

GLUCIDES

I/ GENERALITES

Les glucides historiquement appelés hydrates de carbones, sont une classe de molécules de la chimie organique, leur formule chimique est basée sur le modèle $C_n(H_2O)_n$; cependant ce modèle n'est pas valable pour tous les glucides qui sont composés pour certains, d'atome d'azote ou de phosphore (par exemple).

Ils font partie avec les protéines et les lipides des constituants essentiels des êtres vivants et de leurs nutrition, car ils sont un des principaux intermédiaires biologiques de stockage et de consommation d'énergie.

Ils jouent un rôle d'élément de structure de la cellule : les mucopolysaccharides chez les animaux supérieurs, la cellulose chez les végétaux.

Ils interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules : les polysides des groupes sanguins, les polysides antigéniques des bactéries.

Chez certains organisme comme les plantes et les sucres sont convertis en amidon pour le stockage.

Chez d'autres organismes comme les animaux, ils sont utilisés comme source d'énergie dans les réactions métaboliques.

Ils représentent 5% du poids sec des animaux.

70% du poids sec des végétaux.

II/ DEFINITION

Les glucides constituent un ensemble de substances dont les unités de base sont les sucres simples appelés oses

1- Les glucides sont des molécules organiques caractérisés par la présence de chaînons carbonés, ces carbonés sont porteurs :

-d'une fonction carbonyles soit aldéhydrique ou cétonique.

-de fonction alcools : alcool primaire $-CH_2OH$.

Alcool secondaire $-CHOH$.

-parfois d'une fonction acide ou aminé.

2- Au totale il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylés car un carbone est porteur soit d'un aldéhyde soit de cétone , tous les autres étant porteurs de fonction alcools.

III/ CLASSIFICATION

Les glucides sont habituellement répartis entre oses ou (monosaccharides et disaccharides) quelques uns possèdent une saveur sucrée ,et osides ou(polysaccharides, insipides, comme l'amidon.

- 1) OSES : sont des glucides simple non hydrolysables formant des cristaux quelques-uns possèdent une saveur sucrés communément appelés sucres.

Les oses qui possèdent une fonction aldéhydrique sont appelés des ALDOSES et ceux qui possèdent une fonction cétonique sont appelés des CETOSES.

- 2) Osides : sont des glucides complexes, hydrolysables sous forme polymérisée, liés par une liaison osidique.

a/ holosides : sont composés seulement d'oses il y a :

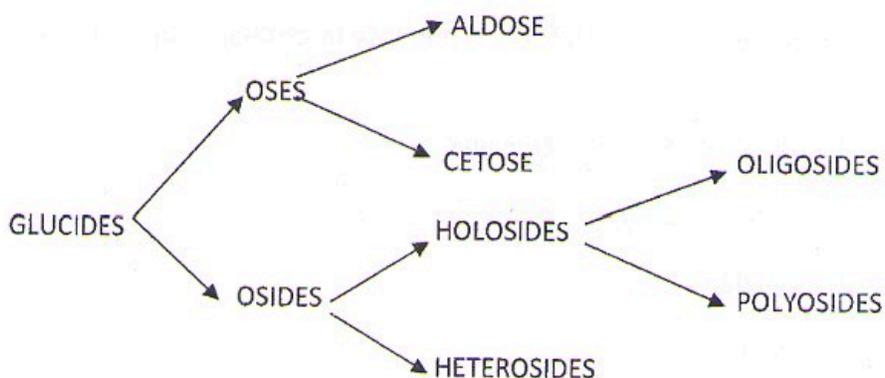
- Les oligoholosides (ou oligosides) : ont un indice de polymérisation inférieur à 10.
- Les polyholosides(ou polyoside) : ont un indice de polymérisation supérieur à 10 exp : amidon, amylopectine, cellulose et glycogène.
- Les homopolysides : sont les glucides dont l'hydrolyse ne donne qu'un seul type d'ose.
- Les heteropolyosides :sont les glucides dont l'hydrolyse ne donne pas qu'un seul type d'oses.

b/hétérosides : sont des polymères d'oses et de molécules non glucidique :aglycone :

*Les O-hétérosides où une fonction alcool(-OH) de l'aglycone participe a la liaison osidique.

*Les N-hétérosides où une fonction amine(-N=) de l'aglycone participe a la liaison osidique.

*Les S-hétérosides où une fonction thiol (-SH) de l'aglycone participe a la liaison osidique.



Faculté de Médecine de Constantine

1ere année Médecine

STRUCTURES LINEAIRE DES OSES

MODELE DE FISCHER

I/DEFINITION

Les oses sont les composés les plus simples, c'est une chaîne carbonée linéaire non ramifiée, certains sont dépourvus de goût sucré.

II/STRUCTURE ET NOMENCLATURE

a/Ils sont caractérisés par deux types de critères :

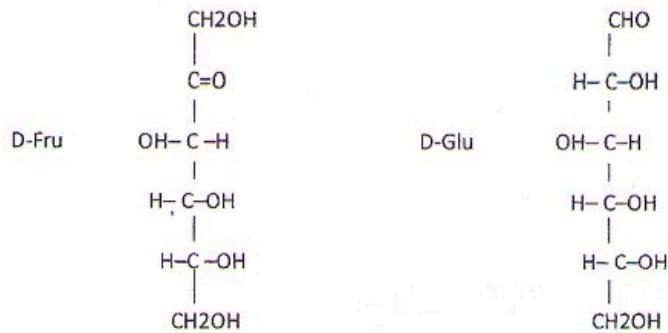
1. La présence de la fonction carbonyle :
 - Aldéhyde pour les aldoses exemple Glucose.
 - Cétone pour les Cétoses exemple Fructose.
2. Le nombre d'atomes de carbone :
 - Les trioses possèdent 3 carbones : Dihydroxyacétone et Glycéraldéhyde.
 - Les tétroses possèdent 4 carbones : Erythrose ; Thréose ; Erythrulose ;.....
 - Les pentoses possèdent 5 carbones : Ribose ; Arabinose ; Xylose ;
 - Les hexoses possèdent 6 carbones : Glucose ;Galactose ; Mannose ;.....
 - Les heptoses possèdent 7 carbones : Sédoheptulose.

*la combinaison de 2 critères caractérise l'ose :

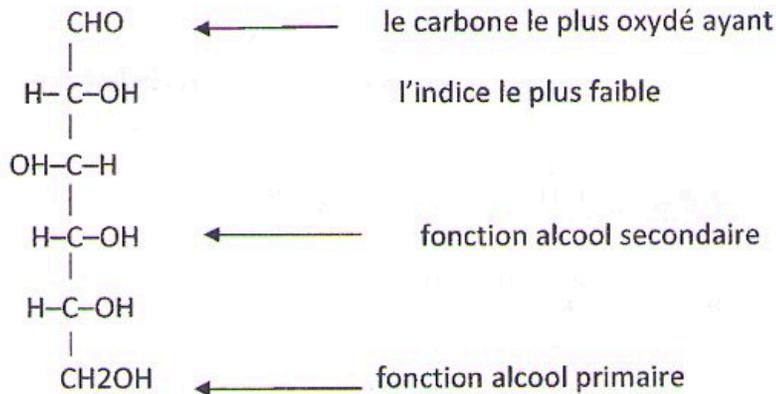
Aldohexose exp Glucose.

Cetohexose exp Fructose.

La représentation de Fischer du Glucose et Fructose



b/ Les atomes de carbones d'un ose sont numérotés d'une extrémité à l'autre, on choisissant le sens qui donne au carbone le plus oxydé l'indice le plus faible, donc en général de haut en bas.



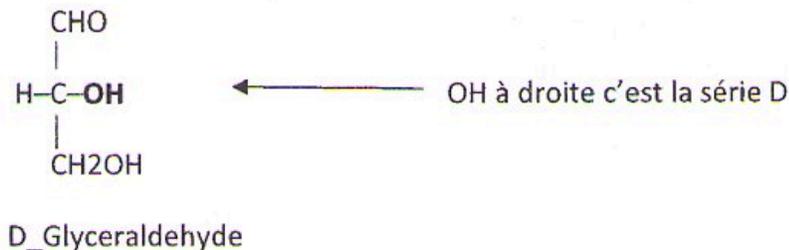
Nomenclature d'un ose

c/ Structure de l'ose le plus simple c'est un aldotriose appelé **glycéraldéhyde** : c'est la base pour la nomenclature de tous les autres glucides, on regarde l'avant dernier carbone (n-1) :

OH à droite → c'est la série D

OH à gauche → c'est la série L

Les glucides naturels sont de la série D.



III/ ACTIVITE OPTIQUE OU POUVOIR ROTATOIRE DES OSES X

Définition : on dit qu'une substance possède un pouvoir rotatoire ou bien douée d'activité optique, si elle provoque une rotation de la lumière polarisée.

L'angle de rotation dépend de plusieurs facteurs : PH , la concentration, et longueur du trajet optique(dans les conditions standardisée).

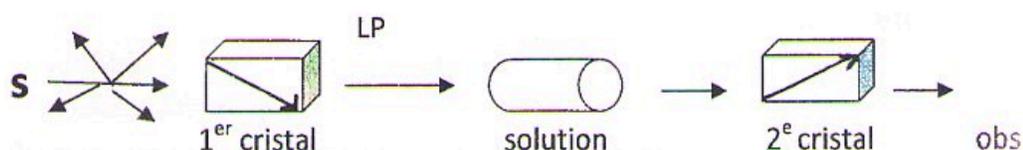
- ✓ La lumière étudiée est le plus souvent la raie D de sodium.
- ✓ Les mesures sont en général faite à la température de 20°C.

On définit le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]^{20} = \frac{R \times 100}{C \times L}$$

- Si la substance a dévié la lumière à droite → elle est dite **Dextrogyre**
[α] est positif noté **d** ou (+).
- Si la substance a dévié la lumière à gauche → elle est dite **Lévogyre**
[α] est négative noté **ℓ** ou (-).

Schéma du pouvoir rotatoire :

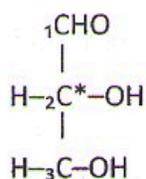


NB : définition de la lumière polarisée : lorsque on envoie un faisceau lumineux sur un cristal particulier appelé polarisant il sort de ce cristal un rayon sur un seul plan, cette lumière est dite **polarisée**.

***Définition du carbone asymétrique :**

C'est un carbone dont chacune des 4 valences est attachée à un radical différents.

Exemple : Aldotriose le Glycéraldéhyde

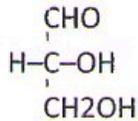


le C2 porte 4 substituants différents :

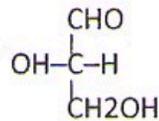
- 1- CHO Fonction aldéhydique de C1.
- 2- H Atome d'hydrogène.
- 3- OH Un hydroxyl OH.

4-CH₂OH Fonction alcool primaire du C3.

- Selon la localisation du OH du C2 on obtient 2 composés :



D-glycéraldéhyde



L-glycéraldéhyde

- Ces deux composés ont la même formule chimique brute, ils ne diffèrent que par leur activité optique.

→ l'un dévie le plan de la lumière à droite c'est le composé **dextrogyre**

$[\alpha]^{20} = +14^\circ$ D-Glycéraldéhyde.

→ l'autre dévie le plan de la lumière à gauche c'est le composé **lévogyre**

$[\alpha]^{20} = -14^\circ$ L-Glycéraldéhyde.

***une molécule chirale** : est une molécule optiquement active :

-elle renferme au moins un carbone asymétrique.

-elle n'a pas de plan de symétrie.

NB :

-l'activité optique d'un ose est due à la somme des effets de divers carbone substitué asymétriquement.

-le sens de la déviation est indiqué par les signes(+) → vers la droite

(-) → vers la gauche.

-un composé de la série D peut dévier la lumière à droite comme le D(+)glucose ou à gauche, comme le D(-) fructose.

-en dehors du glycéraldéhyde il n'ya aucune relation entre la série D ou L de l'ose et son pouvoir rotatoire.

IV/FILIATION CHIMIQUE DES OSES SELON FISCHER

Deux méthodes sont disponibles :

A/ Synthèse cyanhydrique de KILIANI-FISCHER :

Elle permet de passer d'un ose à l'ose supérieur(par addition de carbone successifs)

$n \rightarrow n+1$,

Triose → tétrose → pentose → hexose.

-partant du D-glycéraldéhyde : c'est aldotriose de la série D (OH du C2 à droite)

On obtient deux aldotrioses de la série D (OH du C3 à droite).

-donc tous les oses dérivant du D-glycéraldéhyde appartiennent à la série D :OH porté par le carbone(n-1) est à droite.

-la même chose avec la série L.

Voir schéma

B/ Dégradation de WOHL ZEMPLEN :

Inversement on peut passer d'un ose à l'ose inférieur (par élimination d'un carbone) $n \rightarrow n-1$.

-partant du glucose : aldohexose, l'élimination d'un carbone conduit à un aldopentose.

- de même tous les oses dérivant du D-glucose obtenu par la dégradation de Wohl Zemplen appartiennent à la série D.

- même chose avec la série L.

Voir schéma.

V/CONSEQUENCES DE LA FILIATION DES OSES

1°) Configuration absolue

Ils existe deux série d'oses : la série D et L selon la configuration spatiale de l'OH du C(n-1) :

- Série D \longrightarrow OH du C (n-1) est à droite.
- Série L \longrightarrow OH du C (n-1) est à gauche.

Les sucres **naturels** sont en grande majorité de la série D.

2°) Isomérisie ou Stéréoisomérisie

Si n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne

- Le nombre de carbone asymétrique sera :

$C^* = n-2$ pour les Aldoses

$C^* = n-3$ pour les Cétoses

- Le nombre d'isomères ou stéréoisomères sera :

$2^{C^*} = 2^{n-2}$ pour les aldoses.

$2^{C^*} = 2^{n-3}$ pour les cétoses.

Exemple : Aldotriose $n=3 \longrightarrow 1C^* \longrightarrow 2^1=2$ isomères (1 série D + 1 série L)

Aldotétrade $n=4 \longrightarrow 2C^* \longrightarrow 2^2=4$ isomères (2 série D + 2 série L)

Aldopentose $n=5 \longrightarrow 3C^* \longrightarrow 2^3=8$ isomères (4 série D + 4 série L)

Aldohexose $n=6 \longrightarrow 4C^* \longrightarrow 2^4=16$ isomères (8 série D + 8 série L).

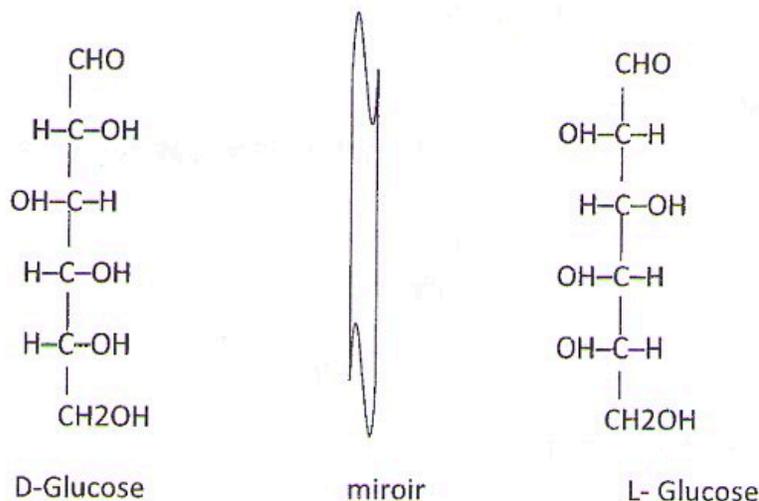
3°) Isomères optiques ou Enantiomorphes

A chaque ose de la série D correspond a un ose de la série L qui son image dans un miroir.

Le mélange équimoléculaire de deux énantiomorphes conduit au composé racémique qui est inactif sur la lumière polarisée.

Exemple : Pour les aldohexoses \longrightarrow il ya 8 paires d'isomères optiques

Pour les cétohexoses \longrightarrow il ya ~~8~~₄ paires d'isomères optiques



4°) Diastéréoisomères

Les 8 aldohexoses de la série D sont des stéréoisomères mais ne sont pas des énantiomorphes c.-à-d. aucune structure n'est l'image de l'autre dans un miroir \implies ce sont des diastéréoisomères exemple :

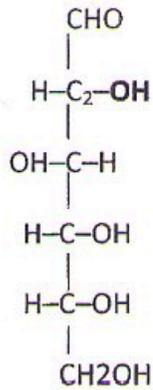
D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-talose, D-allose, D-gulose, D-idose, D-altrose.

5°) Epimères

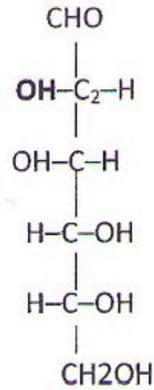
On appelle épimère deux structures qui possèdent plusieurs carbones asymétriques et qui ne diffèrent que par la configuration spatiale d'un seul OH.

Exemple : le D-Glucose et le D-Mannose sont des épimères en **C2**

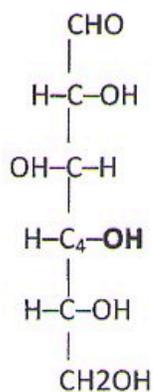
Le D-Glucose et le D-Galactose sont des épimères en **C4**



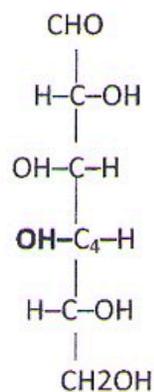
D-Glucose



D-Mannose



D-Glucose



D-Galactose

6°) Isomères de structures

Les aldoses et cétose ayant même nombre de carbone sont des isomères de structures, ils ont même formule brute mais des groupements fonctionnels différents.

Ainsi pour les hexoses il ya 24 isomères de structures : 16 sont aldohexoses

: 8 sont cétohexoses.

Exemple D-Glucose et D-Fructose.

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

La forme linéaire des oses est une représentation simple mais incomplète.

En effet les oses possèdent des propriétés chimiques que la structure linéaire de Fischer ne permet pas d'expliquer.

I/ LES ANOMALIES DE LA FORME LINÉAIRE

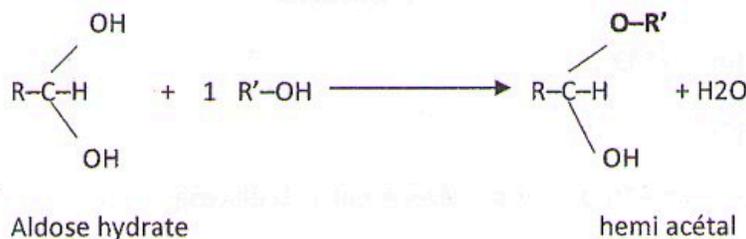
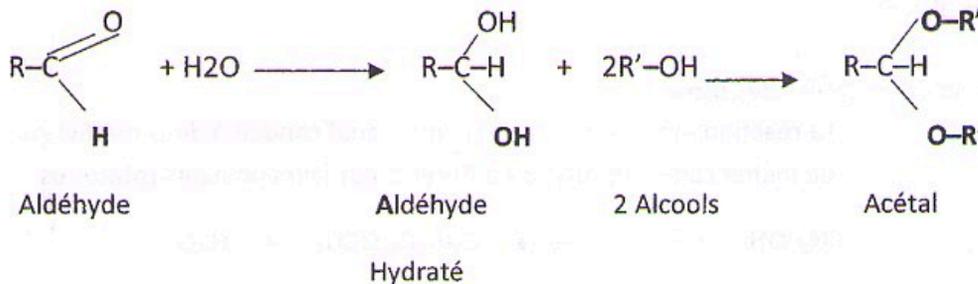
Les objections à la structure linéaire concernent :

- Les propriétés du groupement carbonyle des oses.
- Les propriétés spectrales de la molécule.

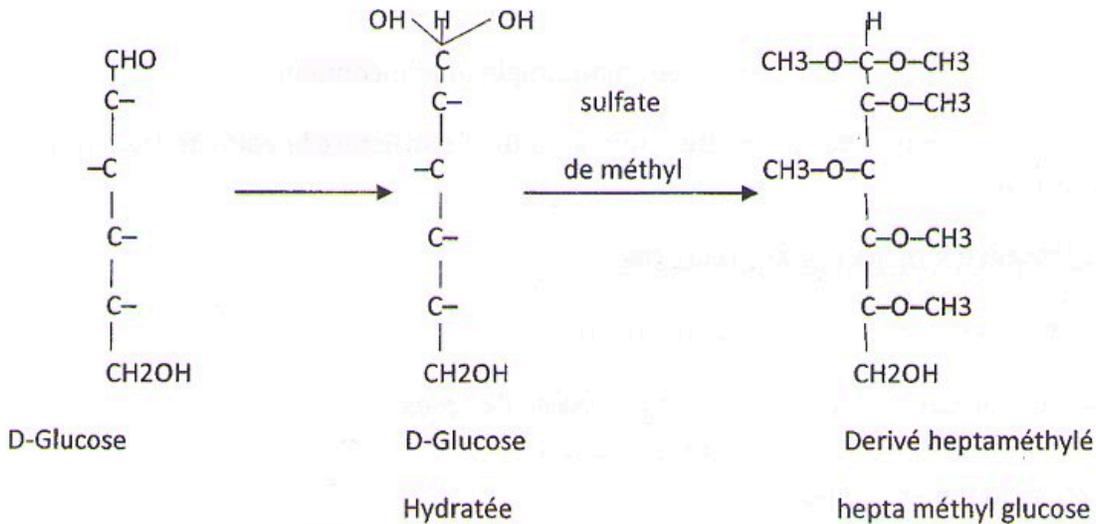
1°) le groupement carbonyle

a) Les oses **ne recolorent pas la fuschine** décolorée par le bisulfite (réactif de schiff) ce qui est pourtant une propriété des aldéhydes et des cétones : **la réaction est négative.**

b) Avec un alcool les fonctions aldéhydiques des oses ne permettent pas la formation d'acétal mais seulement **d'hémi acétal.**



c) L'action du sulfate de méthyl sur un aldohexose comme le D- glucose sous forme hydratée devrait théoriquement conduire à un dérivé heptaméthylé.



Or expérimentalement on a un dérivé penta méthylé.

❖ L'ensemble de ces résultats suggère un blocage partiel de la fonction carbonyle et l'une des fonctions alcools.

2°) Propriétés spectrales des oses

- La réaction entre le glucose et le méthanol conduit à deux méthyl glucosides de même composition mais différents par leurs pouvoirs rotatoires :



α méthyl glucoside: $[\alpha]^{20} = +159^\circ$

β méthyl glucoside: $[\alpha]^{20} = -34^\circ$

Par hydrolyse en milieu acide ces deux méthyl glucoside régénèrent le D-glucose.

- De même on peut préparer le D-glucose de différente manière on obtient des composés de pouvoir rotatoire différents.
- On appelle α : le composé dont le pouvoir rotatoire est plus élevé.
- ➤ On appelle β : le composé dont le pouvoir rotatoire est moins élevé.
 - Si on dissout le D-glucose dans l'eau le α glucose a un pouvoir rotatoire $[\alpha] = +112^\circ$

β glucose a un pouvoir rotatoire $[\alpha] = +20^\circ$

- on constate que le pouvoir rotatoire varie avec le temps, il diminue pour le α glucose et augmente pour le β glucose pour aboutir à l'équilibre à la même valeur finale $[\alpha]=+52^\circ$.
 - Ce composé est en fait un mélange composé de 1/3 de α glucose et 2/3 de β glucose.
 - La variation du pouvoir rotatoire est appelée **mutarotation**, cette constatation expérimentale ne peut s'expliquer que par l'existence de deux **nouvelles formes d'isomérisation** de l'ose qui aboutissent progressivement à un état d'équilibre qui n'existe pas la structure linéaire.
- * Donc l'existence aussi bien pour les deux méthyl glucosides que pour le D- glucose de deux formes ayant des pouvoirs rotatoires différents implique l'existence d'un carbone asymétrique supplémentaire qui n'apparaît pas dans la structure linéaire de Fischer.**
- ✓ Pour expliquer l'ensemble de ces anomalies réactionnelles COLLY et TOLLENS ont proposé une structure cyclique dans laquelle :
 - la fonction aldéhydique C1 pour les aldoses est partiellement bloquée par l'établissement d'une liaison intra chaîne ou pont oxydique.
 - Le C1 devient alors un nouveau centre d'asymétrie.

II/ LOCALISATION DU PONT OXYDIQUE

Deux méthodes principales sont disponibles :

- Méthode de méthylation proposée par HAWORTH.
- Méthode à l'acide périodique de MALAPRADE et FLEURY.

❖ METHODE A L'ACIDE PERIODIQUE

- -L'action de l'acide périodique (HIO_4) sur une chaîne carbonée entraîne la rupture des liaisons covalentes entre deux carbones porteurs de fonction α -glycols ; c'est une oxydation douce.
- Il apparaît alors deux groupements carbonyles :

- a partir d'alcool primaire on formation d'**Aldéhyde formique** :



-a partir d'alcool secondaire on formation d'**Acide formique** :

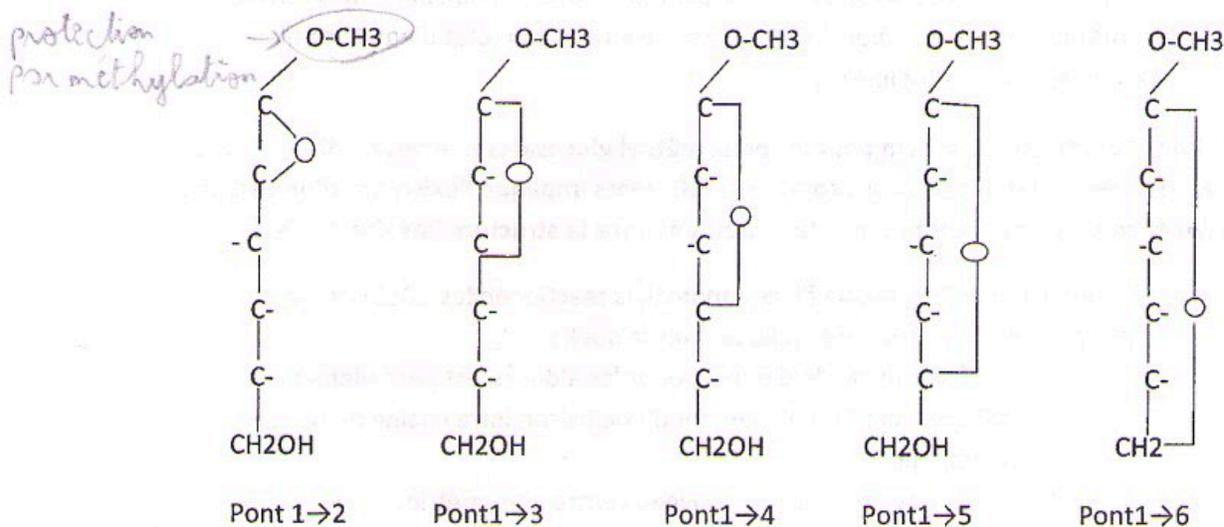


Lorsqu'un ose comme le D-glucose est traité par l'acide périodique la fonction aldéhydique est préalablement protégée par méthylation.

La place du pont oxydique peut être étudié par :

- ✓ L'étude des produits formés (aldéhyde formique et acide formique).
- ✓ La détermination du nombre de molécule d'HIO₄ consommé.

Théoriquement il ya 5 possibilités à étudier :



Résultats:

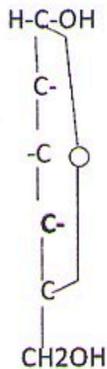
Nature du pont	1→2	1→3	1→4	1→5	1→6
Nombre de HIO ₄	3	2	2	2	3
Nombre de HCHO	1	1	1	0	0
Nombre de HCOOH	2	1	0	1	2

Or expérimentalement on traitant le glucose on obtient :

- ✓ Consommation de deux molécules d'HIO₄.
- ✓ Obtention d'une molécule d'acide formique : HCOOH.
- ✓ Pas d'aldéhyde formique : HCOH.

Dans ces conditions seul le cas 1→5 est compatible, le pont oxydique est un pont entre le C1 et le C5.

La forme stable du D-glucose est :



*fonction aldéhydrique est partiellement bloquée dans le pont intra chaîne.

*OH du C5 est engagé dans cette liaison.

* il apparait un nouveau centre d'asymétrie au niveau du C1.

Il existe une forme instable inhabituelle du glucose : le pont est entre le C1 et le C4.

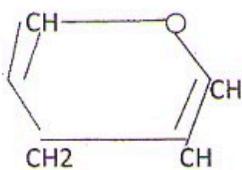
III/REPRESENTATION DE HAWORTH

Au de disposer verticalement la chaîne carbonée du D-glucose avec le pont oxydique à droite ; HAWORTH a proposé d'utilisé un mode de représentation en perspective :

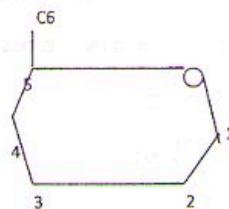
- ✓ La chaîne carbonée et le pont oxydique sont placés dans un même plan horizontal.
- ✓ Le groupement OH à droite se place au dessous du plan du cycle.
- ✓ Le groupement OH à gauche se place au dessus du plan du cycle.
- ✓ Le groupement CH₂OH forme une chaîne latérale vers l'arrière et au dessus du plan (série D) et au dessous (série L)

Il existe deux types de cycles à 5 sommets et à 6 sommets :

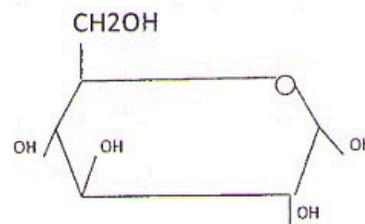
Cycle à 6 sommets



Noyau pyrane

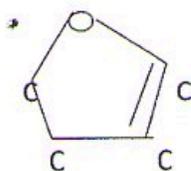


Pyranose

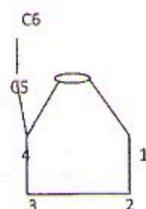


α -D-glucopyranose

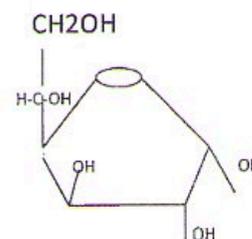
Cycle à 5 sommets



Noyau furane



Furanose

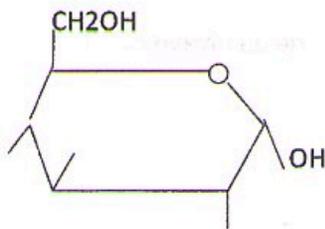


β -D-glucofuranose

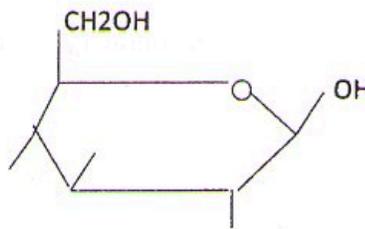
IV/STRUCTURE ANOMERIQUE

La structure cyclique des oses à pour conséquence l'existence d'un nouveau centre d'asymétrie au niveau du C1, donc une nouvelle isométrie.

Selon la position d'OH du C1 on a deux structures :



Isomère 1



Isomère 2

1°) Définition : on appelle **anomères** deux structures qui ne diffèrent que par la configuration spatiale de l'OH du carbonyle (C1 porteur du groupement carbonyle pour les aldoses devient le C anomérique).

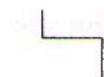
- Fischer a proposé dans la série D d'appeler « α » l'anomère qui a le pouvoir rotatoire le plus élevé et « β » l'anomère qui le pouvoir rotatoire le moins élevé :

Exp $[\alpha]=+111^\circ$ c'est le α -D-glucopyranose

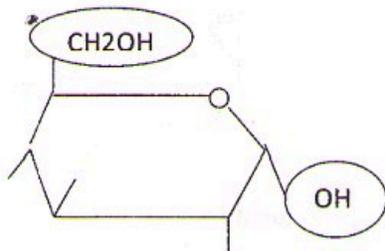
$[\alpha]=+19^\circ$ c'est le β -D-glucopyranose

- Lorsque l'OH du C1 et le CH₂OH sont en position **Trans** c'est l'anomère α .
- Lorsque l'OH du C1 et le CH₂OH sont en position **Cis** c'est l'anomère β .
- On parle de série D lorsque le CH₂OH est en haut.
- On parle de série L lorsque le CH₂OH est en bas.

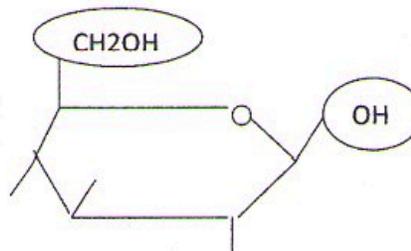
Exemple



Trans

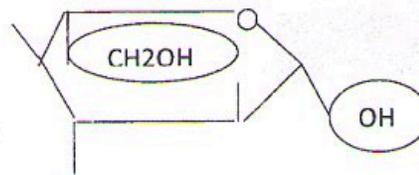
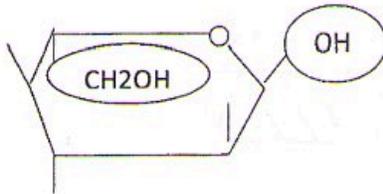


Cis



α -D-glucopyranose

β -D-glucopyranose



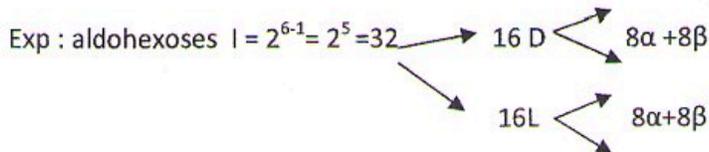
α -L-glucopyranose

β -L-glucopyranose

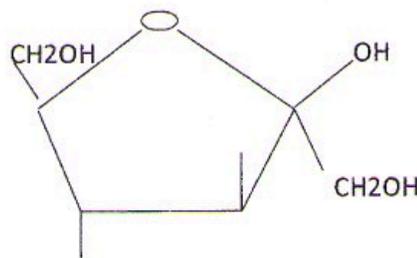
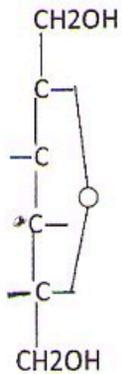
2°) Calcul de l'isomérisation : dans la structure cyclique puisque on a augmenté le nombre des C* donc il ya augmentation des isomères :

Le nombre des isomères pour aldoses = 2^{n-1}

Pour cétooses = 2^{n-2}



Cas des cétooses: Les cétooses ayant cinq atome de carbones ou plus présentent aussi des formes anomères α et β L'OH du C5 réagit avec le carbonyle du C2 pour donner un cycle pentagonale dérivant du furane et donc appelé furanose.

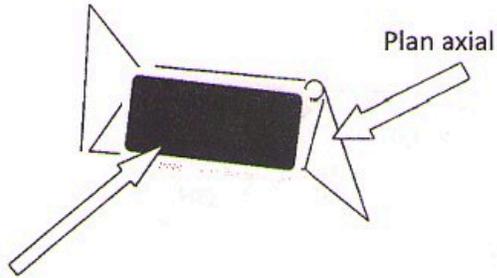


β -D-fructofuranose (la forme la plus stable)

Remarque :

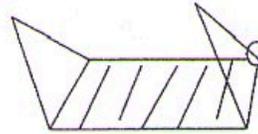
La structure cyclique est soit sous forme chaise ou bateau :

- Le plan qui passe par les 4 sommets centraux c'est le plan équatorial ;
- Le plan axial est perpendiculaire au plan équatorial ;
- La forme chaise est la plus stable (pour les oses naturels) ;



Plan équatorial

CHAISE



BATEAU