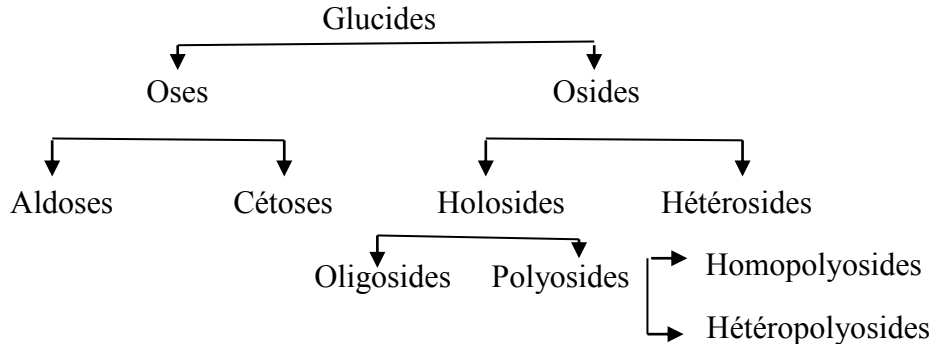


## Les glucides

### 1-Définition :

Les glucides appelés autrefois sucres ou hydrates de carbone, sont des substances carbonylées d'une ou plusieurs unités de polyhydroxyaldéhydes ou cétones.

### 2-Classification :

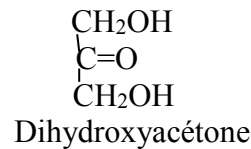
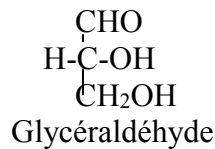


### 3-Les oses :

Glucides simples non hydrolysables, de formule brute :  $C_nH_{2n}O_n$

Chaînes carbonées non ramifiées, n varie de trois à huit, n-1 carbones portent une fonction alcool (primaire ou secondaire), un seul porte une fonction carbonyle (cétone ou aldéhyde)

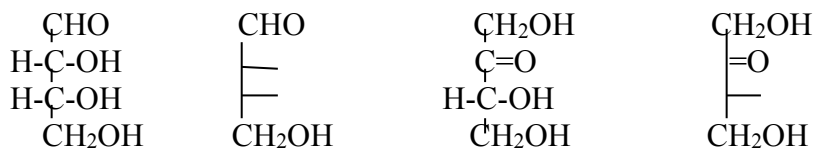
Exemple d'oses:



### 3-1/ Structures :

#### - Structure linéaire :

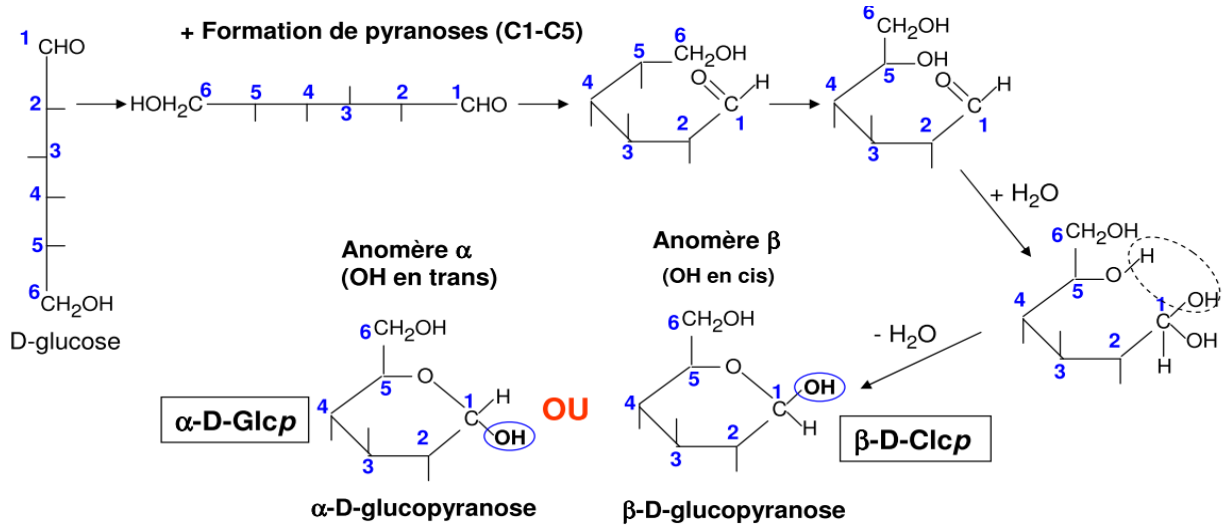
**Projection de Fisher :** la fonction **la plus oxydée (carbonyle)** est dirigée vers le haut, la plus réduite ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) vers le bas. La chaîne carbonée est désignée par un trait vertical, alors que seul l'alcool secondaire est désigné par un trait horizontal dirigé vers la droite (R) ou vers la gauche (S)



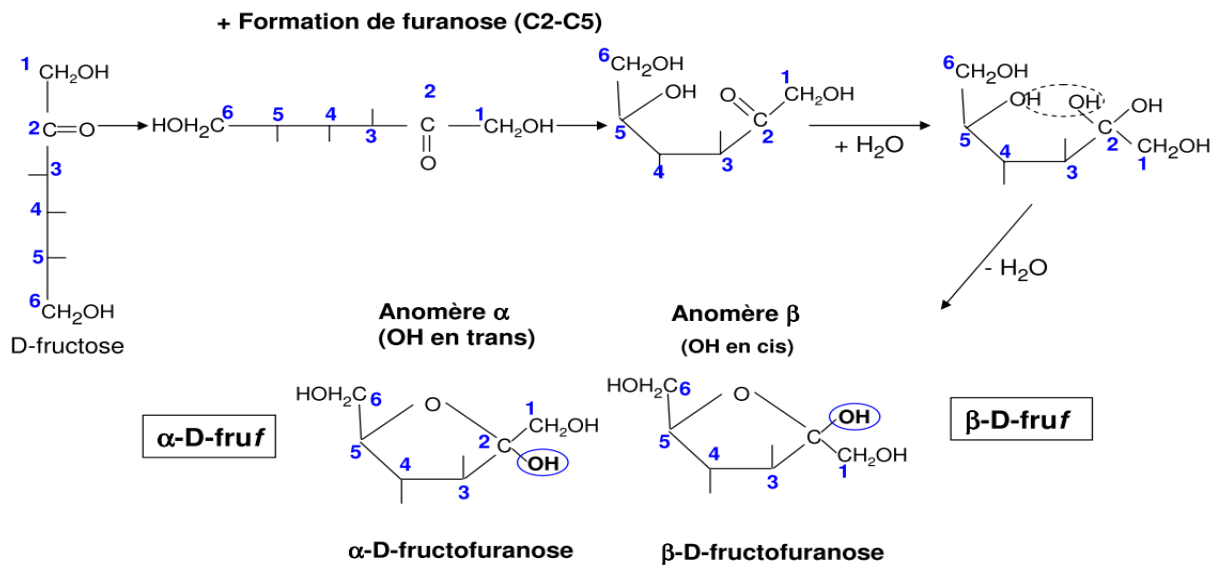
#### Structure cyclique :

En solution les oses ne se trouvent pas sous la forme linéaire mais sous la forme cyclique. Haworth admet que la fonction carbonyle hydratée, se combine avec une des fonctions alcools pour former un pont oxydique.

**Cyclisation d'un aldohexose selon Haworth ex : le D- Glucose**

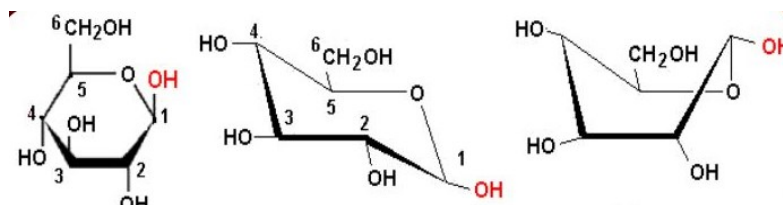


**Cyclisation d'un cétohexose selon Haworth ex : le D-Fructose**



**3-2/ Conformation des structures cycliques :**

Les oses peuvent avoir deux formes possibles : forme bateau ou forme chaise (la plus stable).

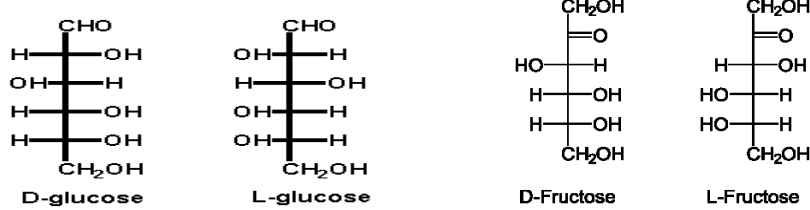


C'est sous cette forme cyclique qu'interviennent les sucres dans les structures biochimiques complexes; par la liaison de leur carbone anomérique.

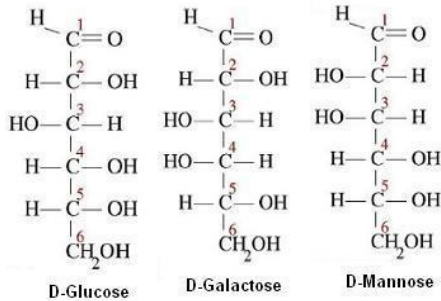
**3-3/Isomérisation :**

**Carbone asymétrique :** Carbone qui porte quatre substituants différents.

**Énantiomères :** Deux structures identiques : L'une est l'image de l'autre dans un miroir.



**Épimères :** Deux structures identiques qui ne diffèrent que par la position d'un seul OH du même carbone.



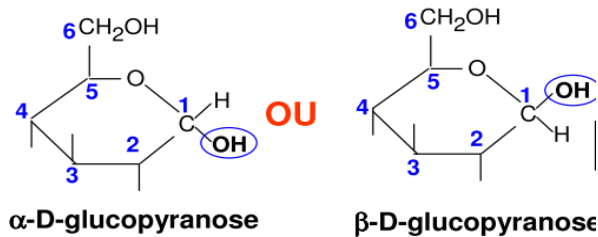
D-Glucose et D-Galactose:  
 Epimères en C<sub>4</sub>

D-Glucose et D-Mannose:  
 Epimères en C<sub>2</sub>

Ce n'est pas le cas entre Galactose  
 et Mannose.

**Diastéréoisomères :** Ce sont des isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

**Anomères :** Deux structures **cycliques identiques** qui ne diffèrent que par la position du OH **anomérique**.



**3-4/Filiation des oses :**

- Synthèse de Kiliani-Fischer : L'apparition d'un nouveau (C\*) aboutit à la formation de 2 tétroses. Le nombre de stéréoisomères est  $N = 2^n$ .



### 3-5/Propriétés physiques :

#### Solubilité :

Les oses sont très solubles dans l'eau, peu ou non solubles dans les solvants organiques.

#### Pouvoir rotatoire :

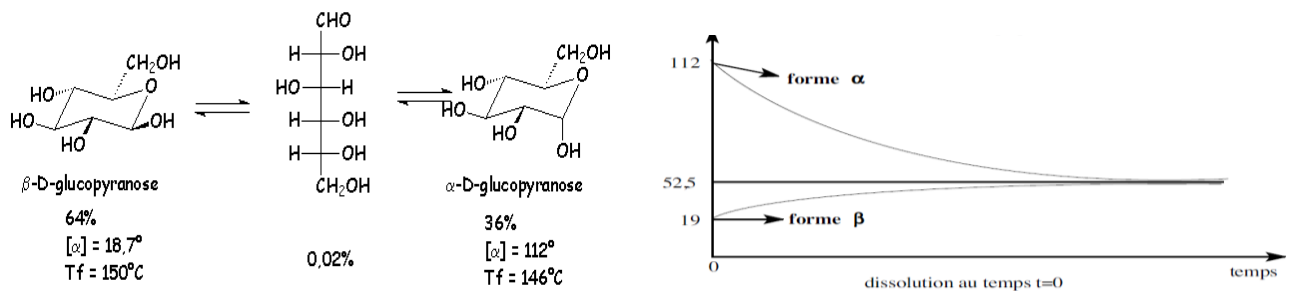
Une molécule possédant un ou plusieurs C\* dévie le plan de la lumière polarisée. Elle peut être à droite (dextrogyre : +) ou à gauche (lévogyre -)

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{C \times L}$$

Avec,  $[\alpha]$  : Pouvoir rotatoire en °.ml /dm. Mg  
 $\alpha$  : Angle de rotation en degré  
 C : concentration en mg / ml  
 L : longueur du tube en dm

#### Mutarotation :

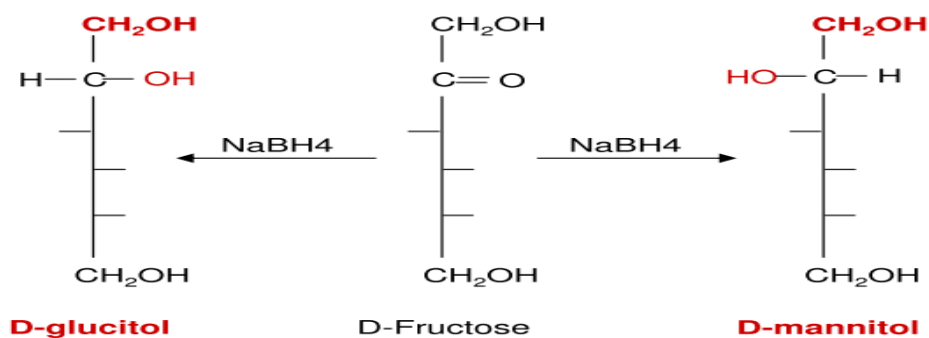
Les oses, et en particulier les hexoses et les pentoses ne se trouvent pratiquement pas dans la nature sous la forme proposée par Fischer. Il s'établit un équilibre entre la forme linéaire et deux structures cycliques, par exemple pour le D- Glucose :



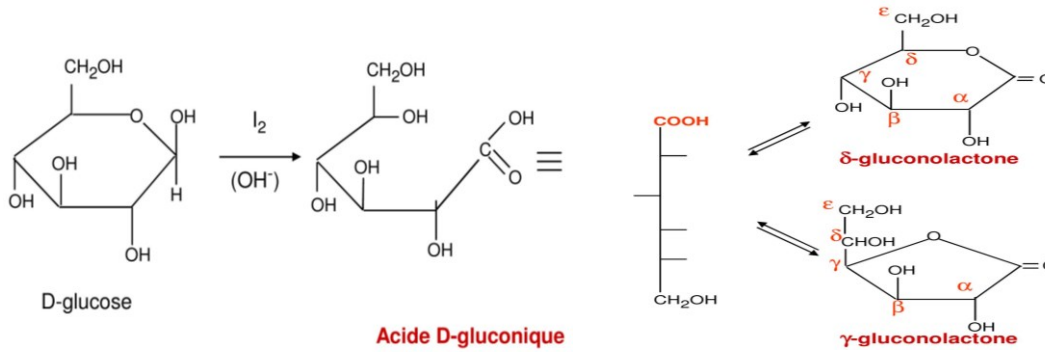
### 3-6/Propriétés chimiques :

#### Réduction :

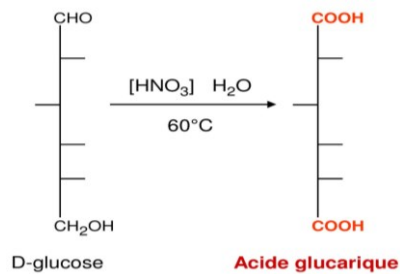
La réduction par exp. du D-Fructose donne du sorbitol (D-Glucitol) et D-Mannitol.



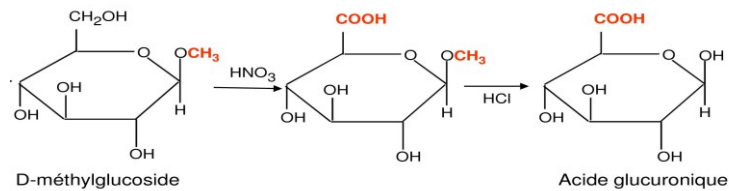
**Oxydation douce** : Donne des acides aldoniques.



**Oxydation forte** : Donne des acides aldariques.



**Remarque** : L'oxydation forte avec protection du C<sub>1</sub> produit des acides uroniques



**Oxydation par l'acide périodique** :

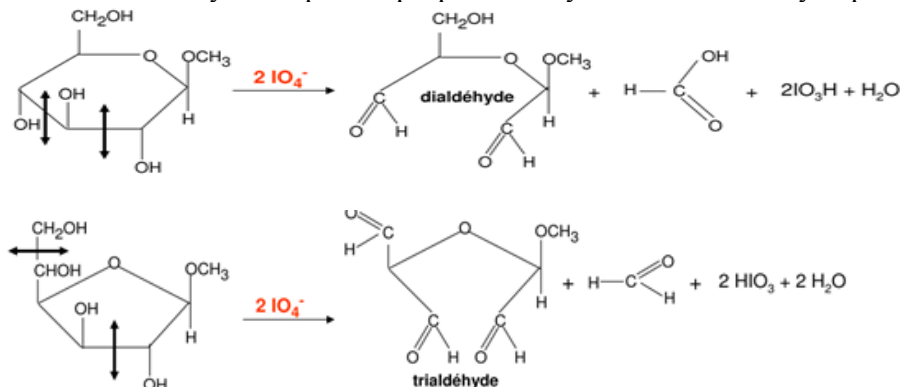
En milieu aqueux, à température ordinaire :

Rupture de la liaison entre deux carbones adjacents porteurs de deux fonctions OH libres.

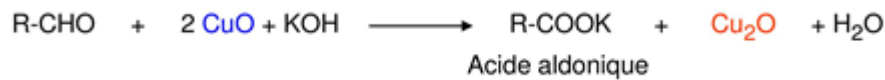
-CH<sub>2</sub>OH alcool I<sup>aire</sup> → H-CHO Formaldéhyde

-CHOH alcool II<sup>aire</sup> → H-COOH Acide formique

Utilisation de l'oxydation périodique pour l'analyse de la structure cyclique des oses.



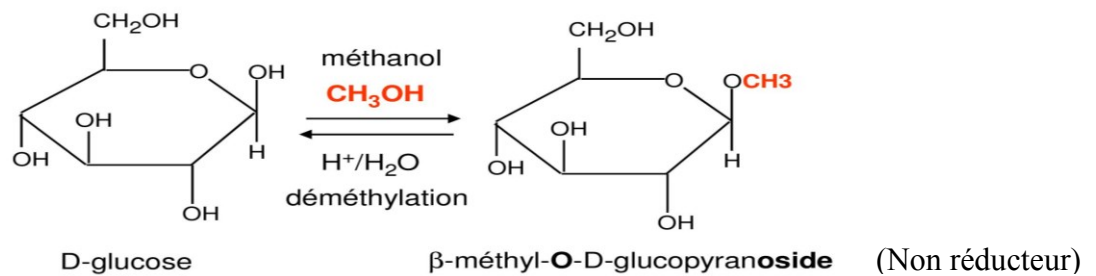
**Oxydation par les sels des métaux :**



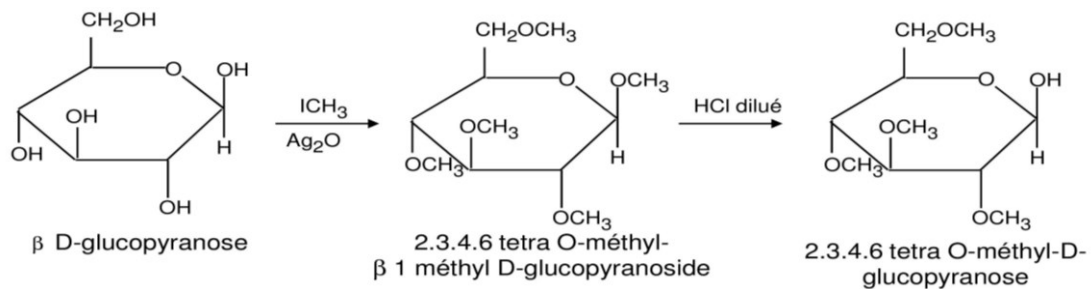
En milieu alcalin et à chaud, les glucides réducteurs réduisent l'ion cuivre II en cuivre I suivant la réaction :

**Méthylation :**

**a- Action du méthanol : (CH<sub>3</sub>OH) :**

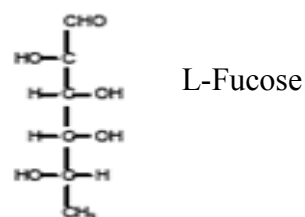
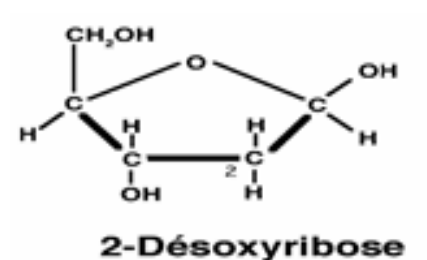


**b- Action de l'iodure de méthyle : CH<sub>3</sub>I**



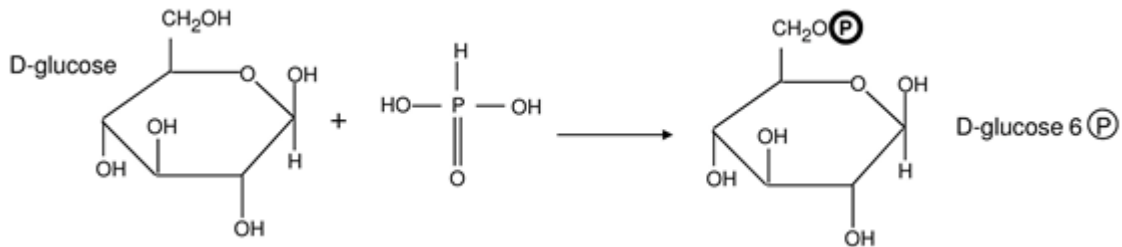
**3-7/ Principaux dérivés d'oses**

**- Le désoxyribose et le L-fucose :**

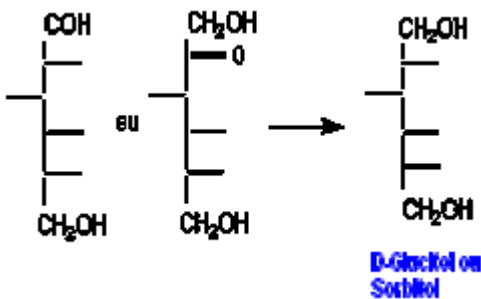


**- Les formes phosphorylées du glucose :**

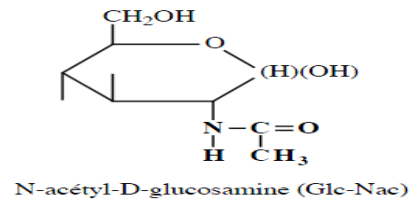
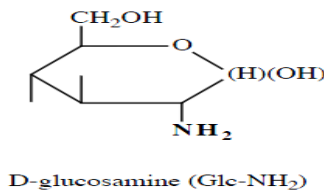
Glucose-1-phosphate, glucose-6-phosphate sont des intermédiaires importants du métabolisme énergétique.



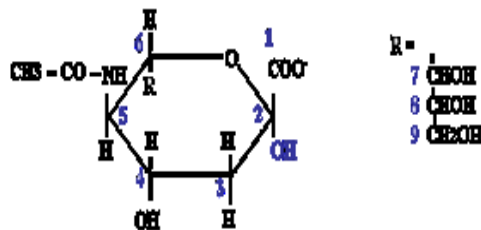
**-Les formes alcool:**



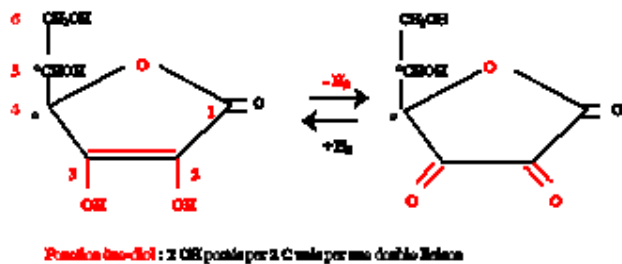
**- Les osamines :**



**- L'acide sialique :**



**- L'acide ascorbique**



**4-Les osides :**

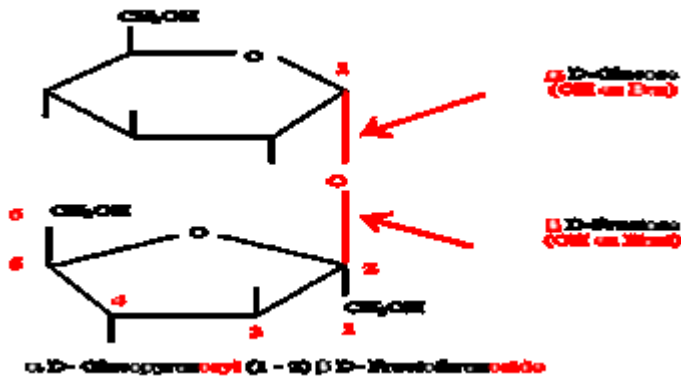
Ce sont des polymères, qui sont associés avec d'autres sucres (Holosides) soient avec d'autres molécules (hétérosides). Ces macromolécules sont de taille modeste (oligosides) ou de grand taille (3000 motifs) de polyholosides. La liaison entre deux motifs est appelée liaison **glycosidique** (liaison **osidique**).

**4-1/ Les oligoholosides :**

Ils sont constitués de 2 à 10 unités, les principaux sont :

**Le saccharose :**

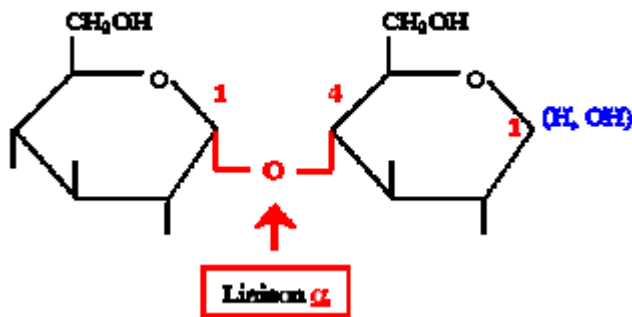
C'est le diholoside le plus répandu, il est **non réducteur**. C'est le sucre de canne à sucre et de la betterave. Il est formé d'une **liaison Glucose/Fructose**, qu'il libère par hydrolyse. Cette réaction est réalisable en milieu acide dilué, soit par une invertase. Cette réaction est nommée **inversion du saccharose** car le saccharose est **dextrogyre** et ses produits d'hydrolyse sont **lévogyres**.



**Le maltose :**

Le maltose est un **produit intermédiaire de la digestion des polysides** : **amidon ou glycogène**. C'est un diholoside réducteur.

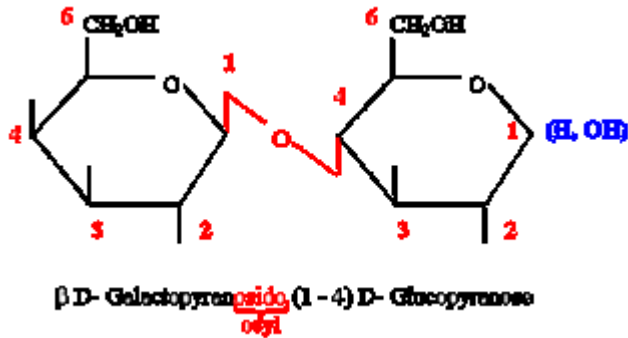
**$\alpha$ -D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose**



**Le lactose :**

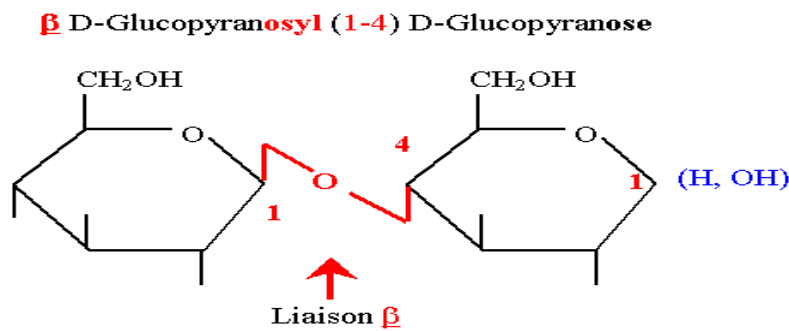
C'est le **glucide du lait**, on ne le trouve nulle part ailleurs. Son taux varie de 10 à 80 g/l : 75g/l chez la femme et 48 g/l dans le lait de la vache. Son goût est assez peu sucré.





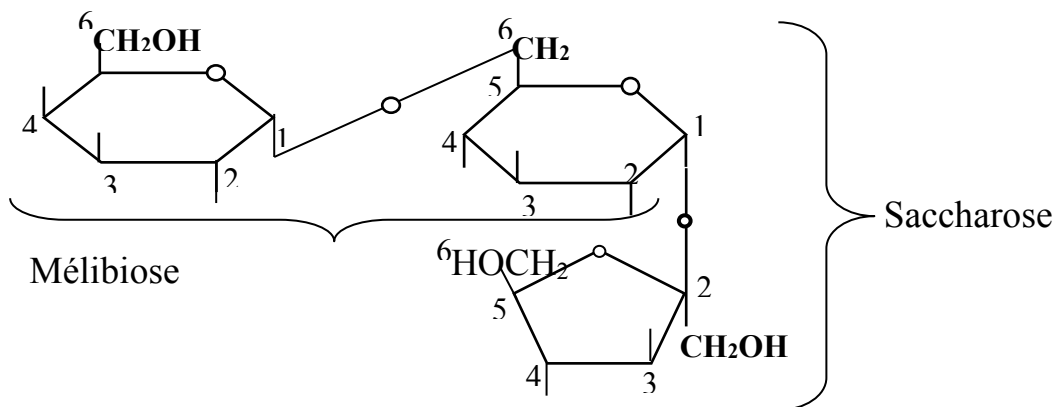
**Le céllbiose :**

Diholoside réducteur qui se produit de la dégradation de la cellulose, similaire au maltose mais le type de la liaison osidique est :  $\beta$  (1-4).



**Le raffinose :**

C'est l'oligoside le plus répondeu après le saccharose, on le trouve dans le sucre de betterave d'où il est éliminé lors du raffinage (d'où son nom).



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

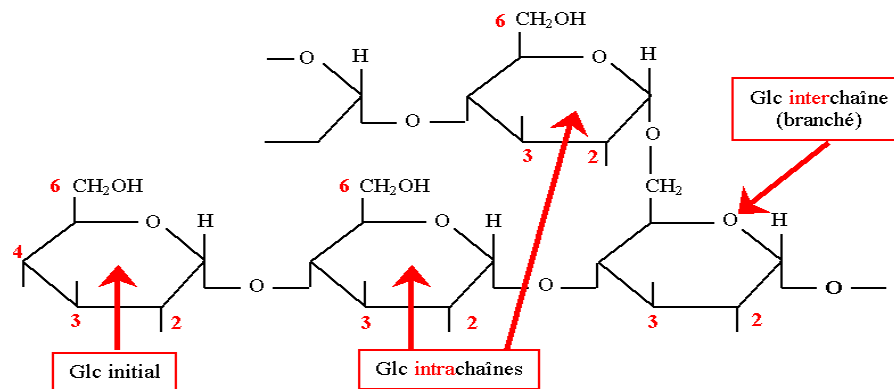
## 4-2/LES POLYHOLOSIDES :

Ce sont des polymères de masse très élevée résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses. On distingue les polyosides homogènes (formés du même ose) et les polyosides hétérogènes caractérisés par l'alternance régulière de 2 ou 3 oses différents ou dérivés d'oses.

### A- Polyholosides homogènes (homo glycanes) :

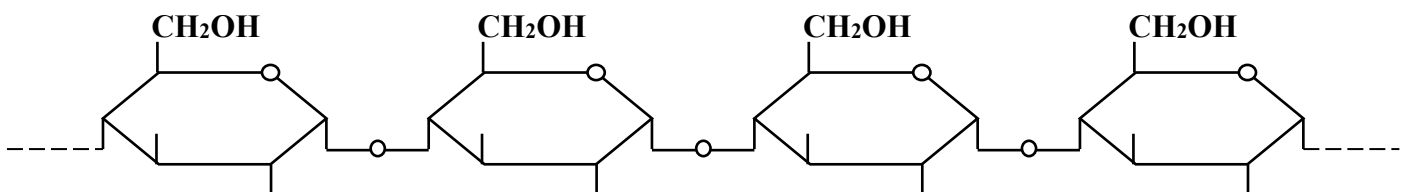
#### Le glycogène :

Il se trouve essentiellement dans les cellules hépatiques et dans les cellules musculaires. C'est un polymère de résidus de glucose liés entre eux par des liaisons  $\alpha$  (1-4) et d'iso maltoses  $\alpha$  (1-6).



**L'amidon :** forme essentielle de stockage des glucides chez les végétaux, il contient :

**L'amylose (15à 20%) :** Chaîne non ramifiée de 200 à 300  $\alpha$ -D glucopyranoses.



**L'amylopectine (80à 85%) :** appelée iso maltose, Ses ramifications ont une longueur moyenne de 25 unités de glucose

#### La Cellulose :

Constitue la paroi des cellules végétales, principal composant du bois et du coton (95%). C'est un polymère de D-Glucose avec des liaisons  $\beta$  (1-4).

#### La Chitine :

C'est un polymère de N acétyl-glucosamine liés entre eux par  $\beta$  (1-4). Ils constituent les carapaces des crabes des insectes ...etc.

## **B. Polyholosides hétérogènes (hétéroglycanes) :**

Par Hydrolyse, ils libèrent divers types d'oses, des osamines et des acides uroniques, on distingue :

### **- Hétéroglycanes spécifiques aux végétaux :**

Ce groupe de polyosides participant à la constitution des enveloppes cellulaires. On y trouve les gommés, formées de : D-galactose + L-arabinose + L-rhamnose + D glucuronate.

Les hémicelluloses, constitués de D glucose + D xylose + L arabinose + D glucuronate.

### **- Hétéroglycanes spécifiques aux animaux :**

#### **Héparine :**

C'est un inhibiteur de la coagulation du sang. Dans l'héparine, l'**acide uronique** est l'acide L-**iduronique**, remplacé quelquefois par l'acide D-**glucuronique**. Cet acide est lié par une liaison  $\alpha$ -1,4 avec une glucosamine qui est liée à l'unité suivante.

Un certain nombre de fonction alcool ou amine sont sulfatées.

#### **Acide hyaluronique :**

Substance fondamentale intercellulaire des tissus animaux, il contient de nombreuses unités alternant l'acide **D-glucuronique** lié à **N-acétyl- glucosamine** par une liaison  $\beta$  (1-3), les unités sont reliées par des liaisons  $\beta$  (1-4).

#### **Chondroïtine sulfate :**

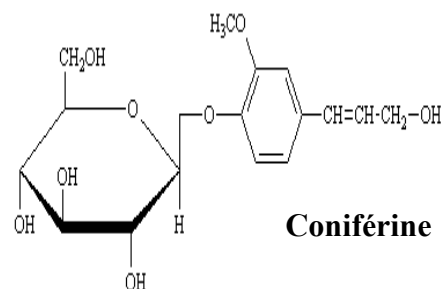
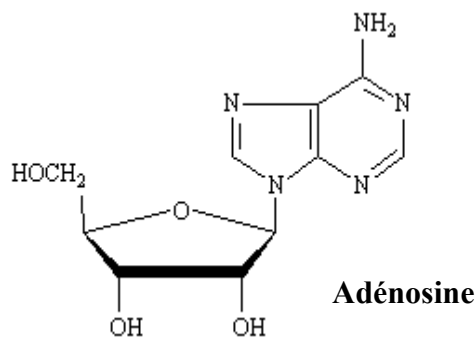
Est formé d'unités disaccharidiques résultant de la condensation de [acide D-glucuronique  $\beta$  (1-3) N-acétylgalactosamine], les unités sont reliées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1-4).

L'existence de groupements sulfuriques et acides confère aux chondroïtines sulfates des charges négatives, c'est pourquoi ils sont aptes à capter les cations notamment le  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui explique leur présence dans la zone d'ossification. Ils jouent donc un rôle important dans la croissance des os. Ex : Chondroïtine- 4-sulfate.

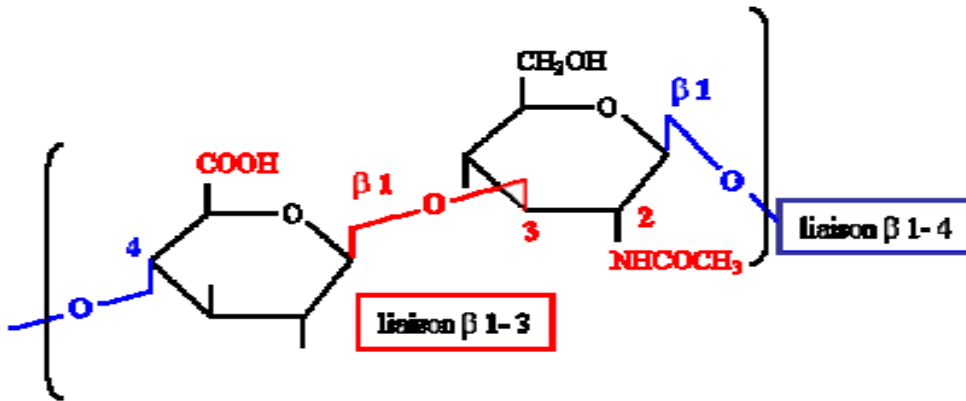
### **5-Hétérosides :**

Condensation d'oses et de substances non glucidiques (appelées des aglycones) :

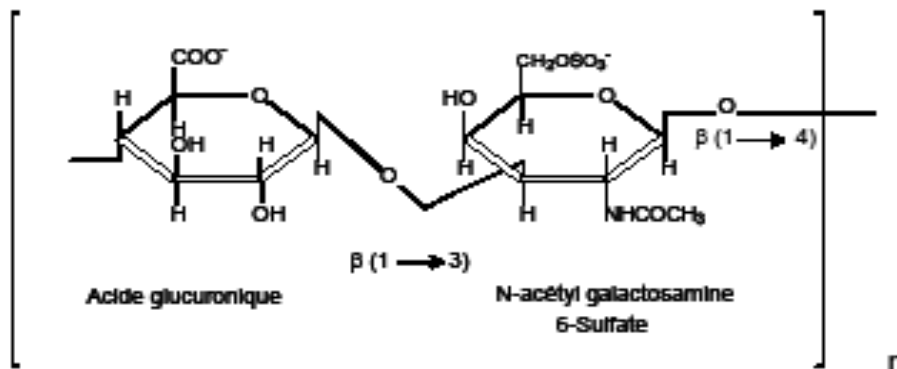
- O-hétéroside : aglycone lié à un ose par un atome d'oxygène.
- N-hétéroside : aglycone lié à un ose par un atome d'azote.



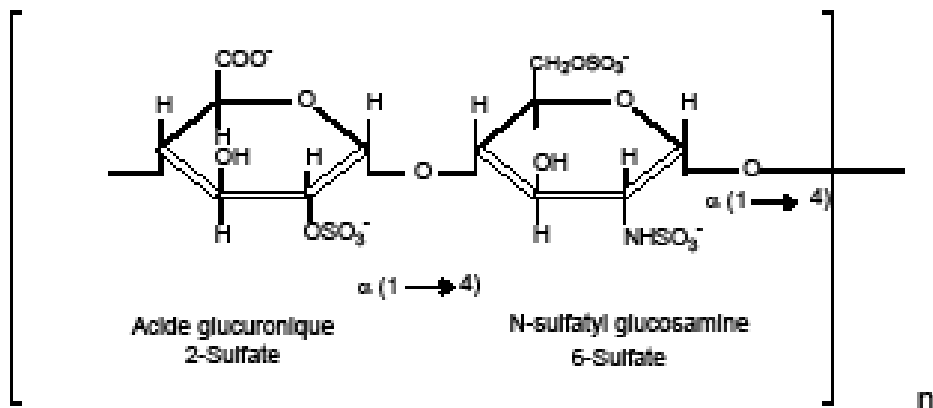
**Acide hyaluronique :**



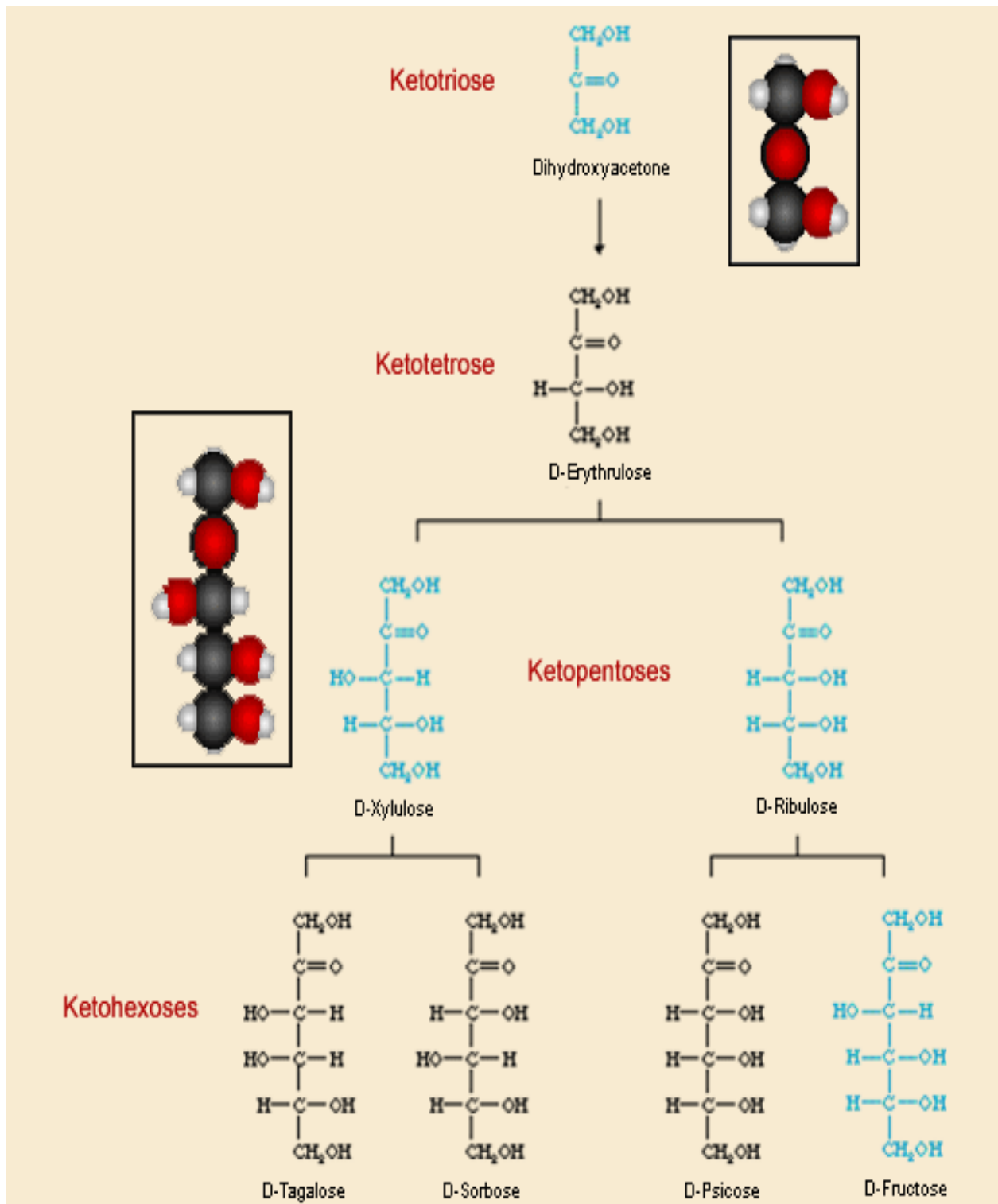
**Chondroïthine 6 sulfate :**



**Héparine :**



**Filiation des cétooses :**



**Filiation des aldoses**

