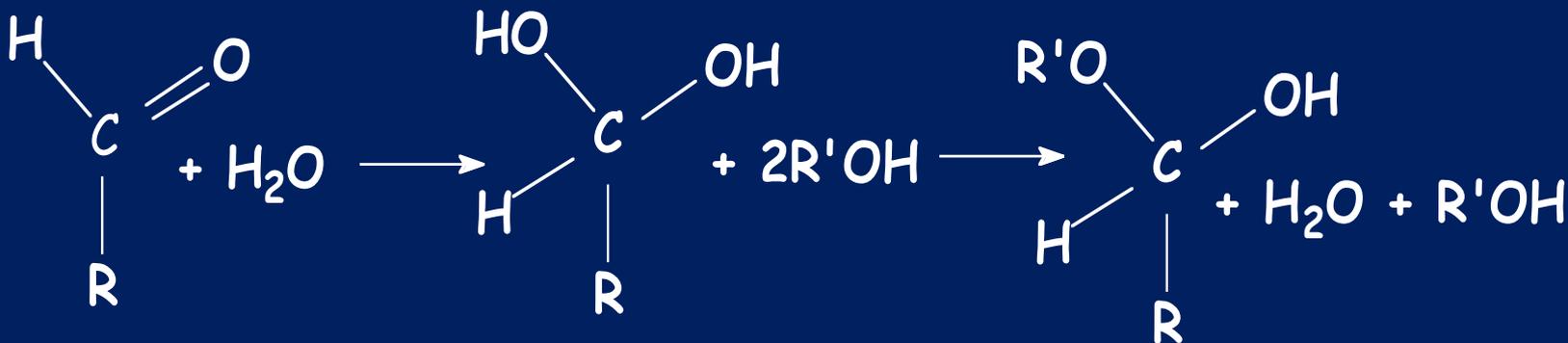
Les oses ont des propriétés chimiques que la structure linéaire ne permet pas d'expliquer.

- **Contrairement aux aldéhydes vrais, le glucose et les autres aldoses ne recolorent pas la fuchsine décolorée par le bisulfite (SO_2). Ce sont donc des pseudoaldéhydes.**
- **Les aldéhydes vrais se combinent avec 2 molécules d'alcool pour former des acétals. Avec les oses on n'a qu'un héli-acétal.**



Aldéhyde vrai

Acétal



Pseudoaldéhyde

Hémiacétal

- Le pouvoir rotatoire des oses est beaucoup plus élevé que celui des acides et des alcools correspondants et se rapproche plus de celui des lactones de ces acides.

Lactone = Ester interne entre le groupement COOH et un groupement OH du même acide.

En solution aqueuse, les oses se comportent comme s'ils avaient un nouveau centre d'asymétrie au niveau du Carbonyle

Exemple du D-Glucose

- α -D-Glucose : pouvoir rotatoire $[\alpha] = +112,7^\circ$
- β -D-Glucose : pouvoir rotatoire $[\alpha] = +18,7^\circ$
- α ou β -D-Glucose en solution $[\alpha] = +52,7^\circ$ avec 1/3 d' α -D-Glucose et 2/3 de β -D-Glucose

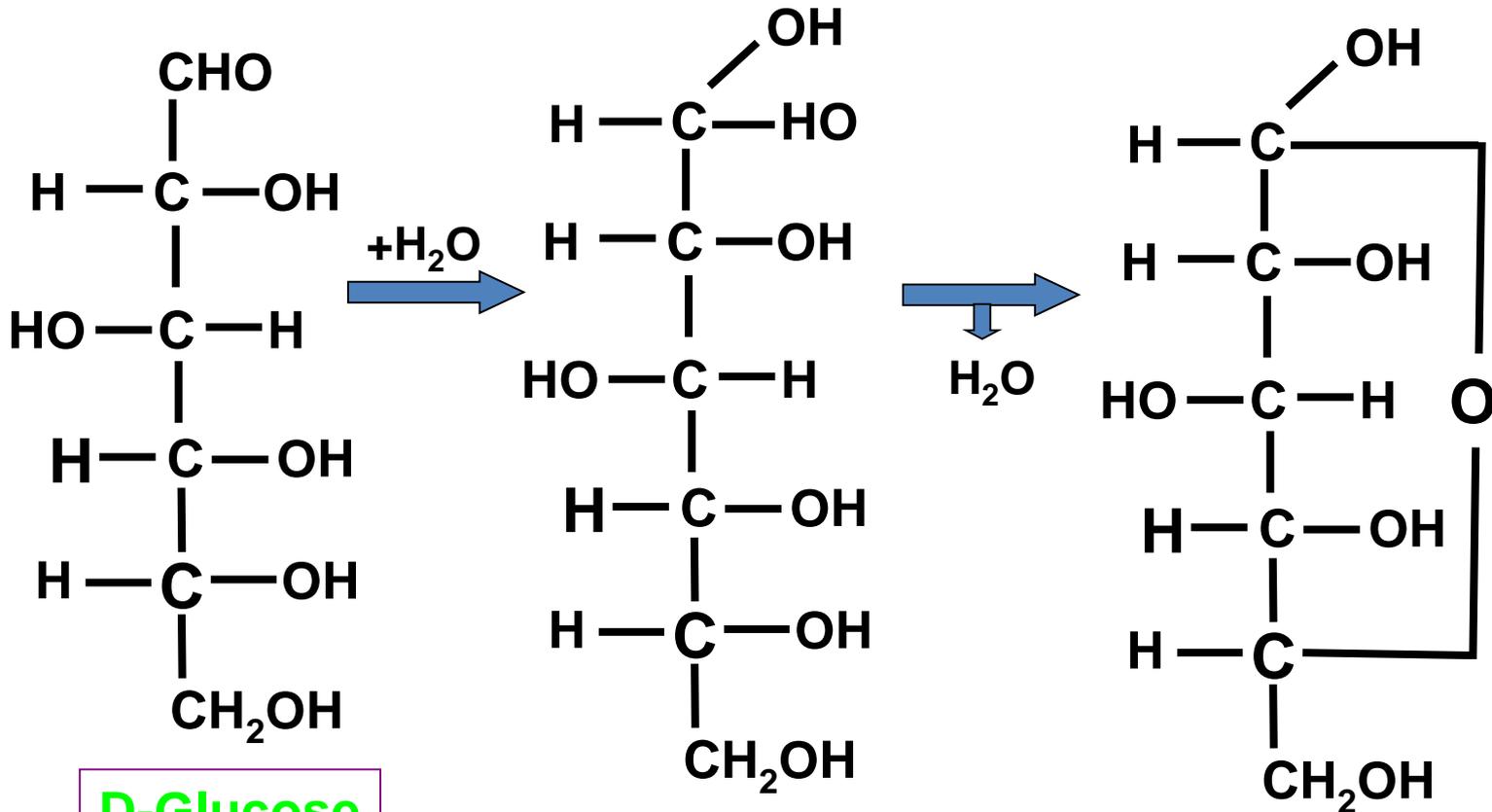
Modification du pouvoir rotatoire = **Mutarotation**

Les glucoses α et β sont appelés **anomères**

■ **Perméthylation** : Si l' on fait agir un agent méthylant puissant sur un hexose, cet ose ne peut fixer que 4 méthyles sur ses 5 hydroxyles. L' OH du carbone 4 ou 5 n' est pas méthylé.

II.4.2. Pont oxydique et formule de TOLLENS

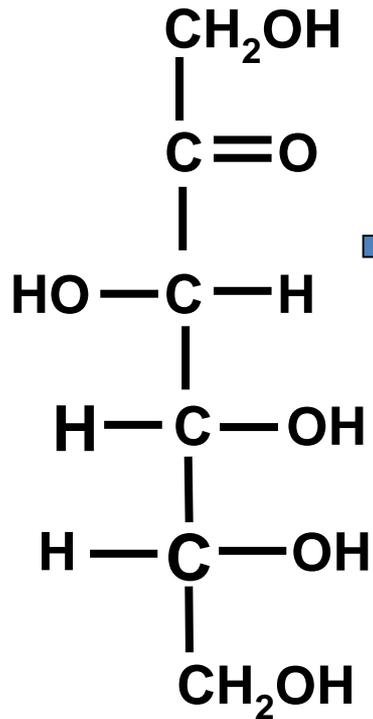
- Exemple du glucose



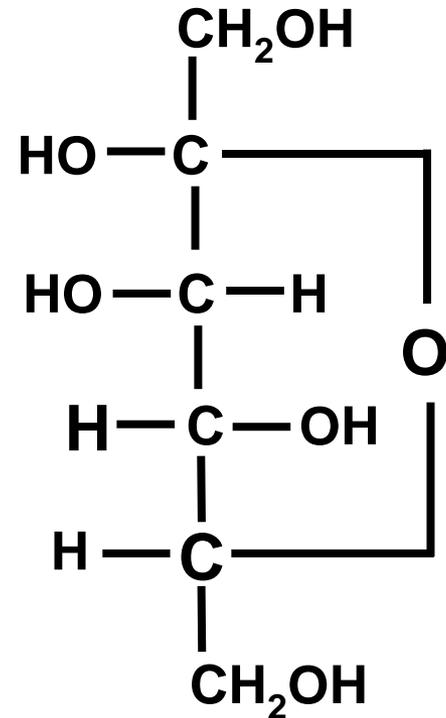
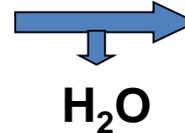
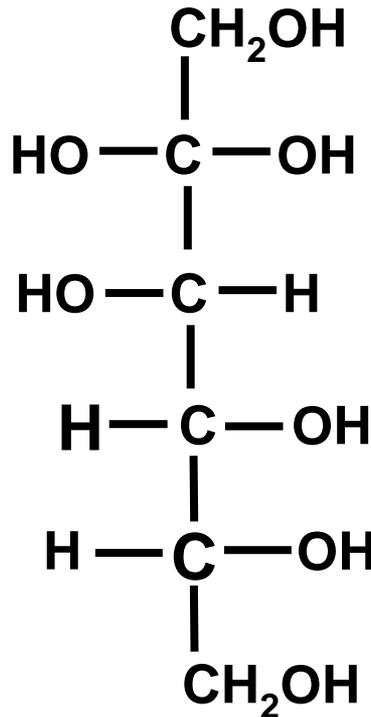
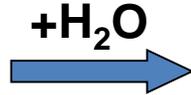
D-Glucose

Pont oxydique C1- C5
D-Glucopyranose

- Exemple du fructose (cétohexose)



D-Fructose



Pont oxydique C2- C5
D-Fructofuranose

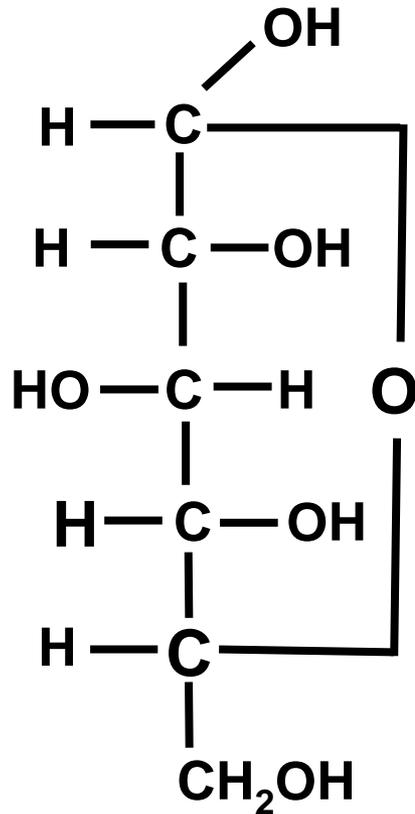
Remarques

- Pour les **alohexoses**, c' est la forme **pyranique** qui est la plus stable.
- Pour les cétohexoses et les pentoses, c' est la forme furanique qui est la plus stable.
- L'existence du pont oxydique permet de comprendre :
 - La formation du semi acétal
 - Le résultat de la méthylation
 - Le pouvoir rotatoire plus élevé

II.4.3. Formule de HAWORTH

- Les 5 carbones et l'oxygène sont dans un même plan
- Les OH tournés vers la droite sont en dessous
- Les OH tournés vers la gauche sont au dessus

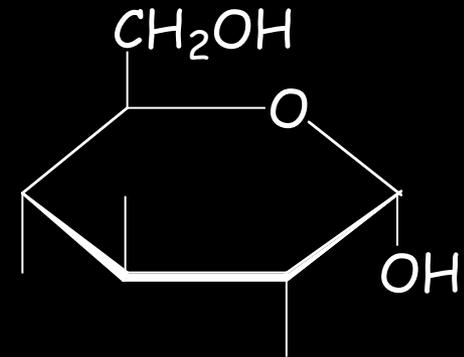
Exemple : le D-Glucopyranose



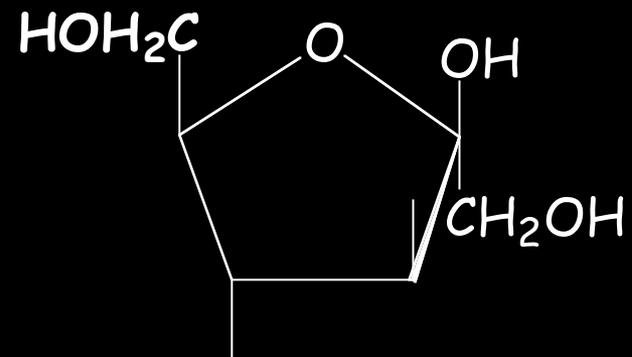
Remarques

- Dans la série D, si le carbone terminal est extérieur au cycle, il est orienté vers le haut. C' est l' inverse dans la série L.
- Dans la forme α , l' hydroxyle anomérique est toujours en position trans par rapport au dernier carbone extérieur au cycle. Cette position est cis dans la forme β .

Exemples



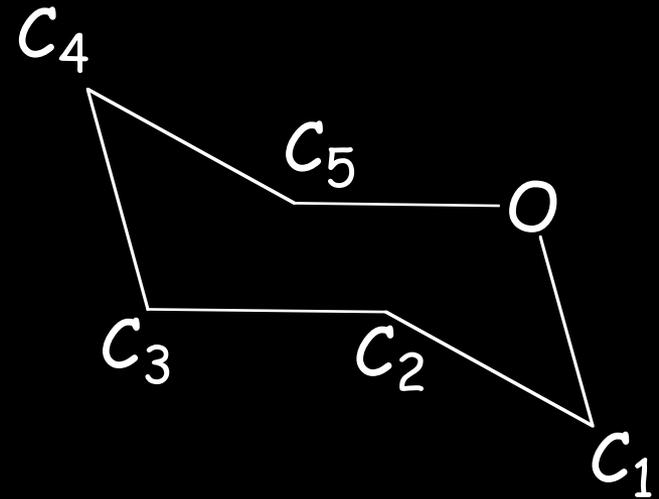
α -D-Glucopyranose



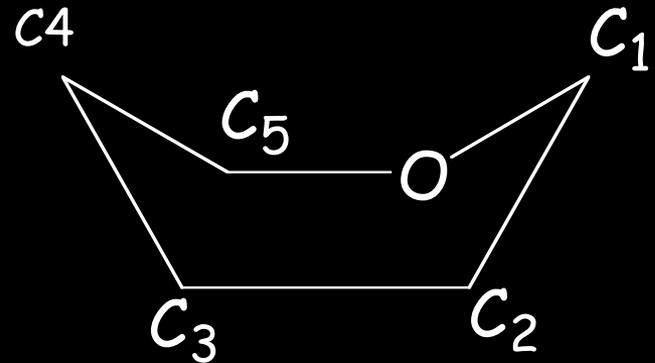
β -D-Fructofuranose

II.4.4. Formule de REEVES

- **La forme chaise** : Plan équatorial contenant les carbones 2, 3, 5 et l'atome d'oxygène. C_4 est au dessus du plan et C_1 en dessous. C' est la forme stable des oses naturels.



- **La forme bateau** :
Ce sont les mêmes plans
mais C_1 et C_4 sont au
dessus



II.5. Propriétés des oses

II.5.1. Propriétés physiques

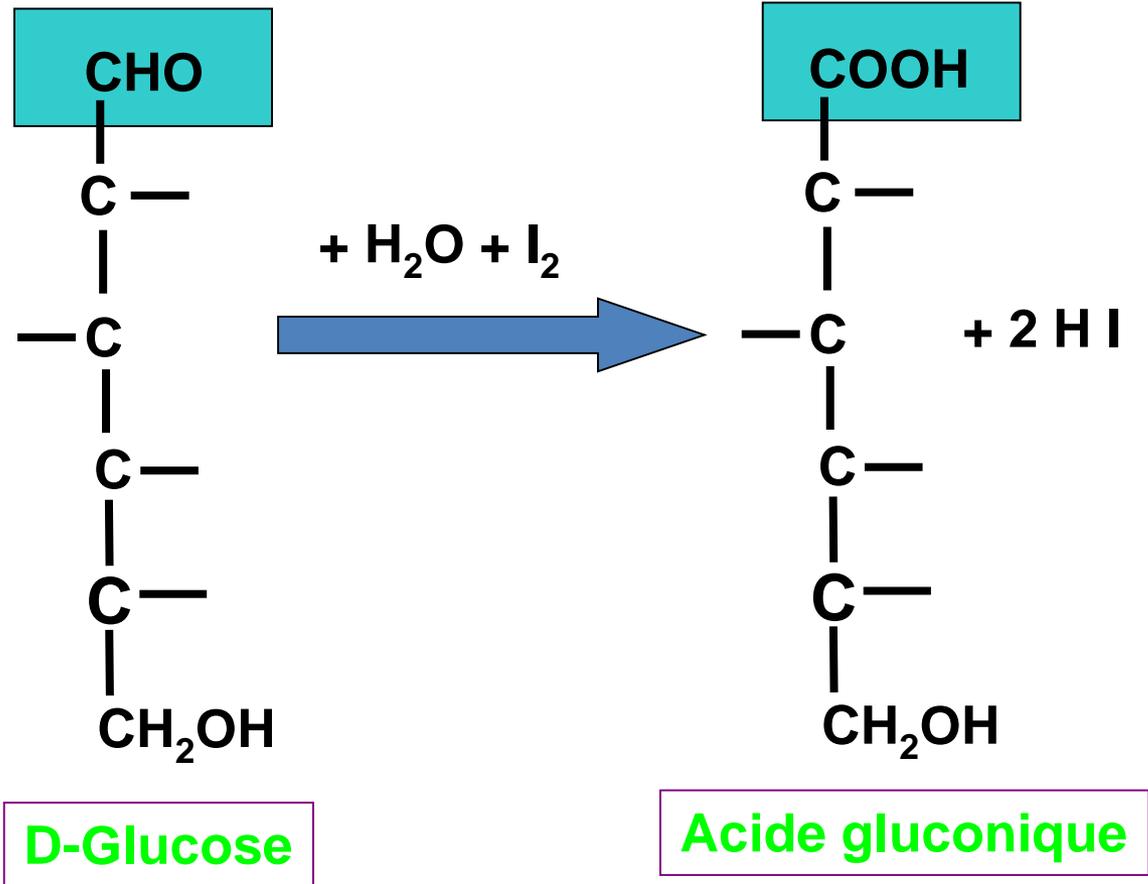
- Solides blancs, cristallisés, sucrés
- Très solubles dans l'eau
- Insolubles dans les solvants apôlaire
- Doués d'activité optique en solution

II.5.2. Propriétés chimiques des oses

☞ Propriétés de la fonction carbonylée

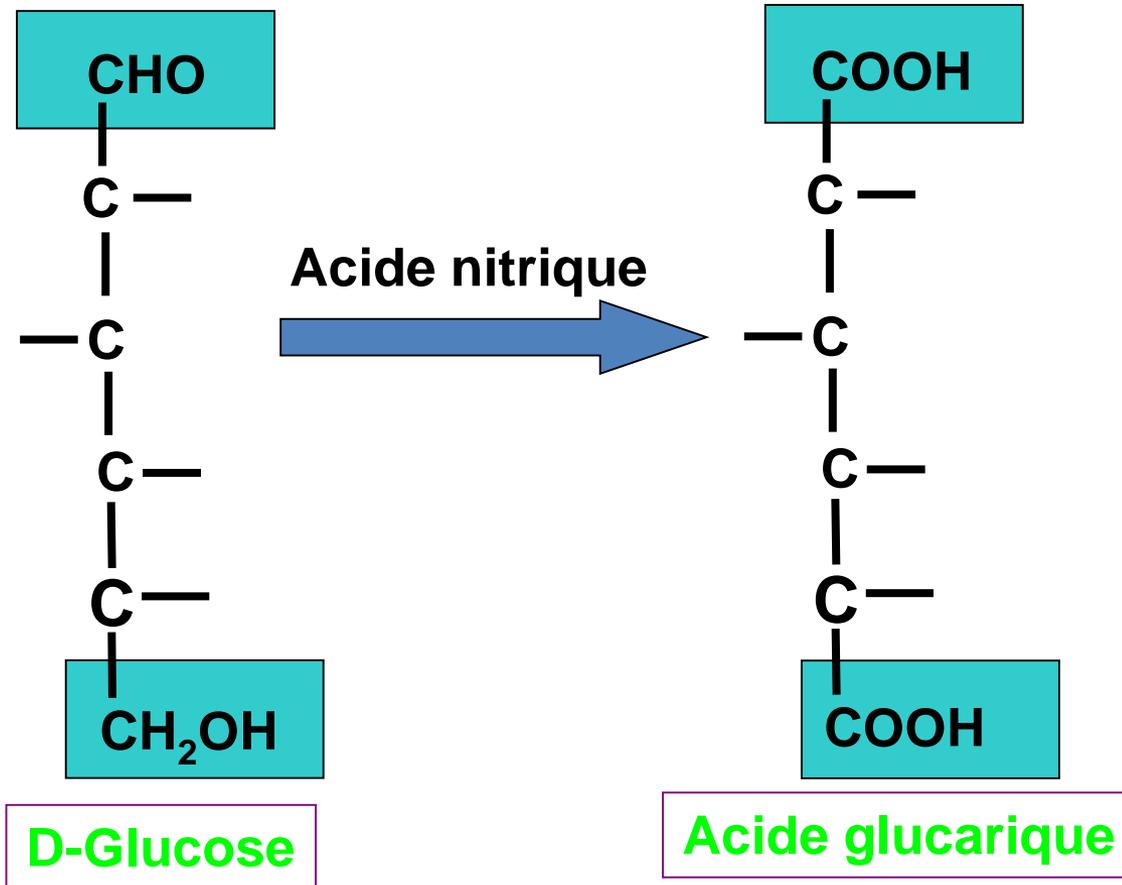
- Formation de semi-acétals
- Réactions d'oxydation
 - Oxydation douce par l'iode en milieu alcalin
 - Spécifique des aldoses
 - Donne des acides aldoniques

Exemple du glucose



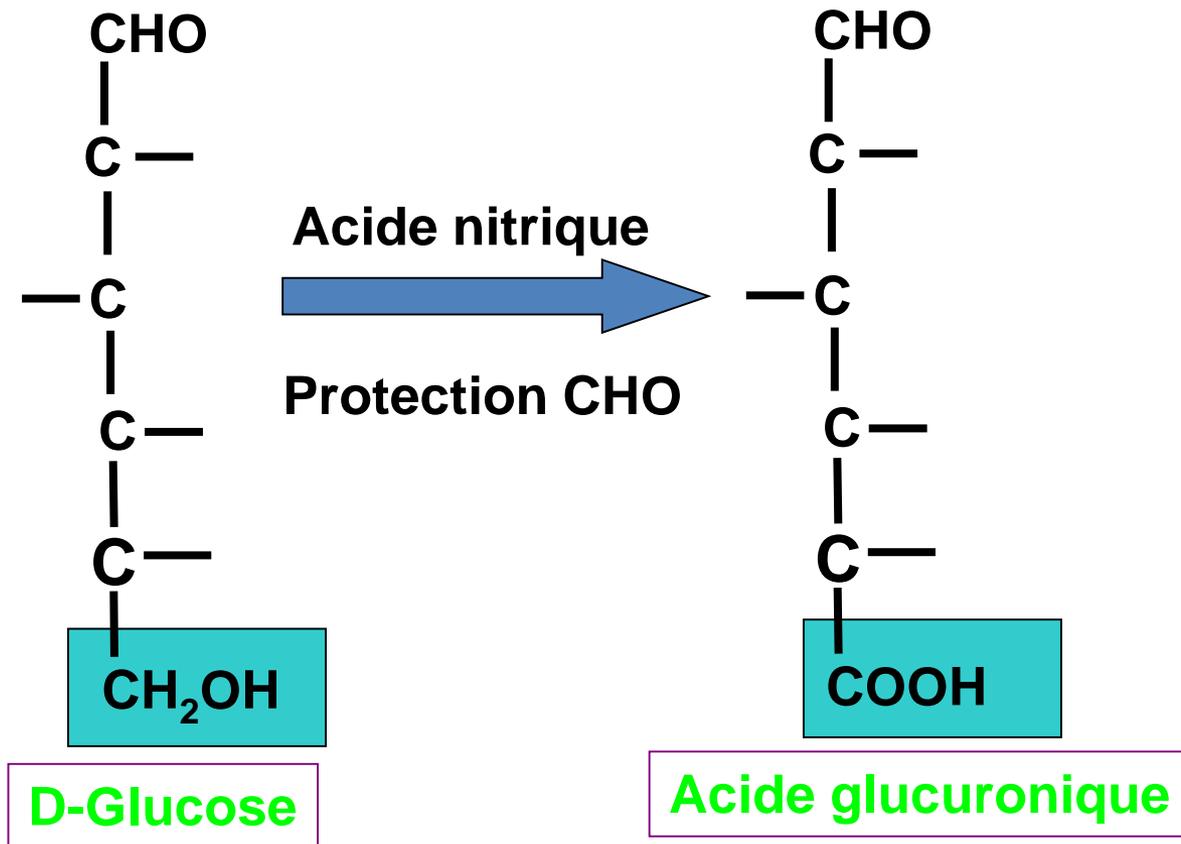
– Oxydation énergétique

- Avec l'acide nitrique
- Donne un diacide appelé acide aldarique ou saccharique



– Oxydation énergétique avec protection du carbonyle

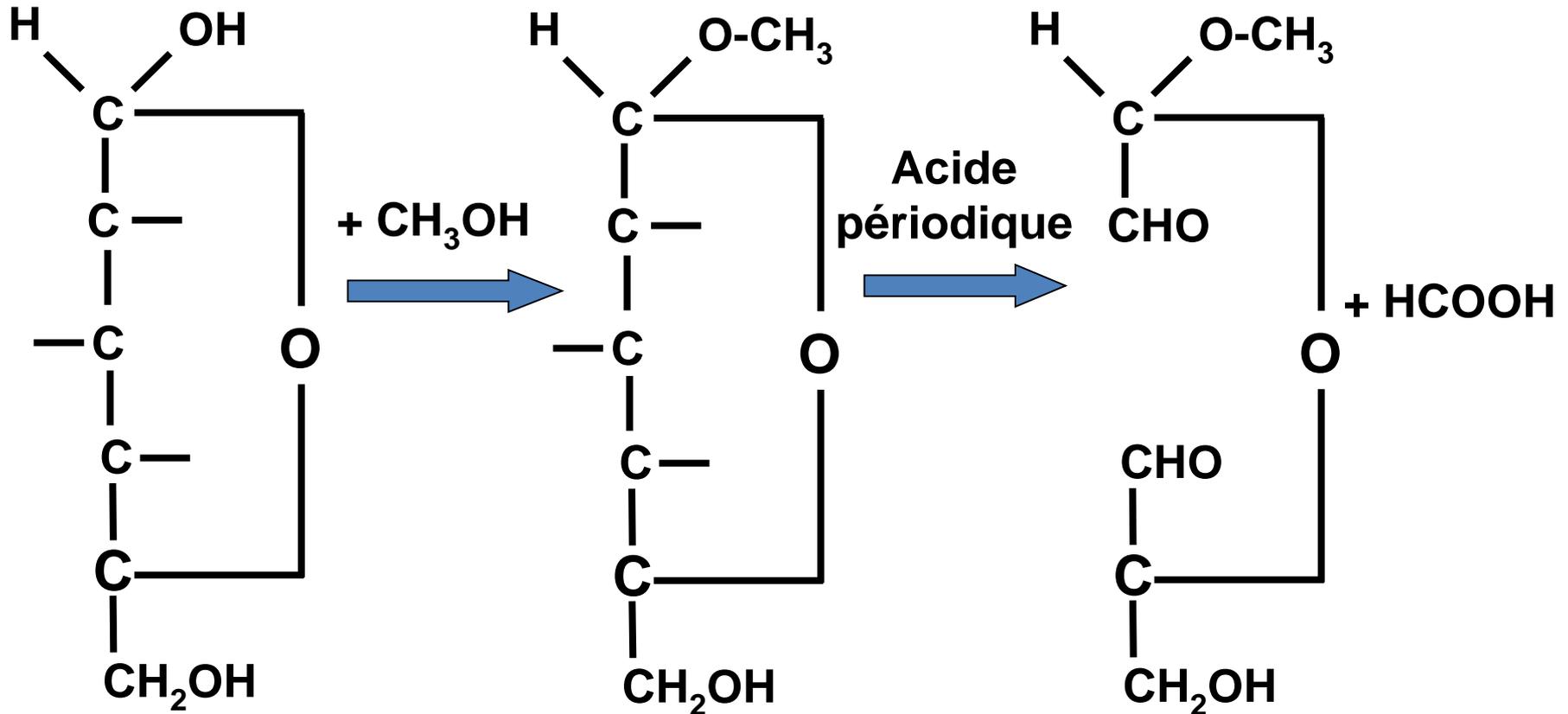
- Seule fonction alcool primaire oxydée
- Formation d'acides uroniques (rôle biologique)



– Oxydation par l'acide périodique

- Clivage oxydatif du cycle
- Coupures entre carbones portant OH libres
- Permet détermination nature du cycle
 - **Furanose** → simple dialdéhyde
 - **Pyranose** → dialdéhyde + acide formique (HCOOH)

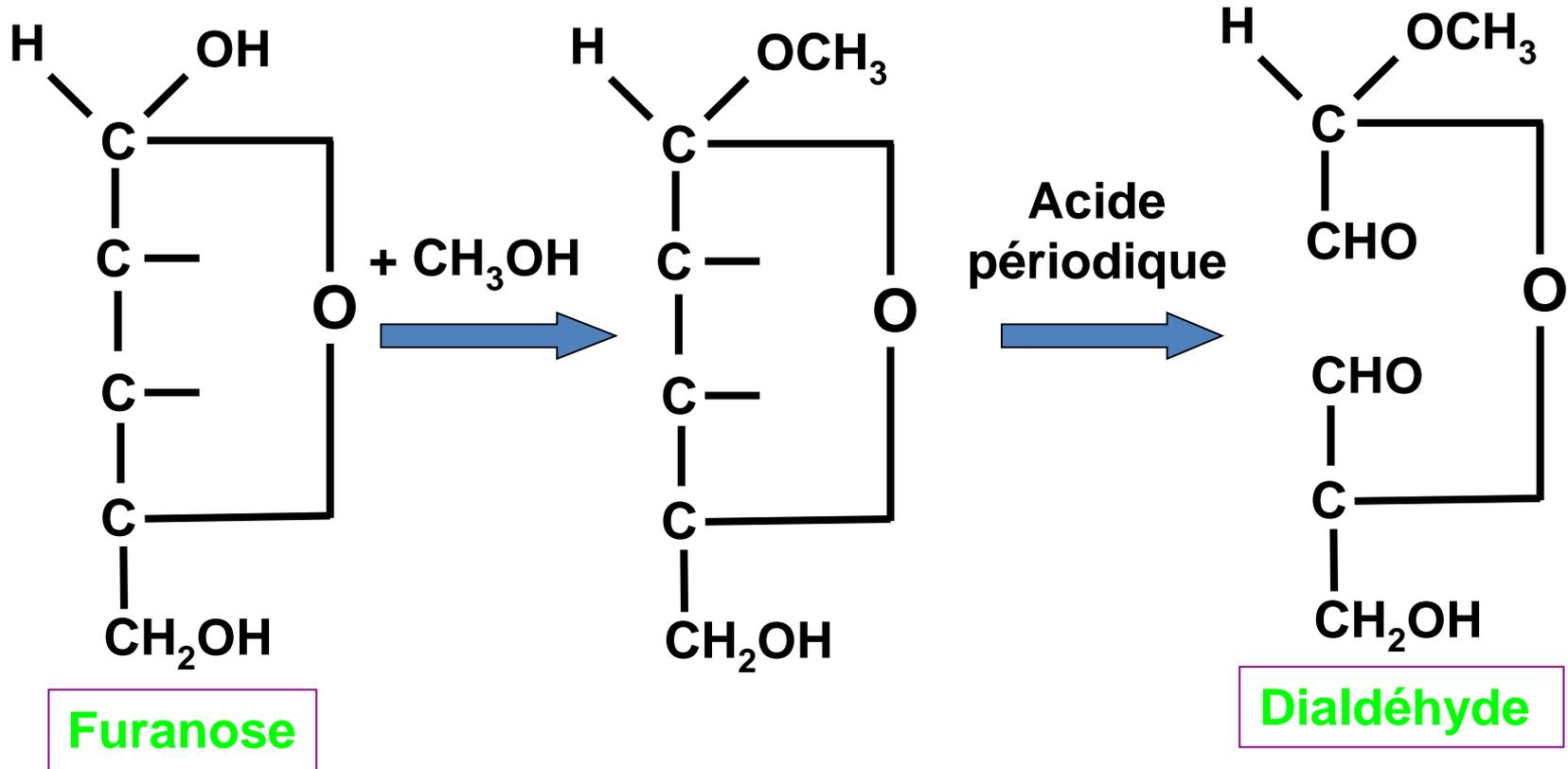
Exemple cycle pyranique



Pyranose

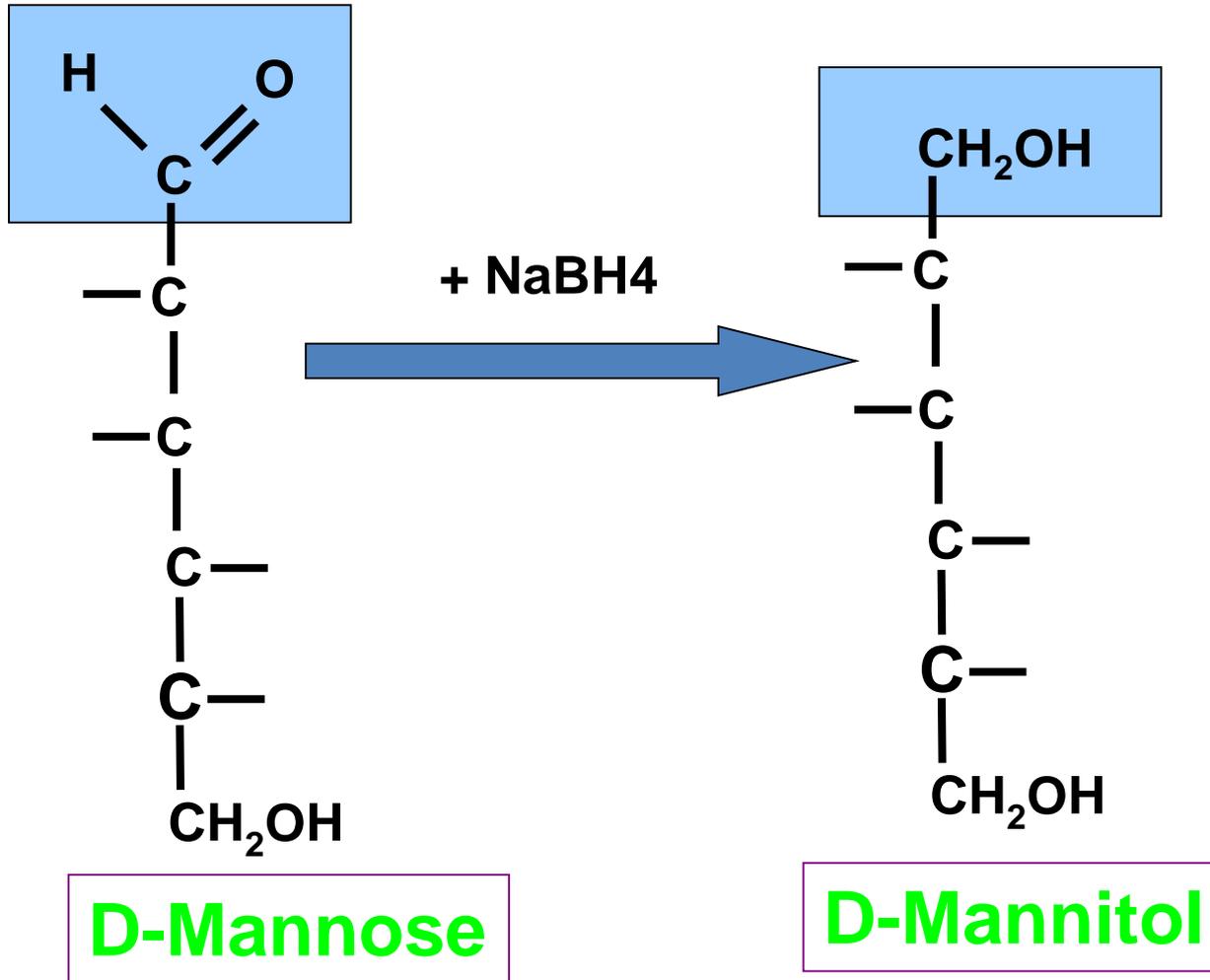
Dialdéhyde
+ Acide formique

Exemple cycle furanique

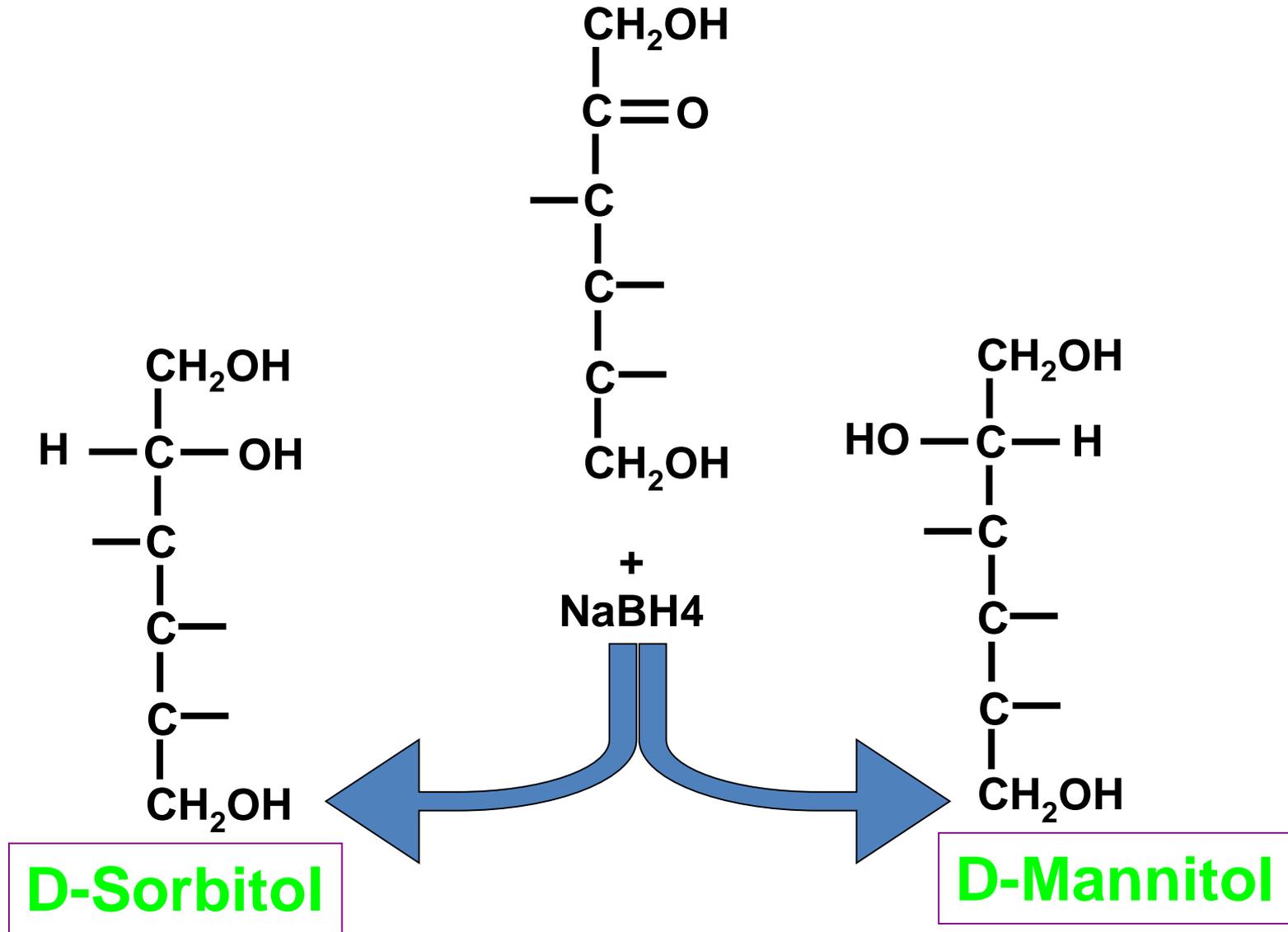


- Réactions de réduction :
 - Par action d' un borohydrure alcalin
 - Transformation aldéhydes et cétones en alcools appelés polyols ou itols
 - A partir d' un aldose → un type de polyol
 - A partir d' un cétose → 2 polyols épimères en C₂

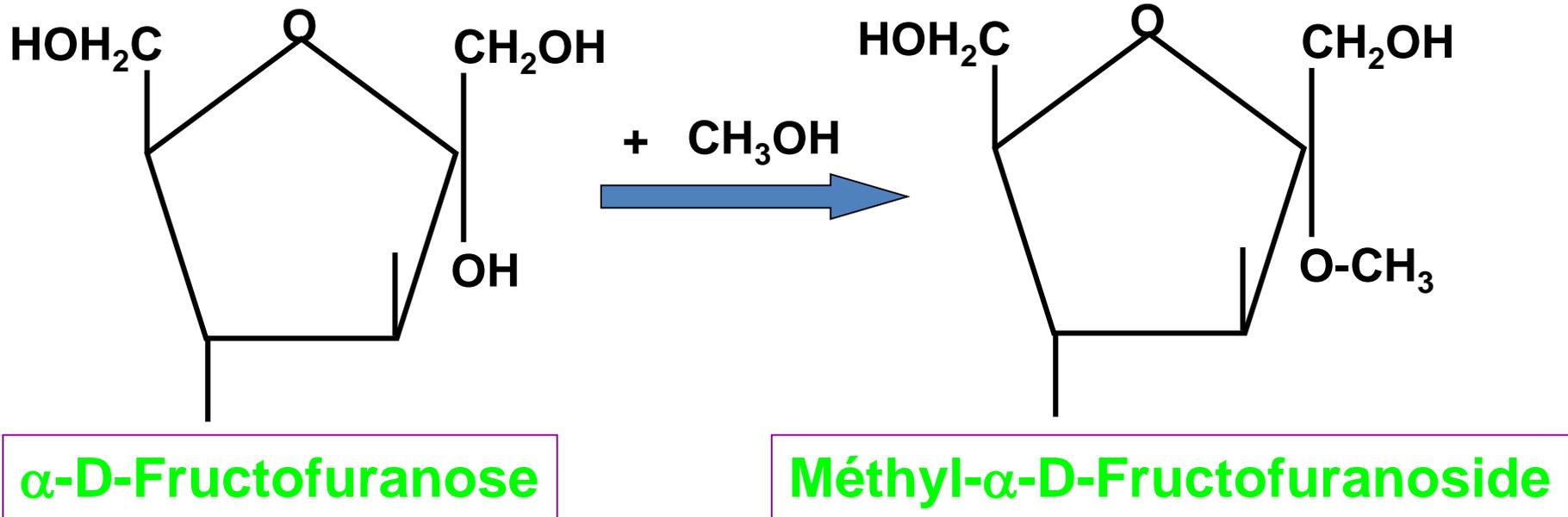
Exemple du D-Mannose (aldose)



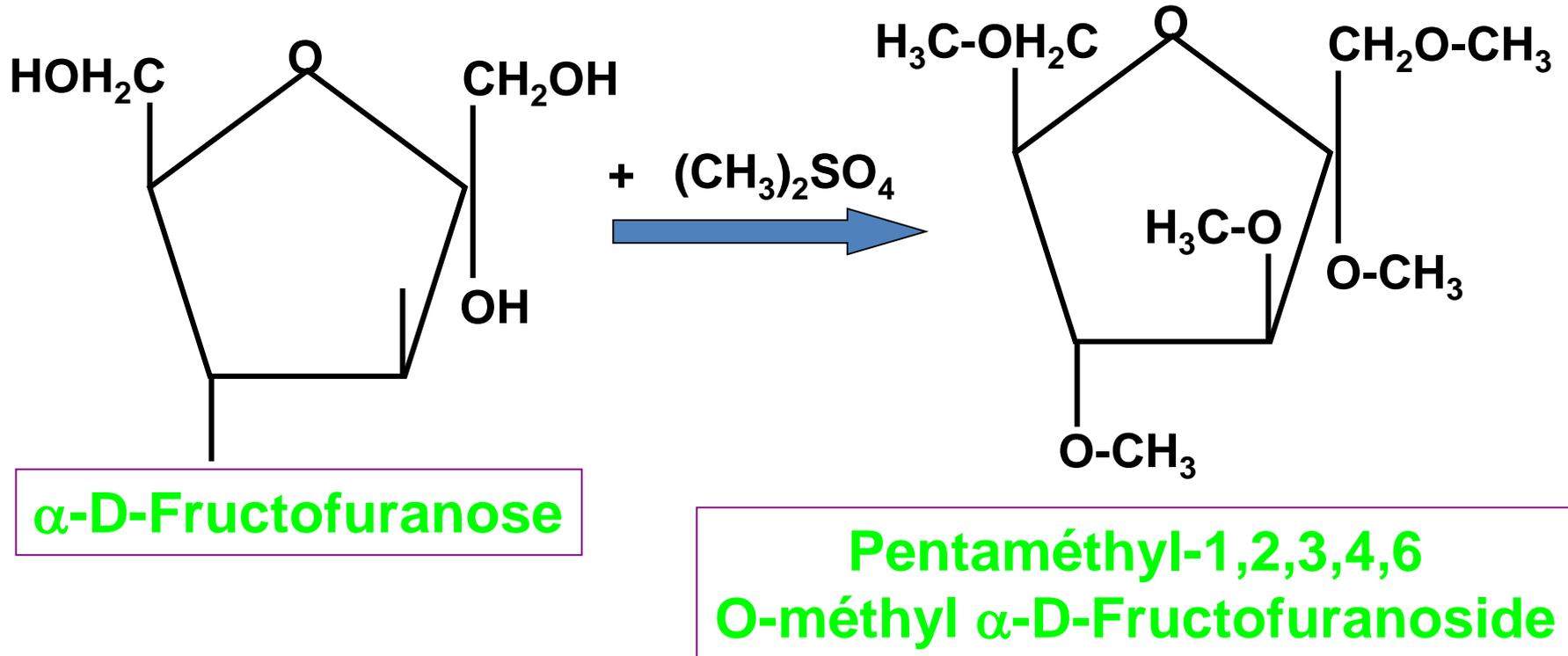
Exemple du fructose (cétose)



- Réactions d'addition et de substitution : Formation d'osides par liaison osidique ou glycosidique

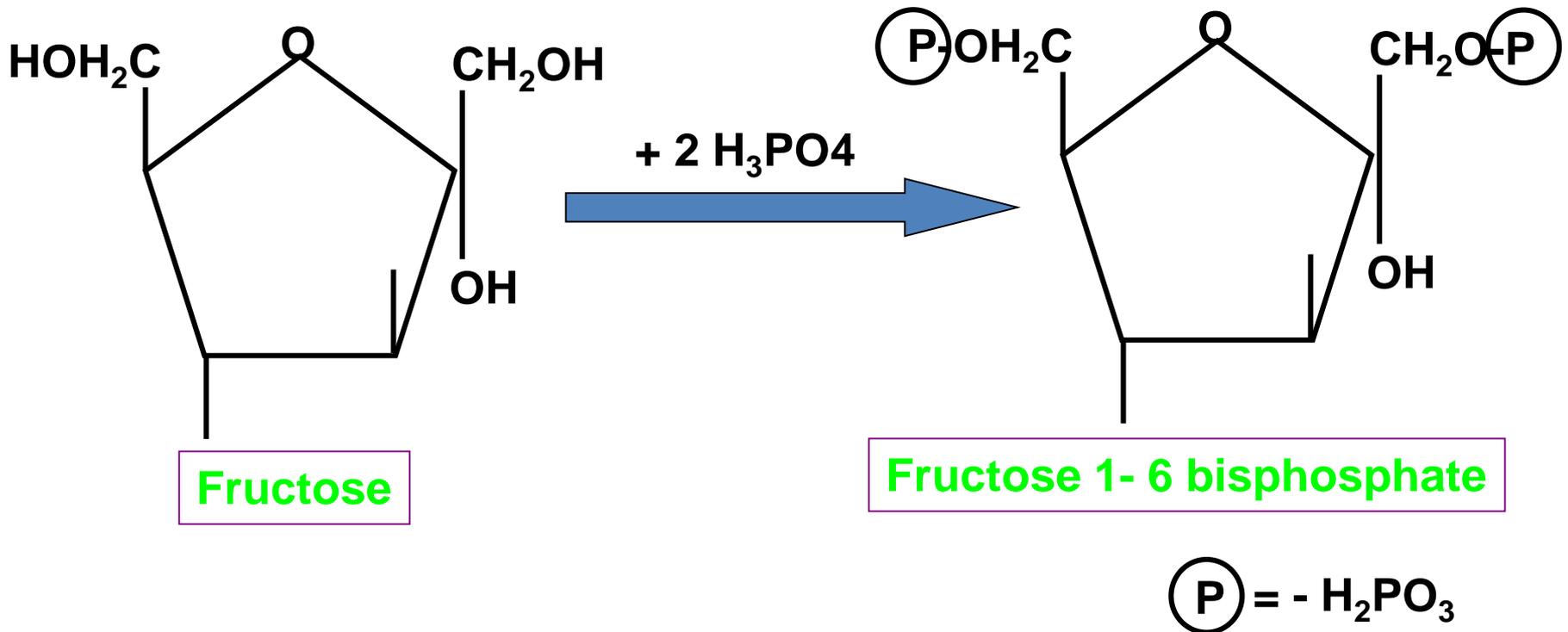


- **Perméthylation** : Réalisée avec du sulfate de méthyle en milieu alcalin. Aboutit à la méthylation de tous les hydroxyles libres.

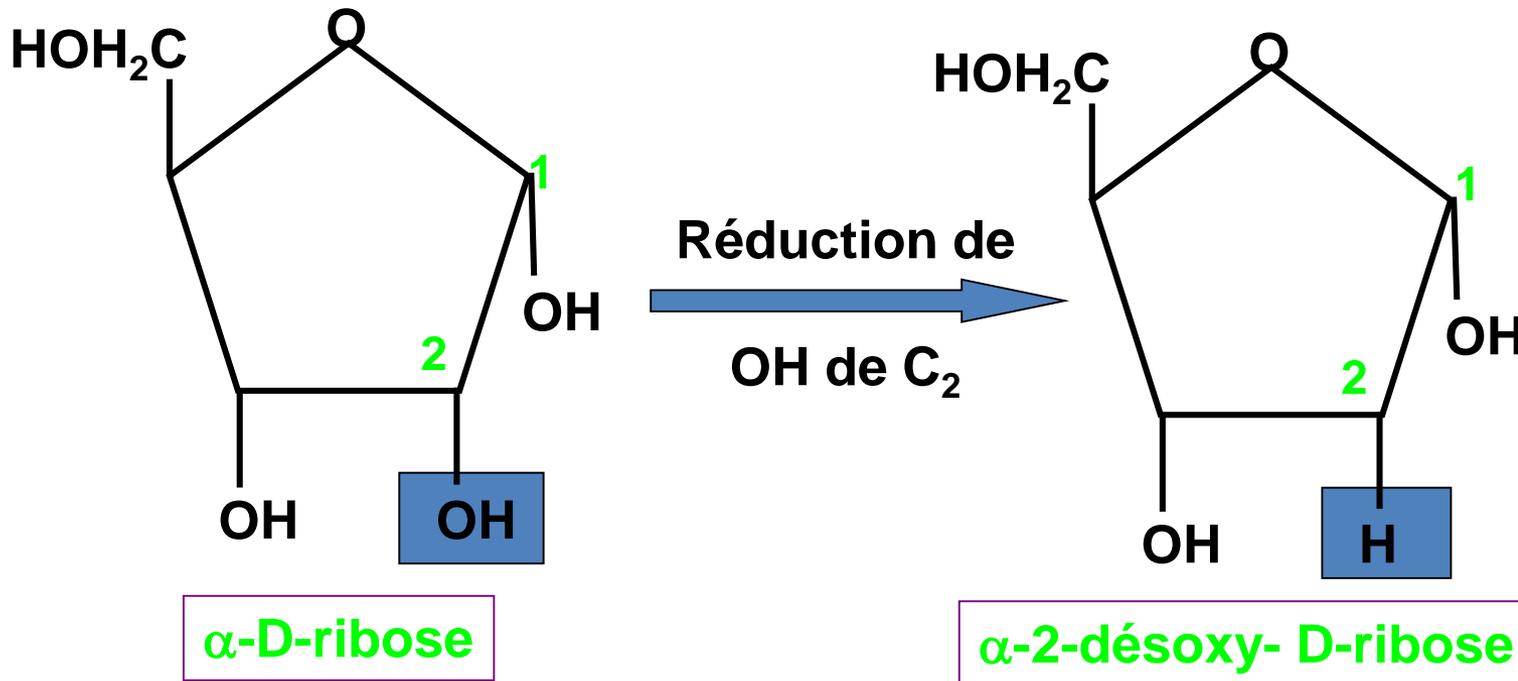


👉 Propriétés liées à la présence des alcools

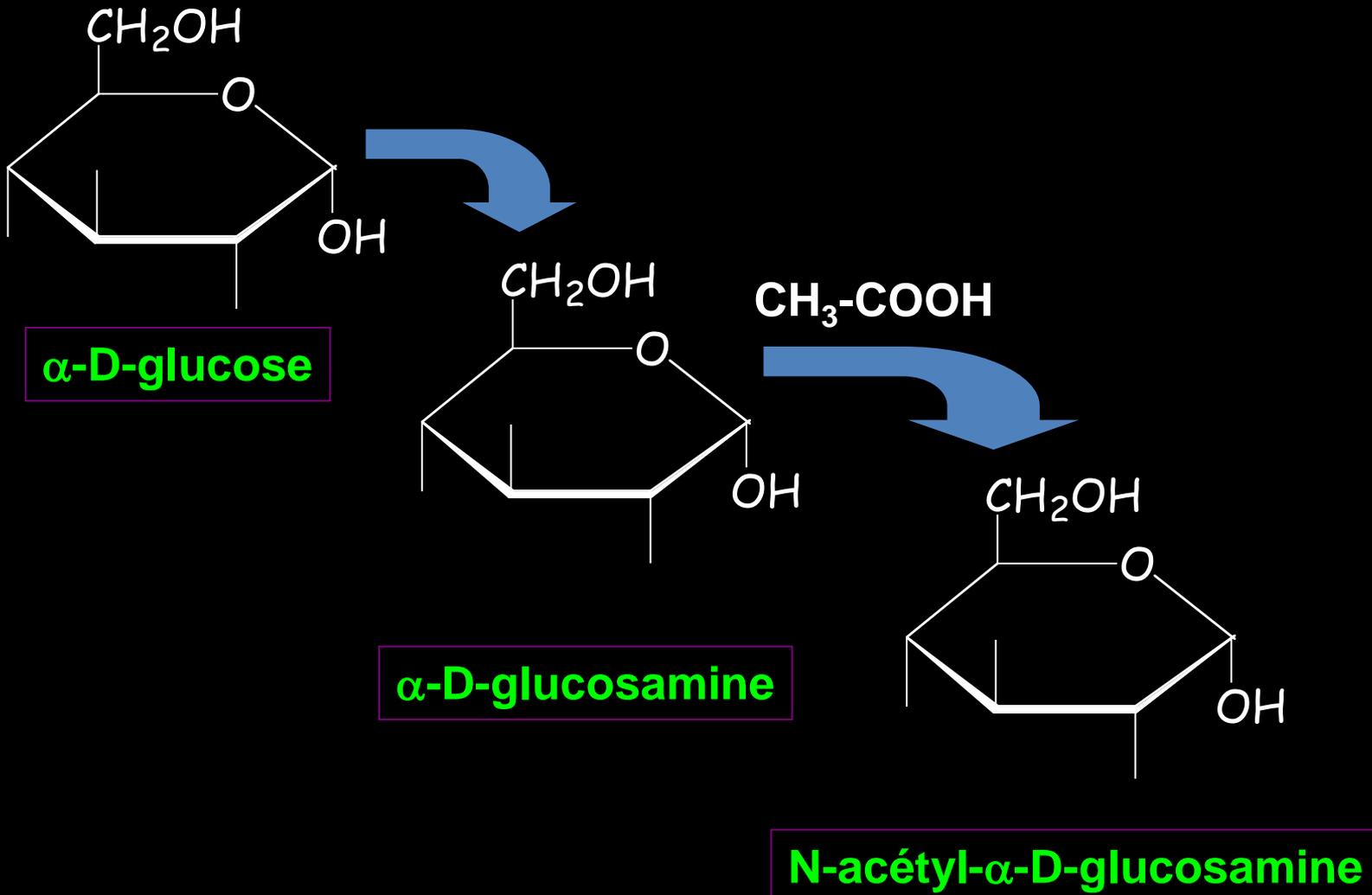
- Formation d'ethers (voir méthylation)
- Formation d'esters : Par condensation avec des acides. Importance des esters phosphoriques



- Formation de sucres désoxy : Sucres obtenus par réduction d'un ou de plusieurs hydroxyles

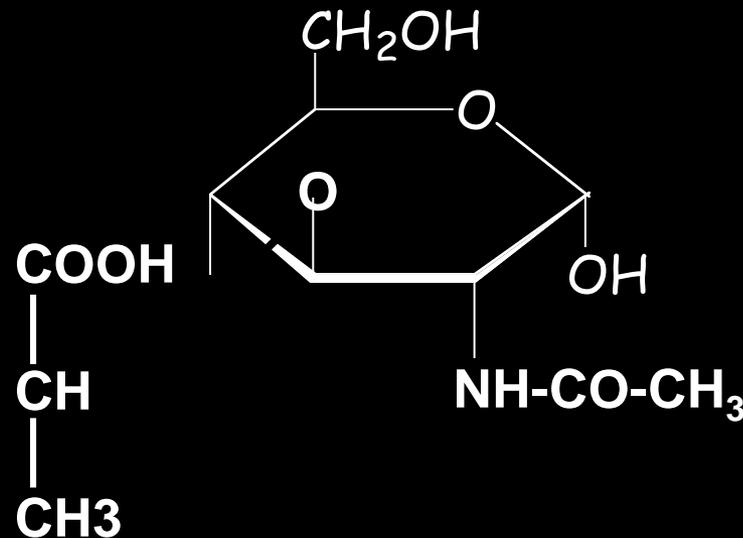


- Formation d'osamines
 - Radical OH de C₂, remplacé par radical NH₂
 - Radical aminé en général acétylé (CH₃-COOH)



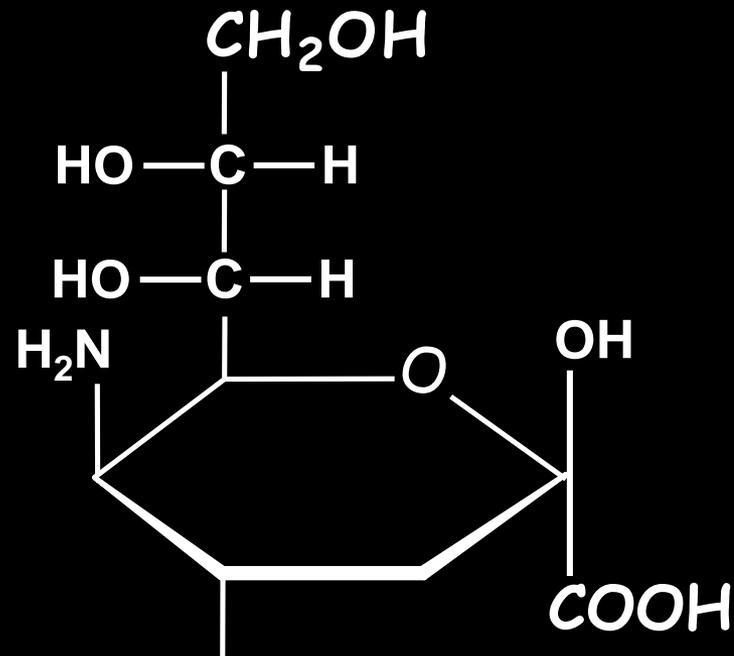
Remarque : Il existe deux importants dérivés d'osamines

- L'acide N-acétyl-muramique
 - Condensation N-acétyl-glucosamine + lactate
 - Responsable rigidité paroi bactérienne



■ **Acide neuraminique** = Acide sialique

➤ Condensation D-mannosamine + pyruvate

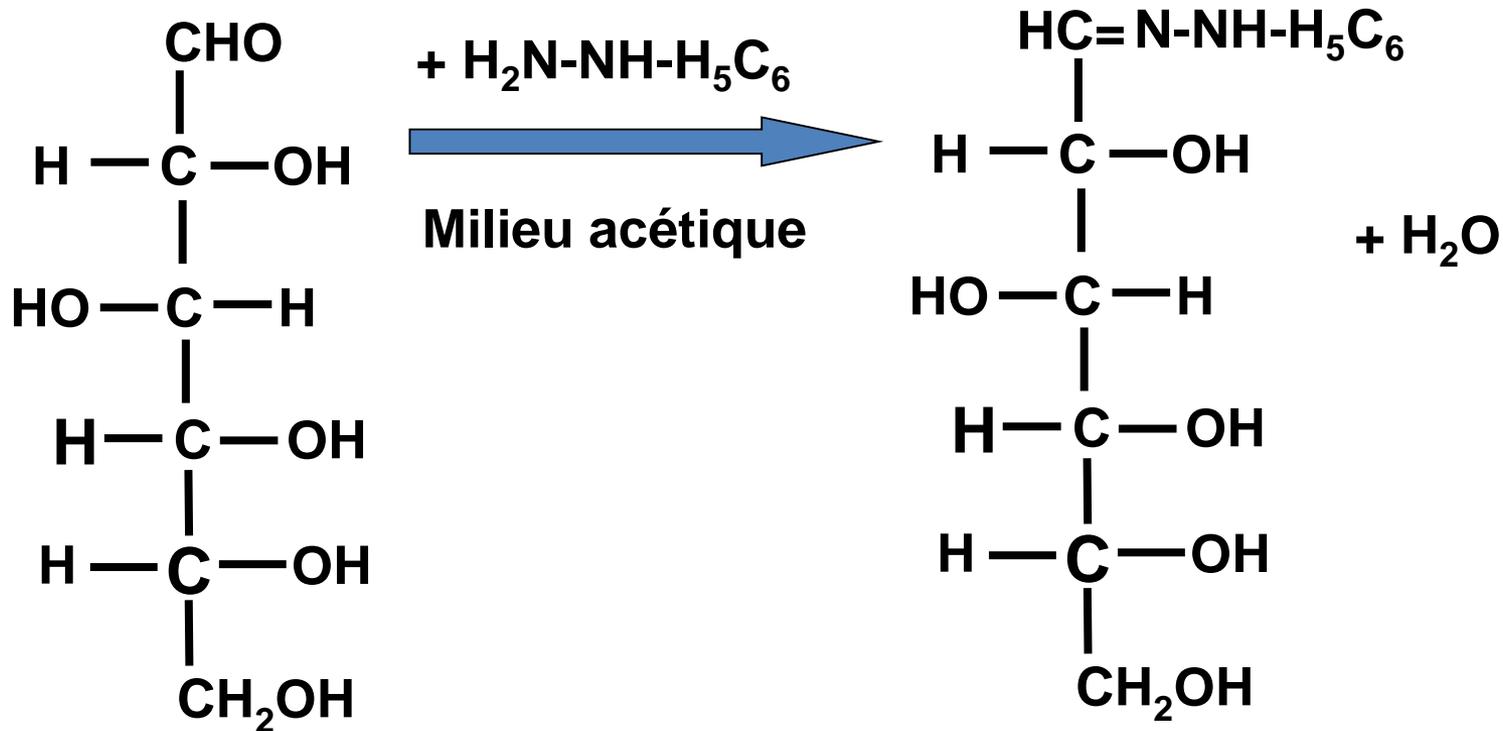


■ L'acide neuraminique acétylé, conduit à l'acide **N-acétyl-neuraminique**

👉 Contiguïté fonction alcool et carbonyle

- Formation osazones après action base azotée
- Action phénylhydrazine sur le D-glucose

A froid

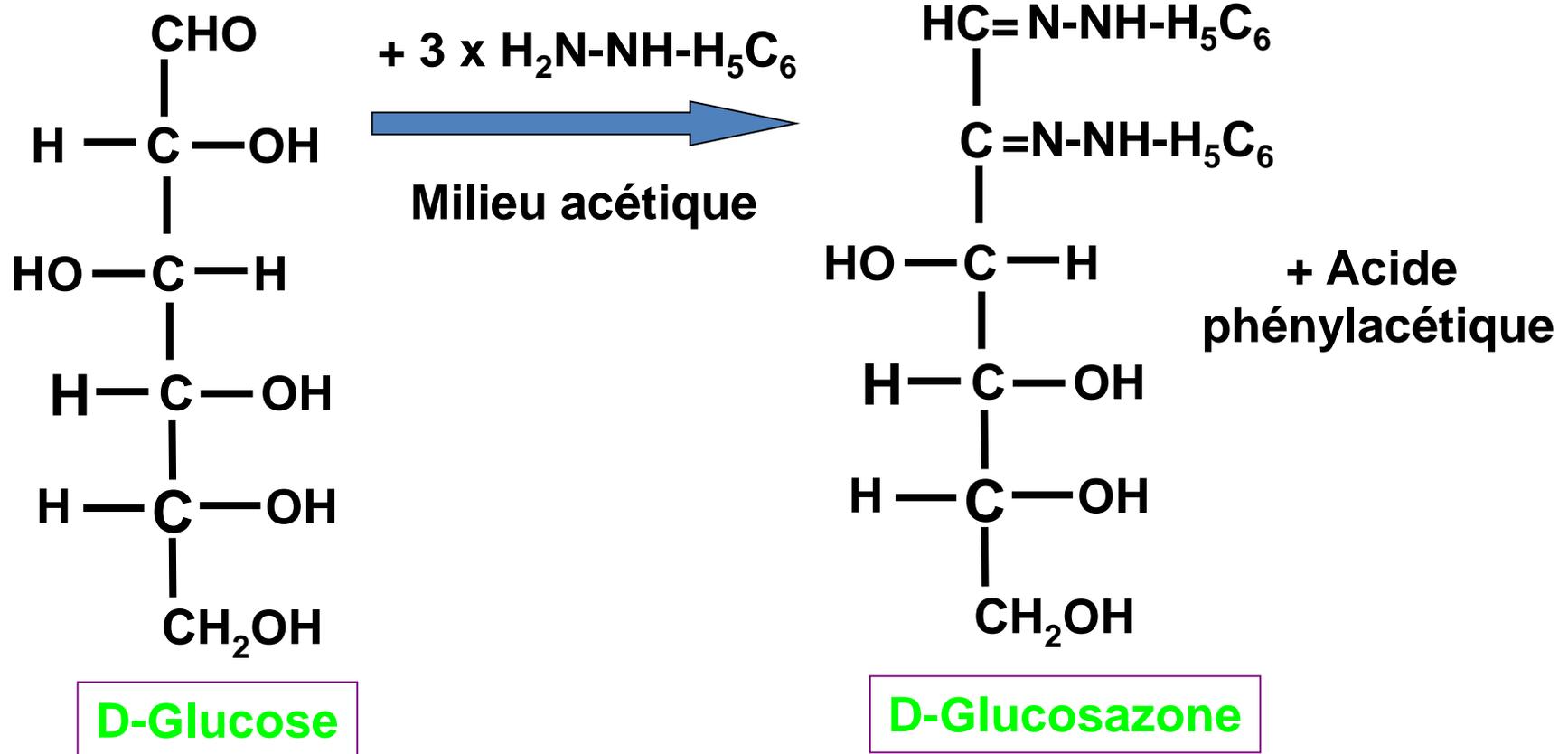


D-Glucose

D-Glucose phénylhydrazone

A chaud

■ Formation osazones par fixation de deux molécules de phénylhydrazine



Remarques

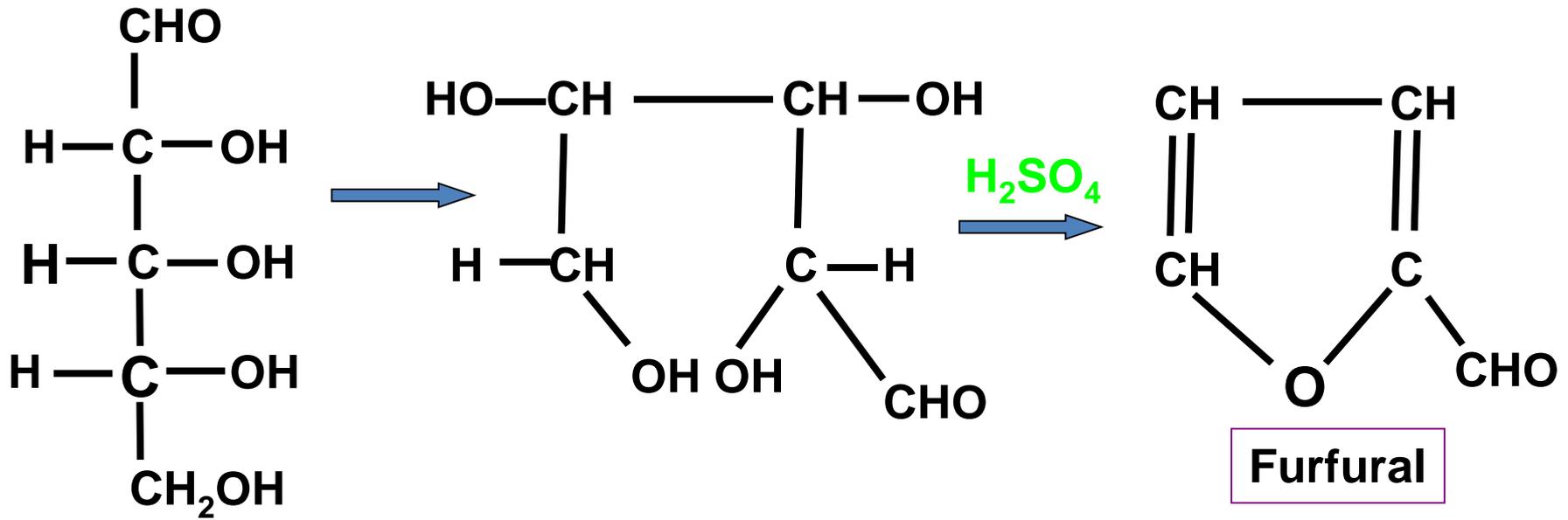
- Deux aldoses épimères en C2 et leur cétose correspondant donnent la même osazone.
- Ainsi glucose, mannose et fructose donnent le glucosazone.
- Application : Identification oses dans liquides biologiques.

👉 Réactions analytiques

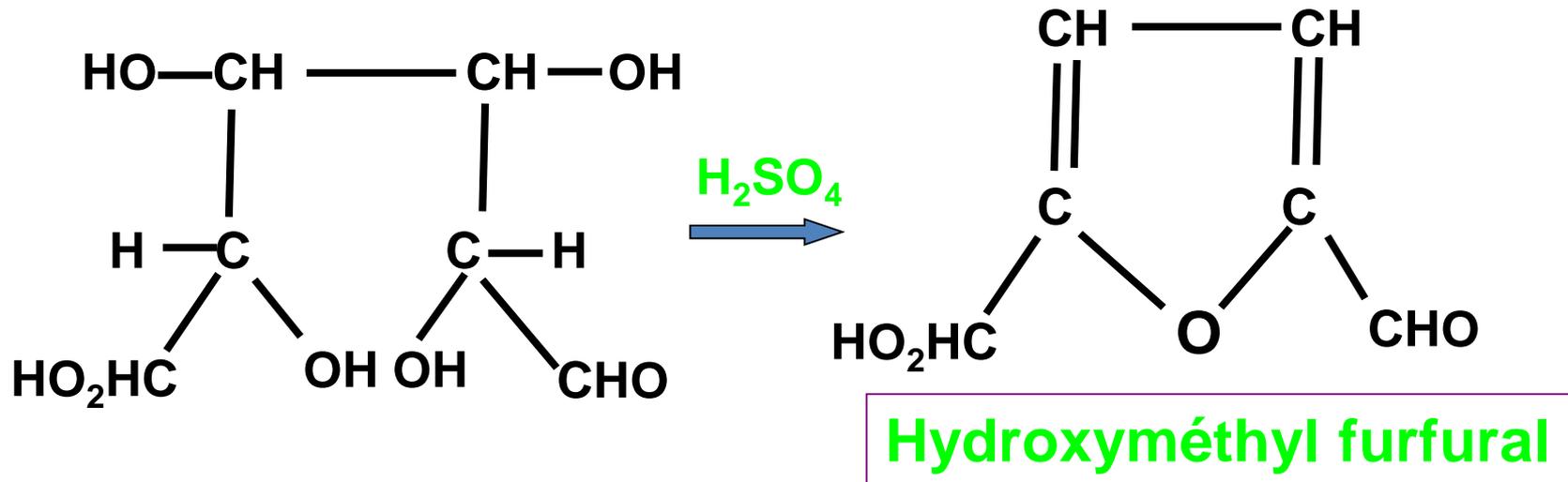
■ Action des acides concentrés à chaud

- Rupture stabilité de l'ose
- Structure cyclique par déshydratation interne

Cas des pentoses



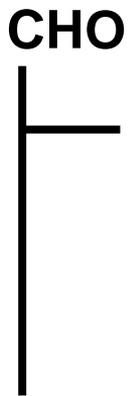
Cas des hexoses



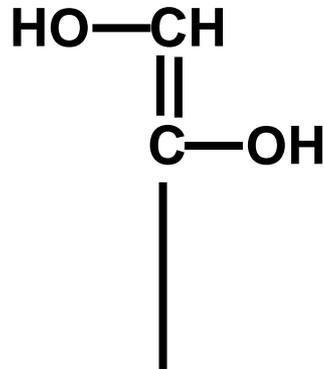
Condensation des furfurals avec phénols et autres composés cycliques => Composés colorés => Identification/dosage des oses

■ Action des bases diluées à froid

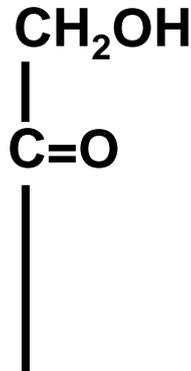
- Réarrangements carbone anomérique et carbone voisin
- Epimérisation passant par des intermédiaires ène-diol



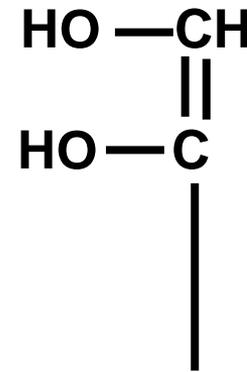
D-glucose



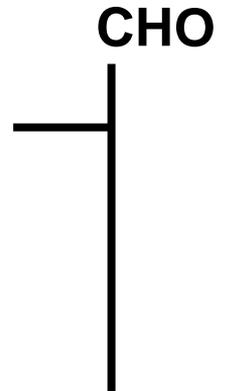
Trans
Ène-diol



D-fructose



Cis
Ène-diol

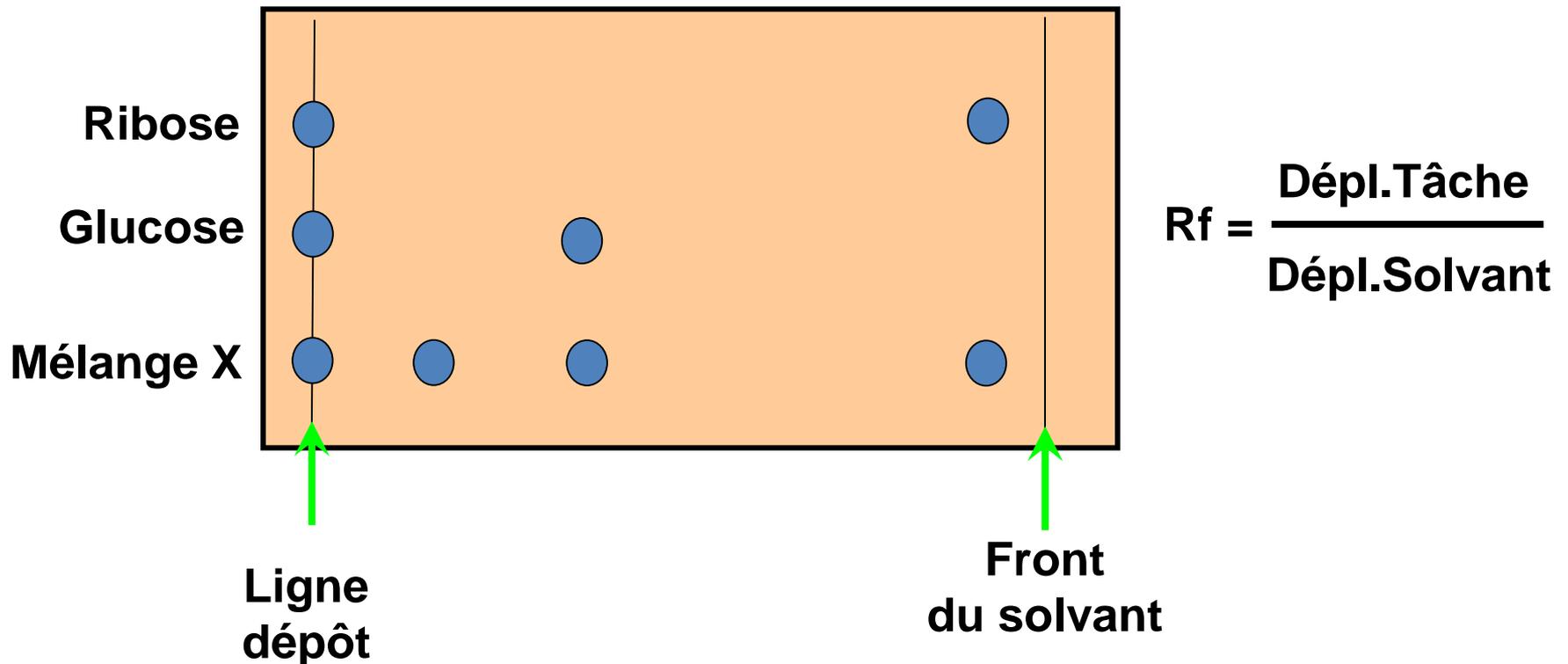


D-mannose

- Addition de sels de métaux lourds
 - Mise en évidence pouvoir réducteur des oses
 - Liqueur de Fehling + urine contenant du sucre donne un précipité rouge brique (l'oxyde cuivrique contenu dans liqueur de Fehling est réduit par l'ose en oxyde cuivreux)

- Chromatographie

- Permet l'identification d'un ose en solution
- Fait appel aux légères différences de solubilité des sucres dans les solvants organiques



III. Les osides

III.1. Définition

- Substances résultant de l'association d'oses, ou de dérivés d'oses, entre eux ; ou de l'association d'oses et d'une molécule non glucidique.
 - Holosides : oses uniquement
 - Hétérosides : ose + aglycone

III.2. Les holosides

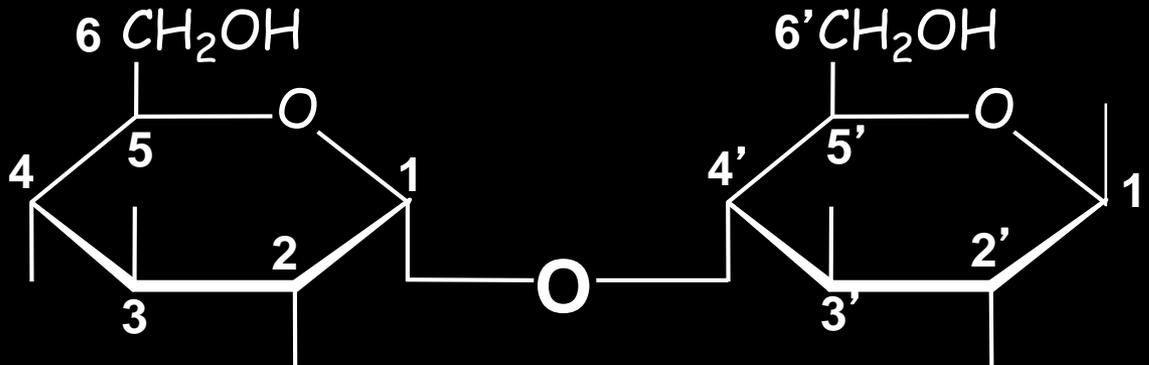
- Les oligosides ≤ 10 oses
- Les polyosides > 10 oses

III.2.1. Le oligosides :

- Exemple des diholosides
 - Disaccharides
 - Condensation de 2 oses réunis par une liaison glycosidique
 - La liaison osidique implique au moins une fonction carbonylée

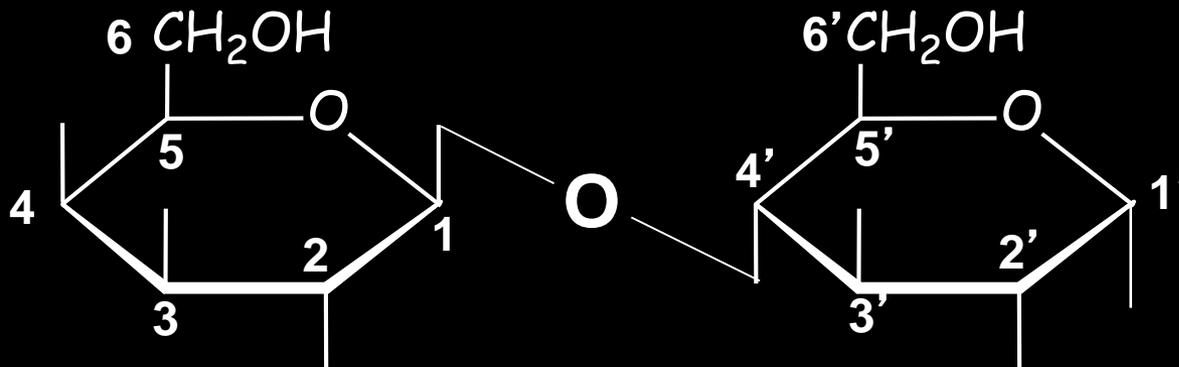
Etude descriptive de quelques diholosides

- **Le maltose** Association de 2 molécules de glucoses unis en α (1 \rightarrow 4)



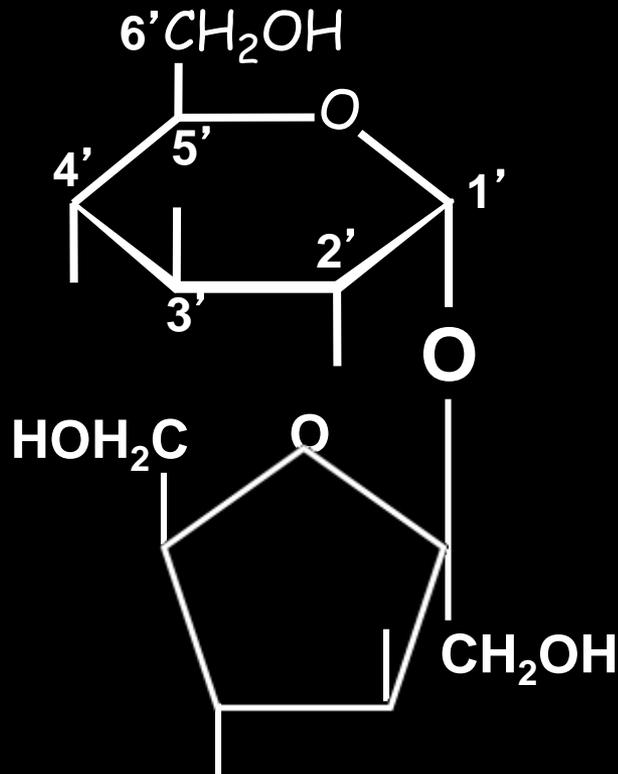
α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4') β -D-glucopyranose
 β -Maltose

- **Le lactose** Sucre du lait. Association d'un galactose et d'un glucose unis en β (1 \rightarrow 4)



β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4') α -D-glucopyranose
 α -Lactose

- **Le saccharose** Sucre ordinaire (canne, betterave). Association d'un glucose et d'un fructose unis par leur groupement réducteur.



α -D-glucopyranoside

β -D-fructofuranoside

α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2') β -D-fructofuranoside
Saccharose

- Remarques

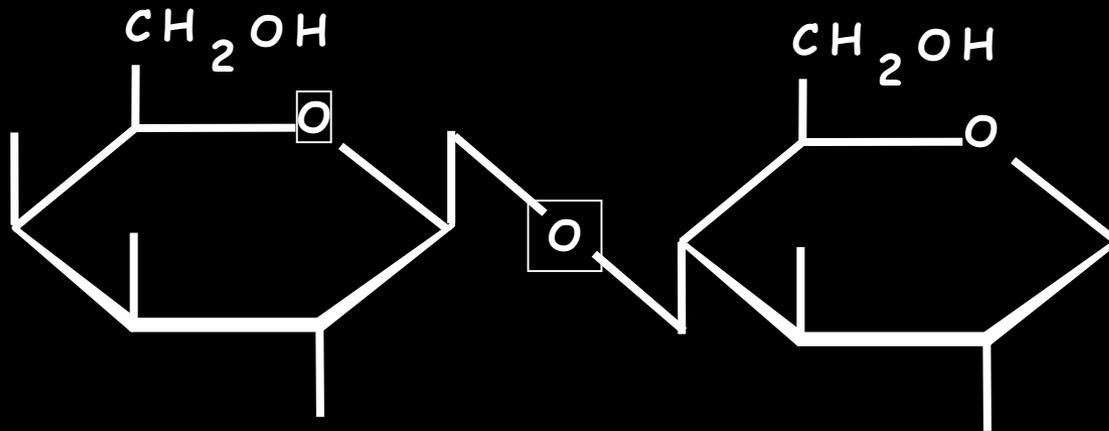
- Le saccharose est dextrogyre
- Son hydrolyse (invertase ou saccharase) donne une solution lévogyre de glucose et de fructose
- Sucre interverti.

- **Détermination structure disaccharide**
 - **Nature oses constitutifs** : hydrolyse acide suivie de chromatographie
 - **Mode de liaison des oses** : Recherche du pouvoir réducteur.
 - Si disaccharide réducteur => Liaison oside-ose
 - Si non réducteur => liaison oside-oside
 - **Position des hydroxyles impliqués** : Perméthylation suivie d'hydrolyse, obtention d'oses méthylés identifiables par chromatographie.
 - **Conformation de l'OH anomérique** impliqué : Par hydrolyse enzymatique spécifique
 - Si α -glycosidase => conformation α
 - Si β -glycosidase => conformation β

Exemple : Structure d' un disaccharide X ?

- L' hydrolyse d' un disaccharide, suivie de chromatographie révèle la présence d'une molécule de galactose et une de glucose.
- Le disaccharide chauffé en présence de liqueur de Fehling donne une coloration rouge brique.
- La perméthylation suivie d' hydrolyse douce et de chromatographie donne :
 - Tétraméthyl 2,3,4,6-galactopyranose
 - Triméthyl 2,3,6-gluco-pyranose
- L' hydrolyse enzymatique est réalisée grâce aux β -glycosidases, spécifiquement la β -galactosidase

Exemple du lactose



III.1.2. Les polyosides, Polysaccharides, glycanes

- Amidon :

- Polyoside de réserve glucidique végétal
- Alimentation (céréales, tubercules...)
- Haut polymère d' α -D-glucoses
- Amidon linéaire ou amylose :
 - Liaisons en α (1 \rightarrow 4)
 - Conformation spatiale spiralée
- Amylopectine ou isoamylose
 - Ramifications α (1 \rightarrow 6)
 - Ramification tous les 10 à 12 résidus

- L' α -amylase (salive, suc pancréatique) :
Hydrolyse des liaisons α (1 \rightarrow 4) pour libérer du glucose et du maltose
- La β -amylase : Chez les végétaux, hydrolyse des liaisons α (1 \rightarrow 4) à partir des extrêmités non réductrices.
- α et β -amylase sont stoppées au niveau des ramifications, avec formation de dextrans limites
- Liaisons α (1 \rightarrow 6) coupées par α (1 \rightarrow 6) glycosidase

- Le glycogène :

- Polysaccharide de réserve du monde animal.
Stocké au niveau du foie et du muscle
- Structure identique à celle de l'amidon, mais ramifications tous les 8 à 10 résidus
- Dégradation grâce aux phosphorylases et aux enzymes débranchantes.

- La cellulose :

- Polysaccharide de structure du monde végétal
- Enchaînement de D-glucoses en β (1 \rightarrow 4)
- L'organisme humain ne peut les dégrader
- Liaisons coupées par les cellulases de certaines bactéries de l'appareil digestif des ruminants avec libération de β -D-glucose
- Confère aux parois des cellules végétales leur rigidité.
 - 50 % du bois
 - 100 % du coton

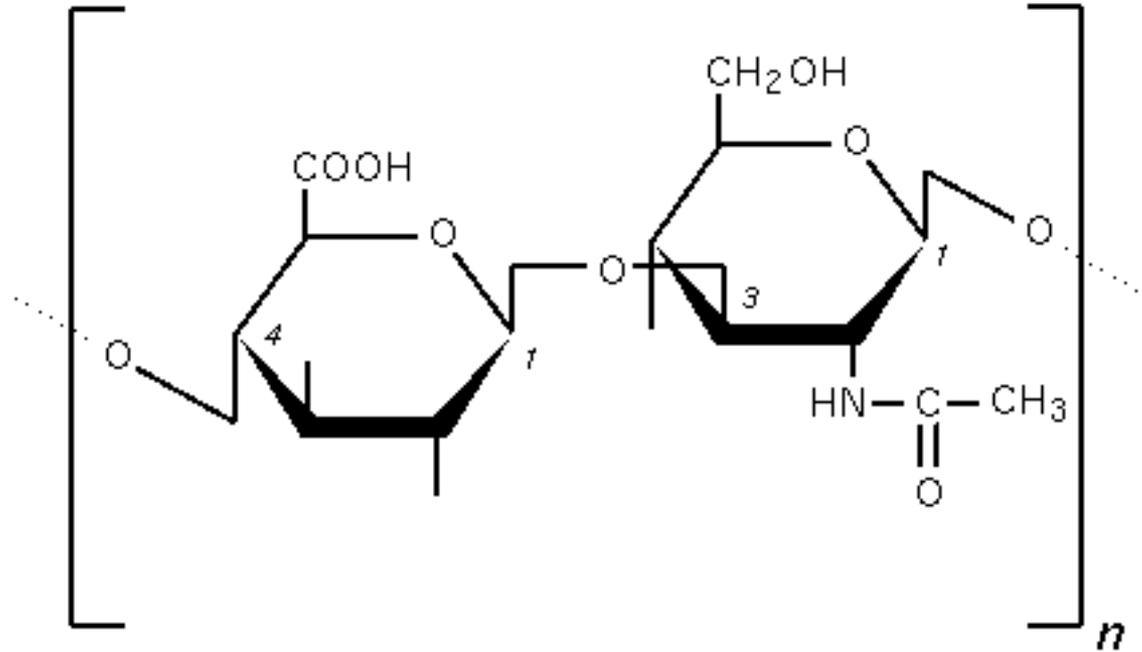
III.3. Les hétérosides

- Résultant de l'association du carbonyle d'un ose avec une fraction non glucidique
- Leur classification se fait selon la nature du groupement fonctionnel de l'aglycone impliqué dans la liaison osidique
 - **O-hétéroside** : ose + hydroxyle (OH) alcoolique ou phénolique
 - **S-hétéroside** : ose + groupement thiol (SH)
 - **N-hétéroside** : ose + groupement NH_2

III.4. Les Mucopolysaccharides (MPS)

- **Polyosides hétérogènes, polymérisation de sous-unités disaccharidiques élémentaires**
 - Une molécule d'acide hexuronique
 - Une molécule d'hexosamine porteuse ou non de plusieurs groupements sulfatés
- **Ils ont un caractère acide très marqué**
- **Ils sont toujours unis à des protéines**

- **MPS de structure** : Présents dans les tissus conjonctifs
 - **Acide hyaluronique** : présent dans toute la substance fondamentale conjonctive. Sensible à la hyaluronidase qui est un facteur de diffusion (applications thérapeutiques), facilite la pénétration du spermatozoïde dans l'ovule lors de la fécondation, pénétration de bactéries pathogènes dans l'organisme.
 - **La chondroïtine** : Structure et propriétés voisines de celles de l'acide hyaluronique.



Médecine physique : Restauration viscosité liquide synovial

Médecine esthétique : Comblement des rides.

- **MPS de sécrétion** : Représentés par l' héparine, ses dérivés et les mucoitine-sulfates
 - **Héparine et dérivés** : Sécrétée par mastocytes et douée de propriétés anticoagulantes
 - **Les mucines** : Dans le mucus sécrété par les glandes du tube digestif, du tractus génital et de l' appareil respiratoire.

III.5. Les Glycoprotéines (GCP)

- **Union covalente d'une fraction glucidique (glycane) avec une fraction protéique**
- **Importance biologique**
 - **Constituants des membranes plasmiques**
 - **Support des signaux de reconnaissance**
- **Constituants monosaccharidiques**
 - **Oses neutres (D-galactose, D-xylose...)**
 - **Osamines (D-glucosamine, D-galactosamine...)**
 - **Acides uroniques (acide D-glucuronique)**
 - **Acides sialiques (acide N-acétylneuraminique)**

- Exemples de GCP

- *GCP sériques*

- *Orosomucoïde* : α -1-globuline. Rôle antiprotéasique et immunosuppresseur
- *Haptoglobine* : α -2-globuline. Rôle peroxydasique en association avec hémoglobine
- *Prothrombine* : Rôle dans coagulation
- *Transferrine* : Transport du fer

- *GCP des groupes sanguins* (agglutinogènes)

- *GCP diverses* : hormone lutéinisante (LH), hormone chorionique gonadotrope (HCG)...

III.6. Les Glycolipides (GCL)

- **Union covalente d'une fraction glucidique avec une fraction lipidique**
- **Existence de deux pôles**
 - **Un pôle hydrophile : plus il est important, plus le glycolipide est soluble**
 - **Un pôle hydrophobe dû à la partie lipidique**

- Exemples de GCL
 - **Les cérébrogalactosides** : Liaison d'un alcool à longue chaîne (sphingosine) avec un acide gras et une molécule de galactose. Retrouvé dans le tissus nerveux, hématies, leucocytes et spermatozoïdes
 - Les cérébroglucosides : Glucose remplace galactose
 - **Les gangliosides** : Cerveau et ganglions nerveux, renferme par ailleurs de l'acide neuraminique
 - Les cérébrosulfatides : Dans ces structures, l'ose est porteur d'un groupement sulfaté

- Importance en pathologie : Dans la Maladie de GAUCHER, on observe une accumulation de cérébroglucosides dans foie, rate et tout le système réticulo-endothélial.