

LES GLUCIDES : STRUCTURE ET PROPRIETES

I-Définition

- Les glucides (ou sucres) appelés aussi **hydrates de carbone** et **carbohydrates** sont les biomolécules les plus abondantes sur la terre.

-Ce sont des molécules organiques caractérisées par la présence de chainons carbonés porteurs de groupements hydroxyles et de fonctions aldéhydiques, cétoniques, acides ou aminées.

-Ils sont en général très **hydrophiles** : leurs nombreux groupements hydroxyles établissent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau.

-Le groupement aldéhyde ou cétone leur confère un caractère **réducteur**.

III-Classification des glucides

On distingue les oses et les osides.

Les oses (monosaccharides) : formés d'une seule unité ex. le glucose.

Les osides : résultant de l'association de plusieurs molécules d'oses, avec éventuellement des substances non-glucidiques, repartis en : **holosides** et **hétérosides**

Les holosides résultent exclusivement de la combinaison de plusieurs molécules d'oses par des liaisons glycosidiques. Ils comprennent : **les oligosides** (oligosaccharides) : 2-10 molécules d'oses et les **polyosides** (polysaccharides) : plus de 10 molécules d'oses, linéaires (ex. la cellulose) ou ramifiés (ex. le glycogène)

Les hétérosides : résultent de la combinaison d'une ou de plusieurs molécules d'oses avec une fraction non glucidique

IV-Les oses (monosaccharides)

1- La structure linéaire

- Un ose est un composé de formule brute $C_n(H_2O)_n$ qui possède :

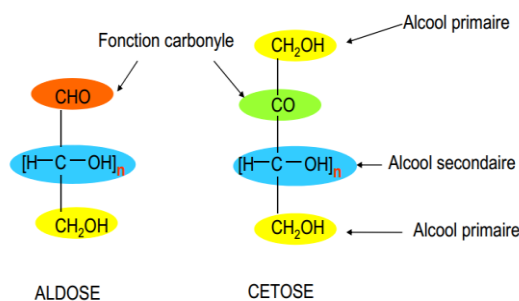
-(n-1) fonctions alcooliques

-Une fonction carbonyle : aldose : une **fonction aldéhyde**, cétose : **une fonction cétone**

-On classe les oses selon deux critères :

-le nombre de leur atomes de carbone : trioses (3), tétroses (4), pentoses (5), hexoses(6) heptoses(7) sont les plus importants

-la nature de la fonction carbonyle : fonction aldéhydique : **aldose**, fonction cétonique : **cétose**.



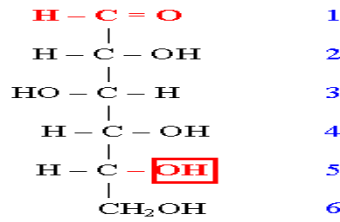
-La combinaison de ces deux critères permet de caractériser un ose ainsi :

Un aldohexose possède : 6 atomes de carbone, 5 fonctions alcooliques ,1 fonction aldéhydique

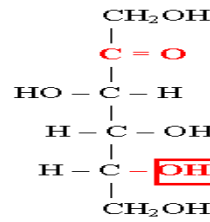
Un cétopentose possède : 5 atomes de carbone, 4 fonctions alcooliques, 1 fonction cétone.

-Les atomes de carbone sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne dans le sens qui donne le nombre le plus faible à l'atome de carbone de la fonction carbonyle

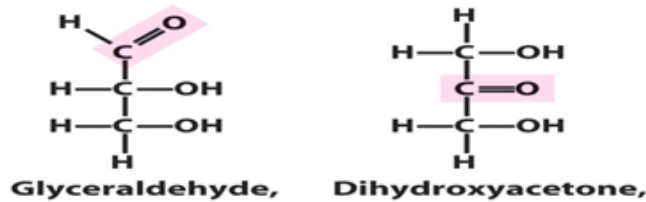
D Aldohexose



D Cétohexose

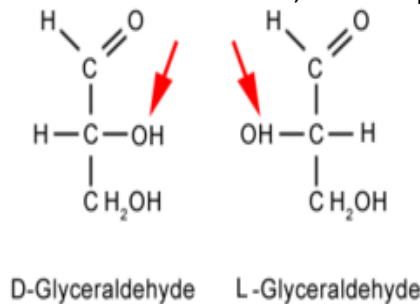


-Les monosaccharides les plus simples sont les trioses (n=3) : le glycéraldéhyde et le dihydroxyactone qui sont des **isomères de fonction**



• **Les serie D ou L**

- L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminée par la configuration du Cn-1
- Pour un ose donné les formes D et L sont appelés énantiomères
- On représente ces 2 énantiomères de la manière suivante, selon la projection de Fischer

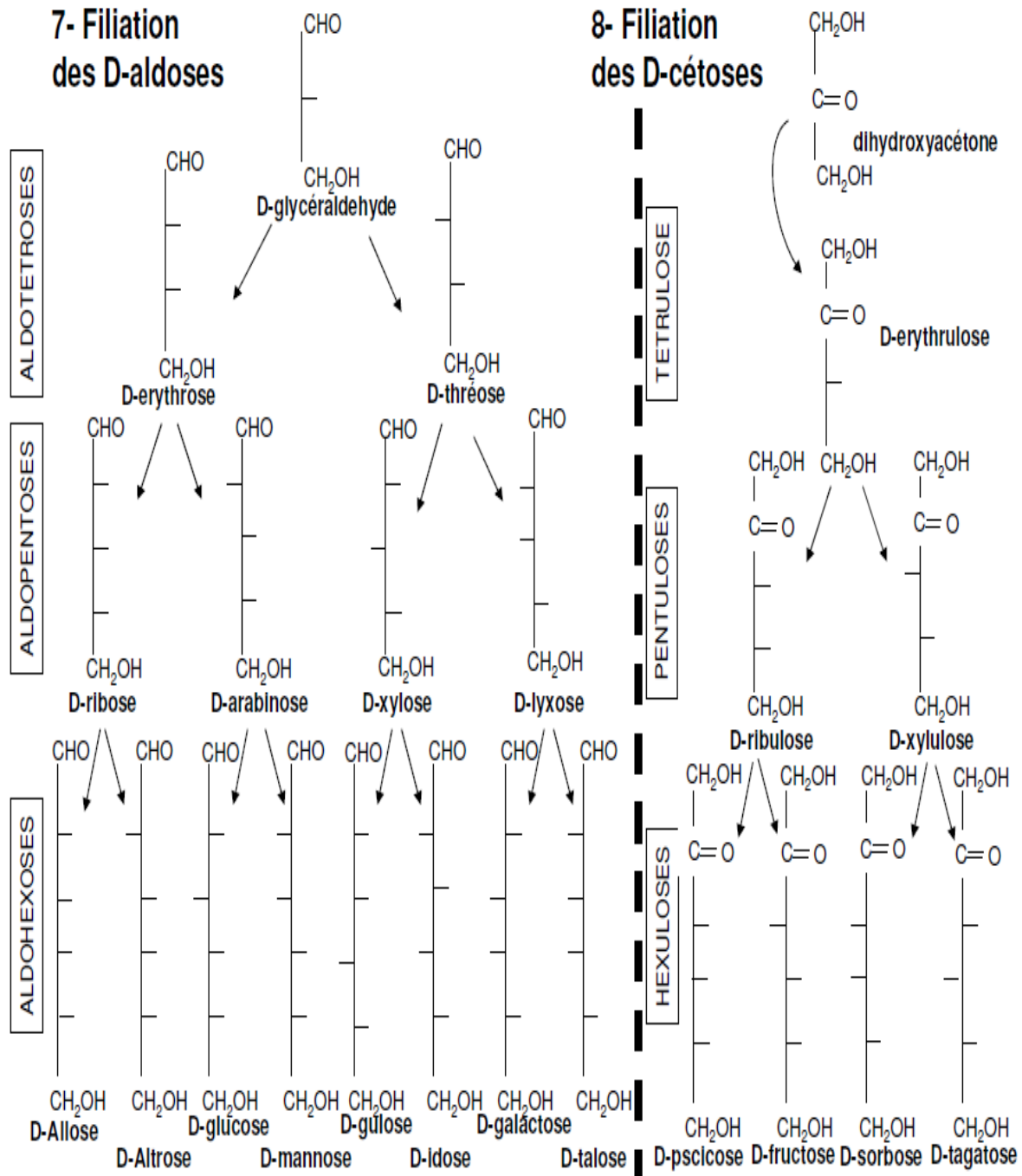


-A partir du glycéraldéhyde on peut augmenter le nombre d'atome de C de la chaîne, en l'allongeant par son extrémité C1 : on passe du triose au tétrose, puis au pentose et enfin a l' hexose : filiation et série de Fischer.

• **Filiation et série de Fischer**

La grande majorité des oses naturels appartient à la série D de Fischer, mais des oses de série L existent également.

Tout aldose dérive théoriquement d'un glycéraldéhyde par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique H-C-OH, selon le principe dit de la **filiation des oses (Synthèse de Kiliani Fischer)**

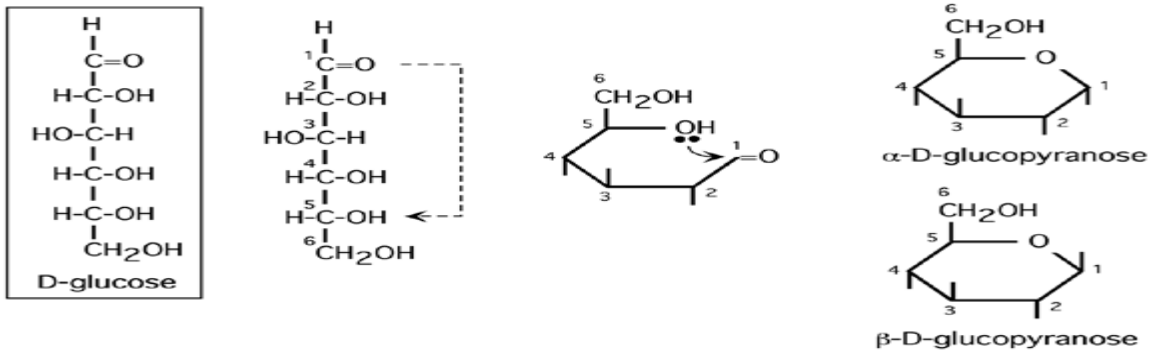


- Deux oses qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul atome de carbone asymétrique sont dits **épimères**.
- Les diastéroisomères diffèrent par la configuration d'un nombre de C* compris entre 1 et le nombre total de leur C*
- Tous les aldoses de la série D ont un avant-dernier atome de carbone de même configuration spatiale que le C2 du D-glycéraldéhyde
- la famille du L-glycéraldéhyde compte les mêmes aldoses mais tous en configuration L.
- Pour les cétooses : la filiation des cétooses de la série D comprend : 1 seul cétootérose : le D-ERYTHRULOSE, 2 cétopentoses et 4 cétohexoses.

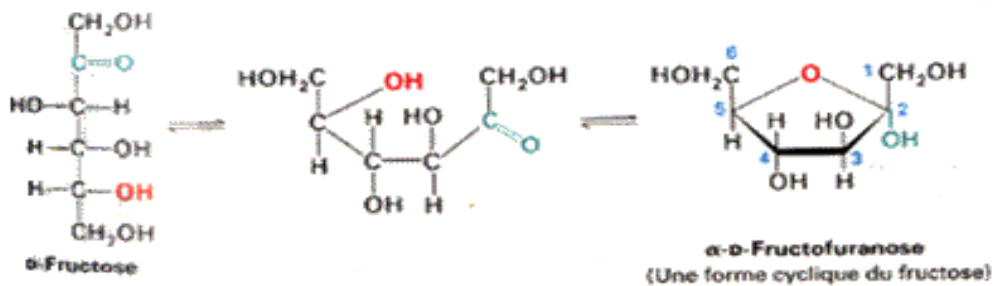
2-La structure cyclique

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. la structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

-En effet l'aldéhyde en C1 du glucose réagit avec le groupement hydroxyle en C5 pour former le noyau pyranose

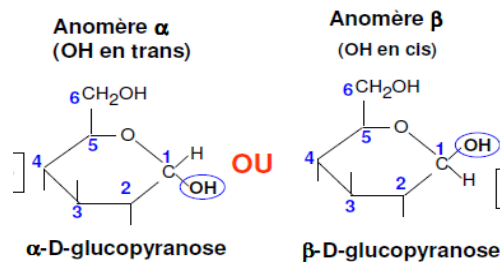


-Le groupement carbonyle en C2 du fructose réagit avec le groupement hydroxyle en C5 pour former le noyau furanose.



- **L'anomérisation**

-La création du pont oxydrique fait apparaître un nouveau centre d'asymétrie : le groupement OH hémiacétalique peut être situé soit au dessous du plan du noyau : α , soit au dessus : β , cette nouvelle stéréoisomérisation est appelée **anomérisation**.



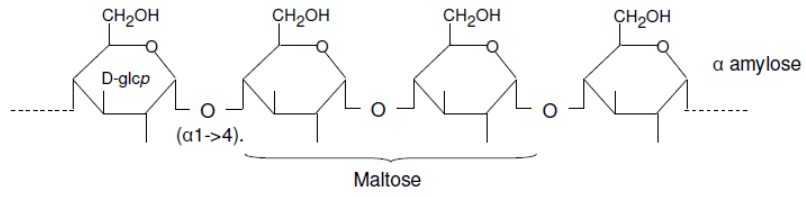
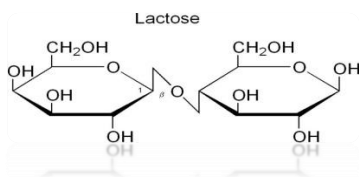
3-les principales propriétés des oses

Les principales réactions des oses sont dues :

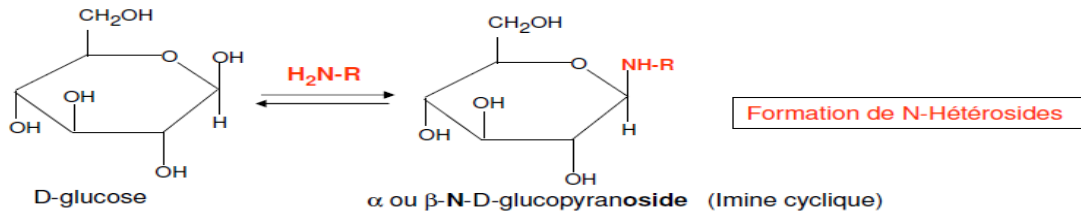
- **A la présence du groupement OH hémiacétalique**

- Glycosylation :

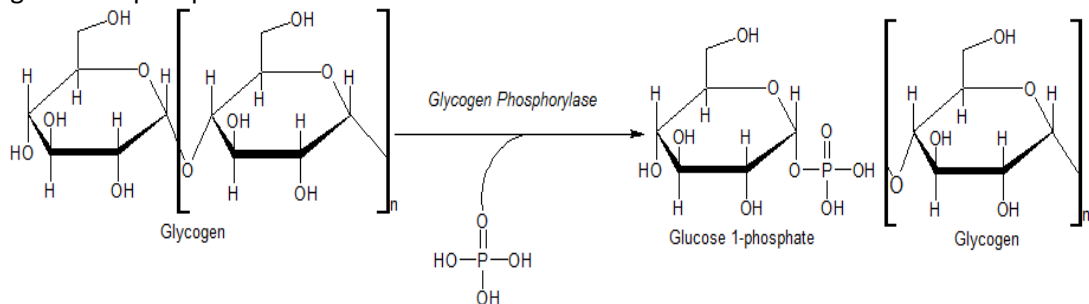
*Si le groupement OH hémiacétalique réagit avec un alcool, il se forme un **O-glycoside** par départ d'une molécule d'eau ex. dans les di-,oligo-,et polysaccharides



*s'il réagit avec une amine, il se forme un **N-glycoside**, ex. dans les nucléotides.

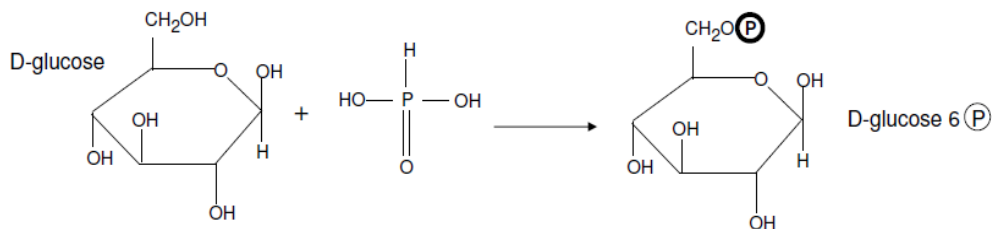


- exceptionnellement, ce groupement hydroxyle peut être estérifié par l'acide phosphorique : le glucose-1-phosphate

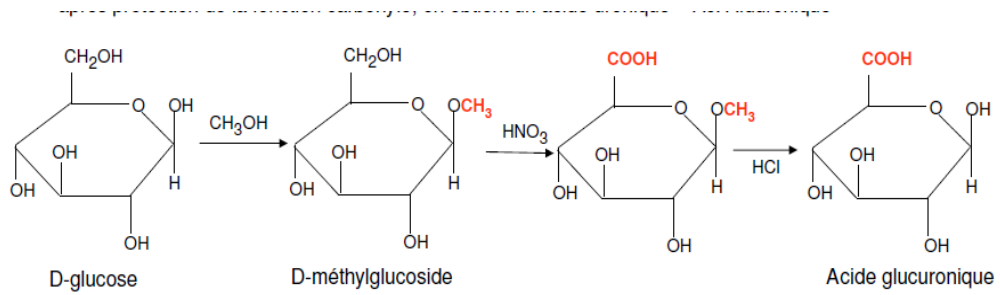


- **A la présence de groupements hydroxyles**

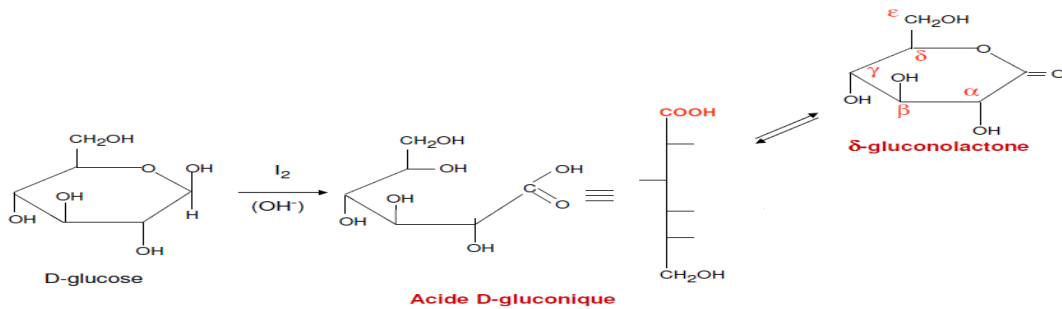
- **Estérification du groupement hydroxyle** porté par le dernier atome de carbone (C5 des pentoses et C6 des hexoses) avec un acide. ex. **Les esters phosphoriques**



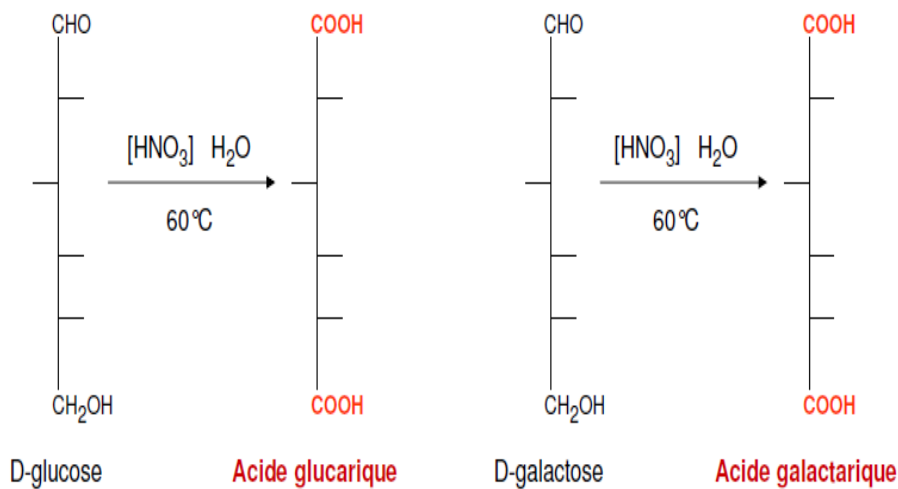
- **Oxydation du dernier atome de carbone**, la fonction alcool primaire devenant une fonction acide (aldoses \longrightarrow acides uroniques) : glucose : acide glucuronique



- **Oxydation du premier atome de carbone(anomérique) produisant une δ -lactone** (un ester intramoléculaire)qui s'hydrolyse en un acide carboxylique (aldoses \longrightarrow acides aldoniques)



- **Oxydation du premier et dernier atome de carbone** : on obtient un di acide carboxylique appelé: **acide aldarique**



V-LES OSIDES

definition

Sont définis comme des substances dont l'hydrolyse libère un ou plusieurs oses, on distingue :

Les holosides dont l'hydrolyse ne libère que des oses.

Les hétérosides dont l'hydrolyse libère outre des oses, des substances non-glucidiques.

1-LES HOLOSIDES :

Selon le nombre de molécules d'oses libérées lors de l'hydrolyse, on distingue :

Les oligosides : le nombre d'oses (x) est compris entre 2 et 10

Les polysides : $x > 10$

1-1 -LES OLIGOSIDES

A-LES DIHOLOSIDES :

Mode de liaison des oses

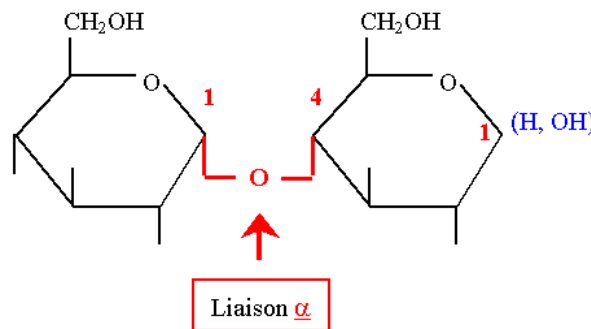
- Ils sont formés de **2 unités mono saccharidiques**, unies par une liaison **O-glycosidique**, entre : le groupement hydroxyle anomérique (en configuration α ou β) de l'une et un groupement hydroxyle de l'autre, anomérique ou non.
- Si la fonction semi-acétalique de l'un des oses est engagée dans une liaison osidique avec un hydroxyle alcoolique du deuxième ose, le caractère réducteur du premier ose a disparu, mais celui du deuxième subsiste, ce qui confère un pouvoir réducteur à la molécule du diholoside.
- Lorsque les 2 oses sont liés par leurs fonctions semi-acétalique, le diholoside n'a pas de pouvoir réducteur.
- Les 3 diholosides importants sont :

Le saccharose : dit aussi sucre de table, c'est : l' α -D-glucopyranosyl- (1,2) β -D-fructofuranoside

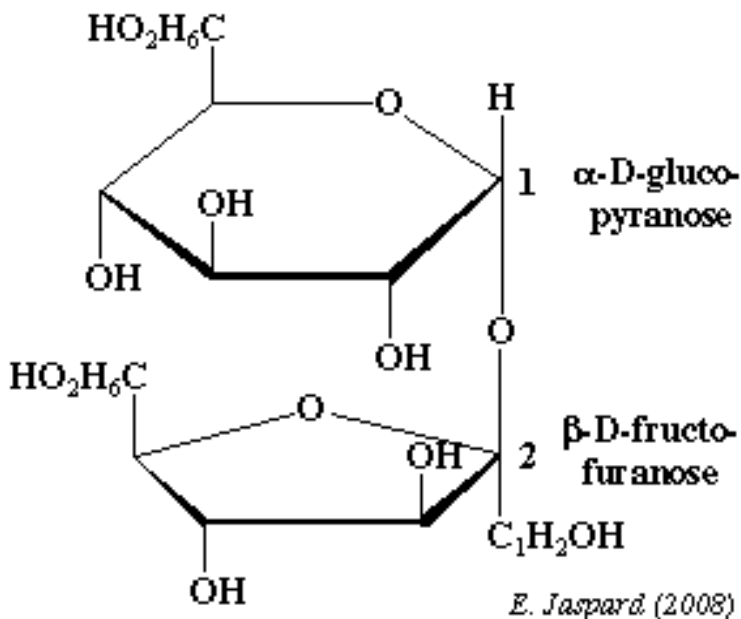
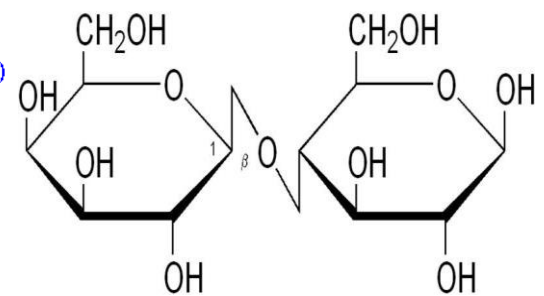
Le lactose : on le trouve dans le lait des mammifères. Le lactose est un : β -D-galactopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose (α, β)

Le maltose : c'est un produit intermédiaire de l'hydrolyse de polyholosides tels que l'amidon et le glycogène C'est un α -D-glucopyranosyl (1,4) α -D-glucopyranose.

Maltose = α -D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose

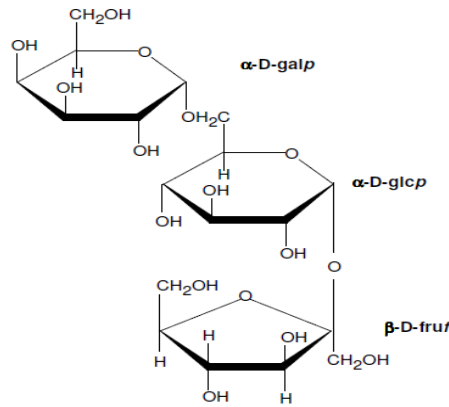


Lactose



B-LES TRIHOLOSIDES

Le raffinose : c'est le plus répandu, présent dans de nombreux végétaux, et en particulier dans la betterave.

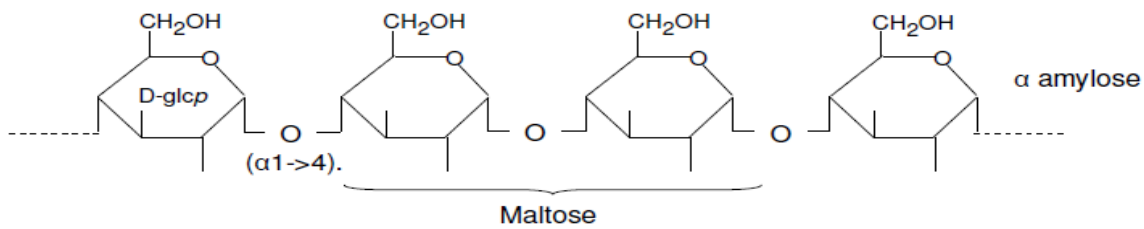


1-2-LES POLYOSIDES

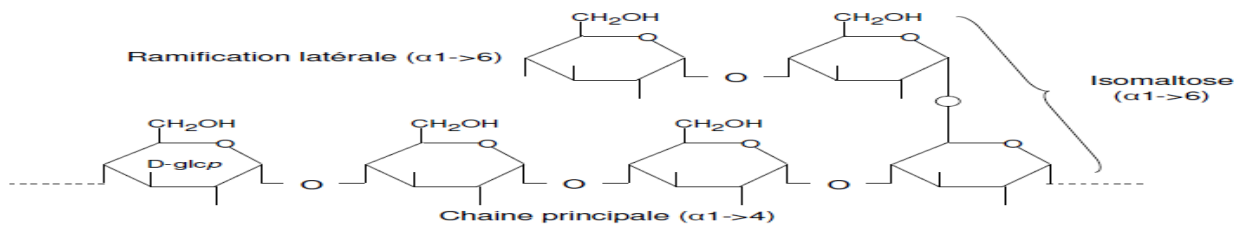
Les polyosides, sont formés par condensation d'un grand nombre de molécules d'oses. On cite :

L'Amidon : c'est la forme de réserve glucidique chez les végétaux, il est formé de deux constituants :

L'amylose : un polyholoside à chaînes linaires de longueur variable, formées d'unités de D-glucose, $n > 1000$ liées par des liaisons α -1,4 glucosidiques.



L'amylopectine : de structure ramifiée arborescente, formée de chaînes principales identiques à celles de l'amylose (liaisons α -1,4 glucosidiques), mais sur lesquelles viennent s'attacher par des liaisons α -1,6 glucosidiques, des chaînes latérales ayant la même structure que les chaînes principales.



Le glycogène : c'est la forme de stockage du glucose chez les animaux, localisé essentiellement au niveau hépatique et musculaire.

C'est un polysaccharide ramifié, les unités D-glucose > 50000 sont unies par des liaisons **O-glycosidiques α 1-4**. La structure du glycogène est la même que celle de l'amylopectine, avec plus de ramifications, une ramification toutes les 10 unités et comporte donc plus de liaisons α -1,6 glucosidiques.

2-LES HETEROSIDES

La fonction semi-acétalique d'un ose peut réagir avec un composé qui n'est pas de nature glucidique. On obtient alors un hétéroside, la partie non-osidique est appelée **aglycane**.

-les **glycosaminoglycannes** ou GAG ou anciennement mucopolysaccharides

-Les **glycolipides**: polyosides liés à des lipides

- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)