

Chapitre II

GLUCIDES

LES GLUCIDES

Biomolécules les plus abondantes sur la Terre

Végétaux : → glucose synthétisé à partir de CO_2 et H_2O
→ stocké sous forme d'amidon ou transformé en cellulose

Animaux : → glucides d'origine alimentaire végétale

Constitués d'une ou de plusieurs unités aldéhydiques ou cétoniques polyhydroxylées

Hydrates de carbone $C_n(H_2O)_n$

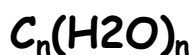
Classification :

- monosaccharides ou oses, formés d'une seule unité (ex. glucose)
- disaccharides ou diosides, formés de deux unités (ex. saccharose, formé de glucose et de fructose)
- oligosaccharides ou oligosides, formés de courtes chaînes de 3 à plusieurs unités
- polysaccharides ou polyosides, à longues chaînes de très nombreuses unités
- protéoglycanes, à longues chaînes polysaccharidiques liées de façon covalente à un noyau protéique

Les monosaccharides

Classés selon :

- le nombre de leurs atomes de carbone
- la nature du groupement carbonyle



$$3 < n < 7$$

n = 3 : trioses

n = 4 : tétroses

n = 5 : pentoses

n = 6 : hexoses

n = 7 : heptoses

l'oxygène appartient :

- à un groupement - OH
(sur n-1 carbones)

- à un groupement
carbonyle situé :

➤ à l'extrémité de la
chaîne carbonée,

la molécule est un

aldéhyde

le sucre est un **aldose**

➤ à l'intérieur de la
chaîne carbonée

la molécule est une **cétone**

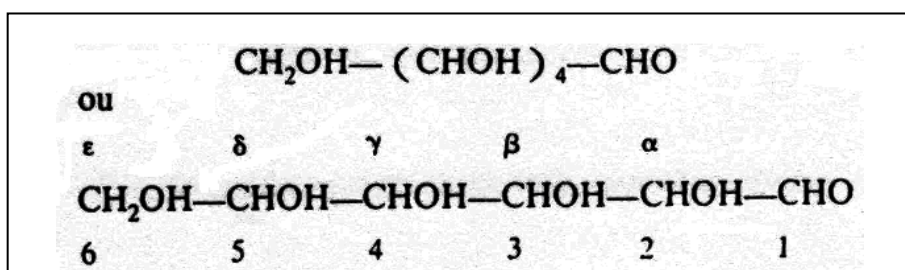
le sucre est un **cétose**

Formule brute

Glucose $C_6H_{12}O_6$

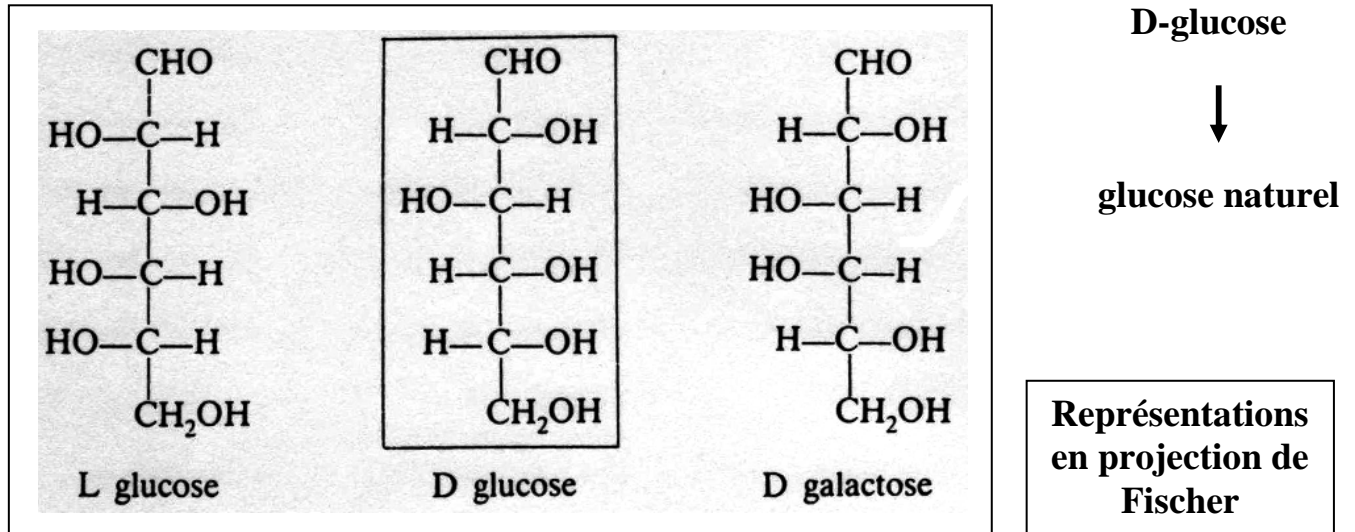
Formule semi-développée

Glucose



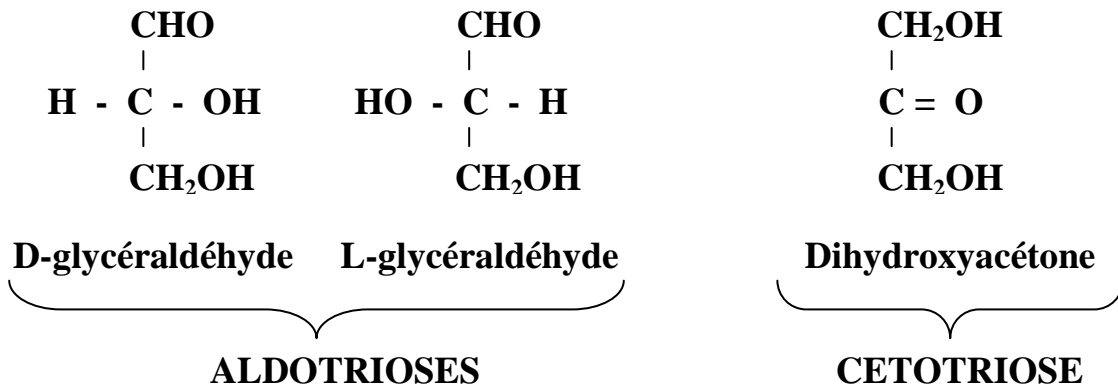
Formule développée

Glucose → 4 carbones asymétriques :
 $2^4 = 16$ aldohexoses isomères optiques



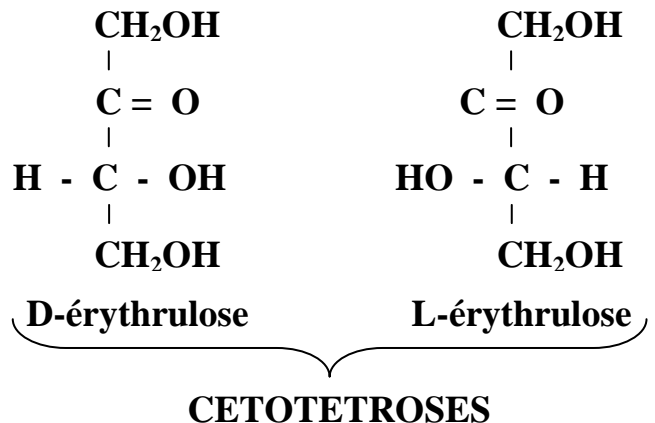
Les séries D et L

Trioses (en C3) : oses les plus simples

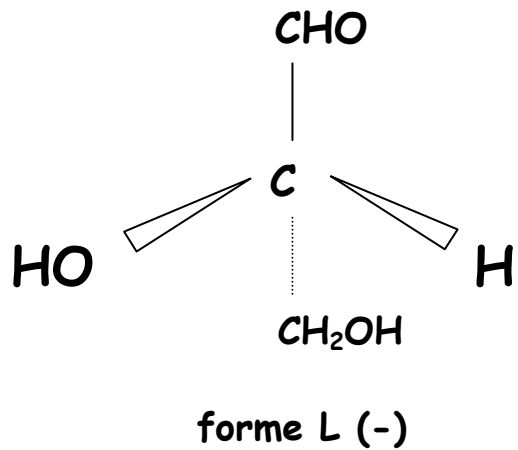
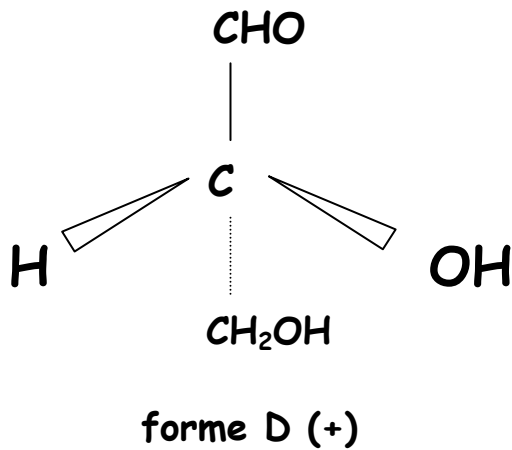


NB La configuration de l'avant dernier carbone définit l'appartenance à la série D ou L

- OH à droite → série D
- OH à gauche → série L

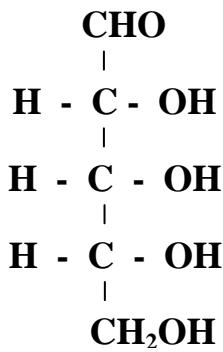


Représentation dans l'espace des formes D et L du glycéraldéhyde

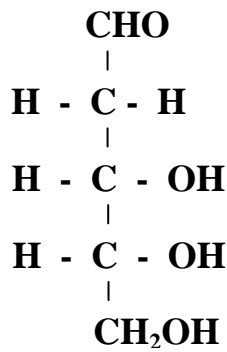


Plan du miroir

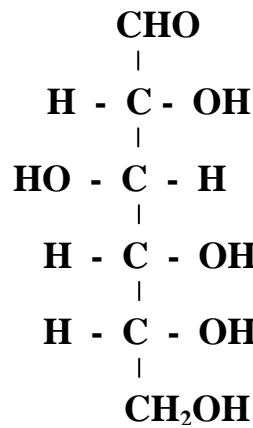
Quelques oses importants



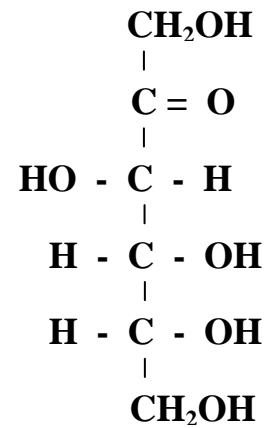
D-ribose



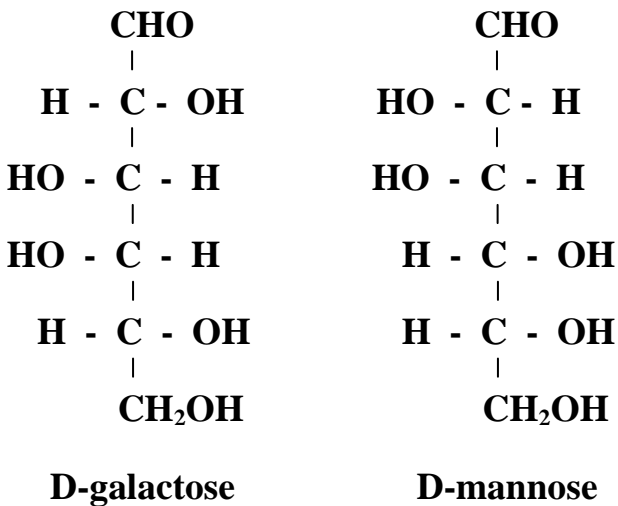
2 D-désoxyribose



D-glucose



D-fructose



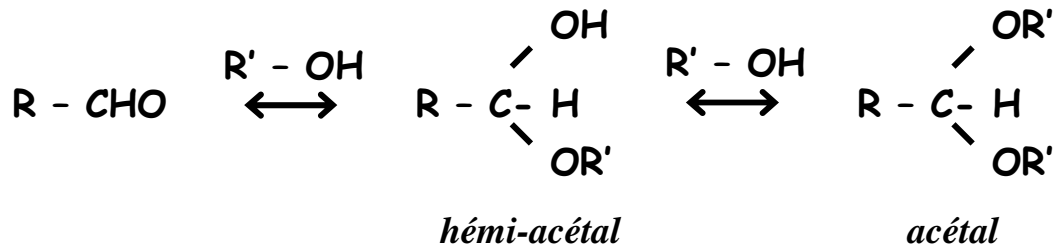
← 2 épimères naturels du glucose

énantiomères : stéréoisomères de configuration images en miroir l'un de l'autre

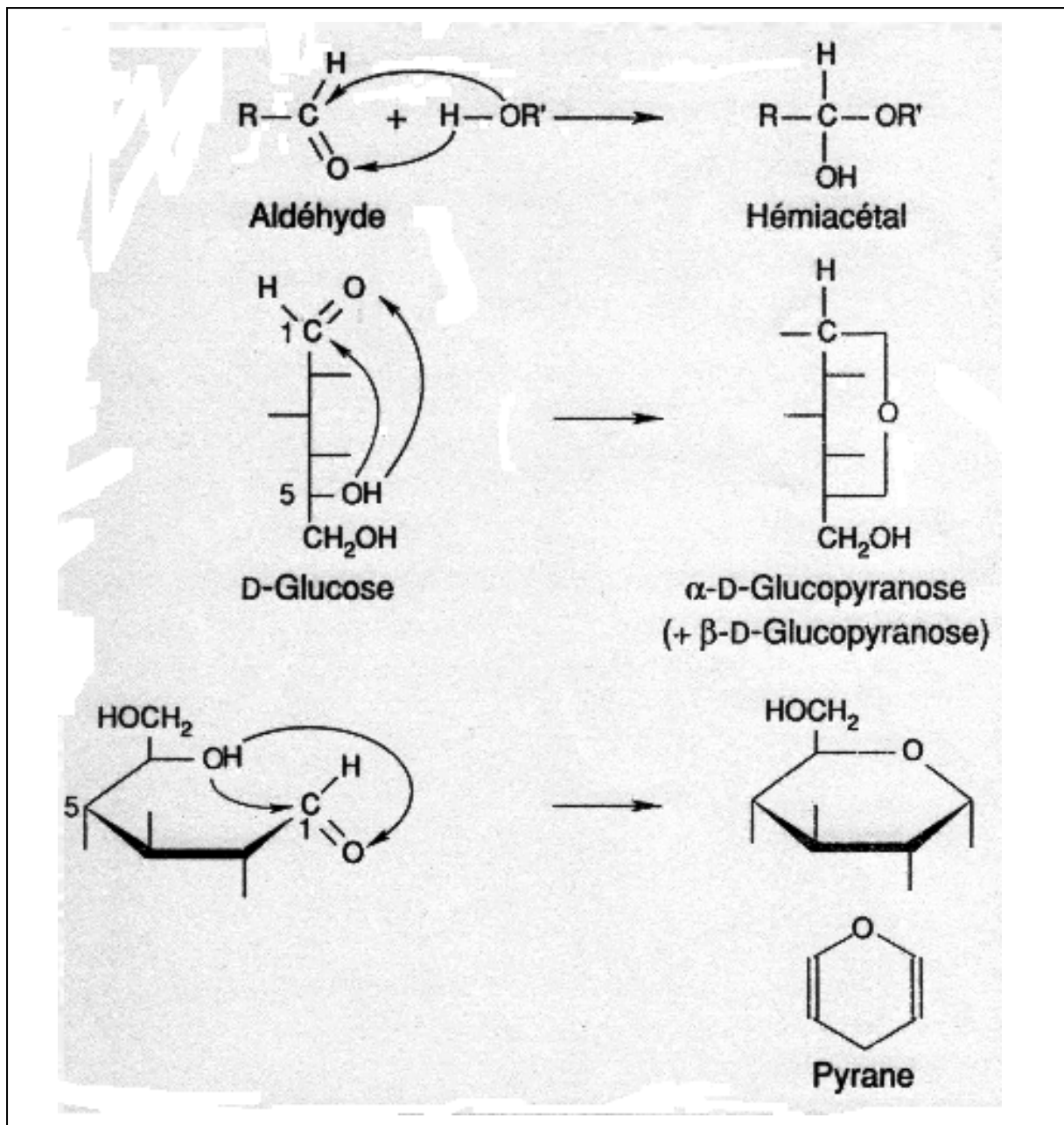
épimères : stéréoisomères différant par la configuration d'un seul carbone asymétrique

La structure cyclique

Rappel : acétalisation

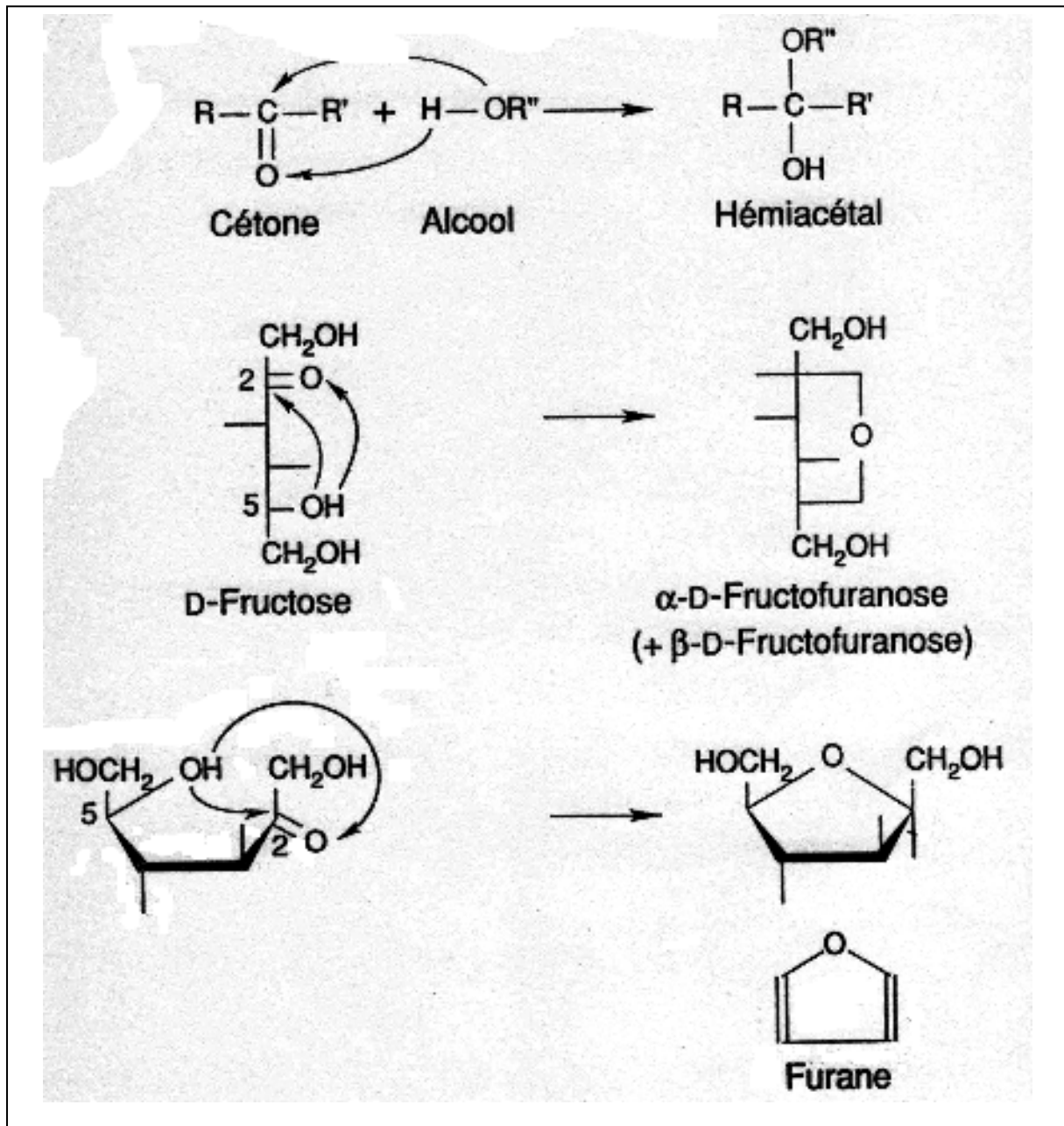


La structure pyranique du glucose Formation d'1 h\u00e9miac\u00e9tal interne entre C1 et C5



La structure furanique du fructose

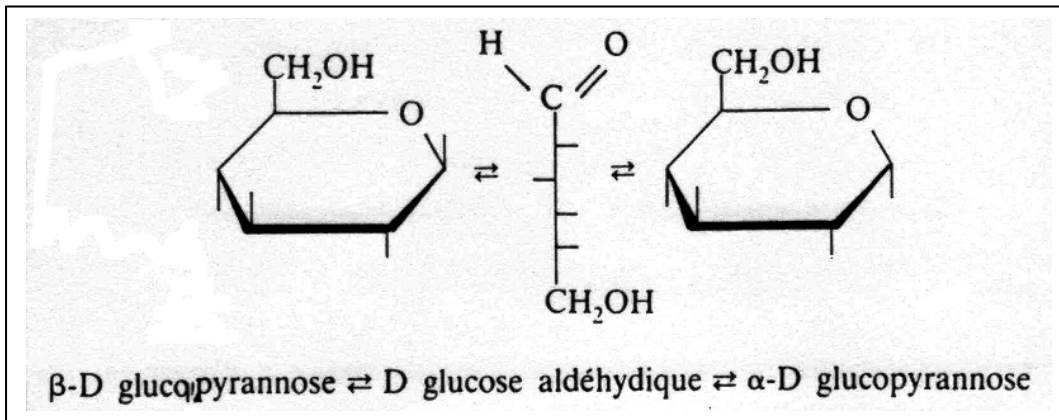
Formation d'1 hémiacétal interne entre C2 et C5



- Les formules structurales du D-glucopyranose et du D-fructofuranose sont des projections de HAWORTH :
- atomes de carbone du noyau implicites
 - plan du noyau perpendiculaire à celui de la feuille
 - liaisons en avant symbolisées par une ligne grasse
 - les -OH qui sont à droite dans la projection de Fischer sont ici en dessous du plan du noyau

Anomérisation

2 anomères : molécules ne différant que par la configuration du C-hémiacétalique



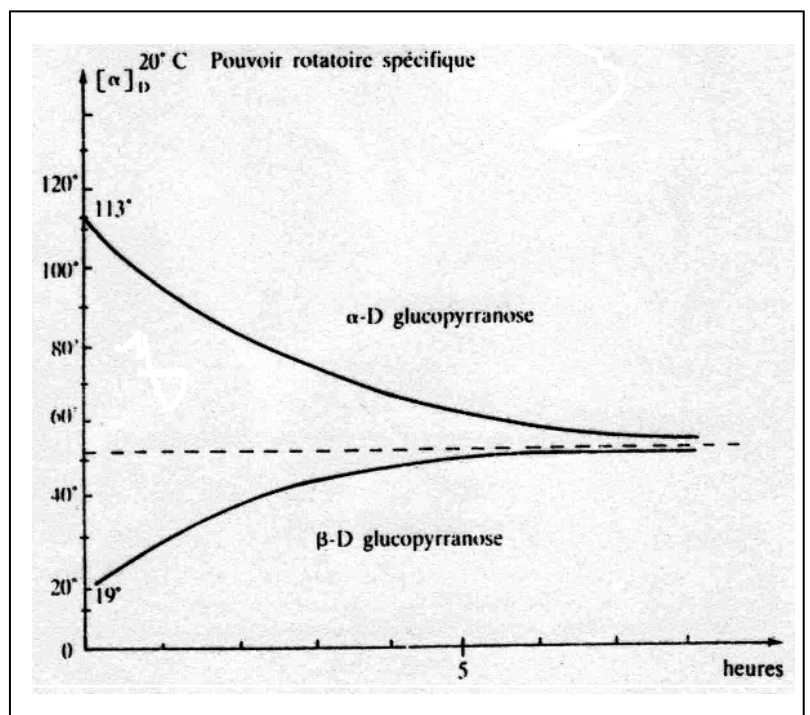
- OH anomérique en dessous du plan (du côté opposé à - CH₂OH)
→ forme α
- OH anomérique au dessus du plan (du même côté que - CH₂OH)
→ forme β

A l'état cristallisé : forme α la plus abondante (glucose industriel produit par hydrolyse acide de l'amidon)

En solution : forme β la plus abondante

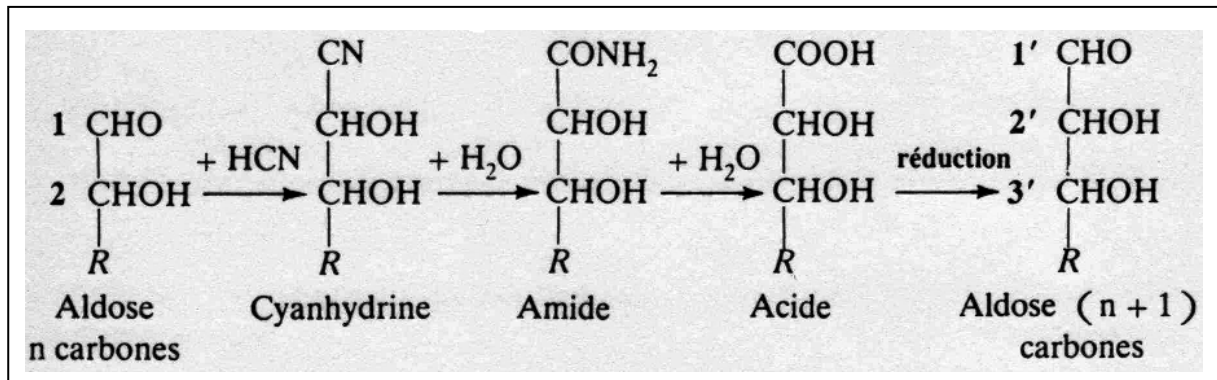
Mutarotation : variation du pouvoir rotatoire accompagnant la conversion $\alpha \leftrightarrow \beta$ jusqu'à la valeur d'équilibre

Glucose industriel : $[\alpha]_D^{20^\circ C} = + 113^\circ$
 → solution initiale : pouvoir rotatoire élevé diminuant au fur et à mesure de la conversion $\alpha \leftrightarrow \beta$ → valeur d'équilibre : $+ 52,5^\circ$

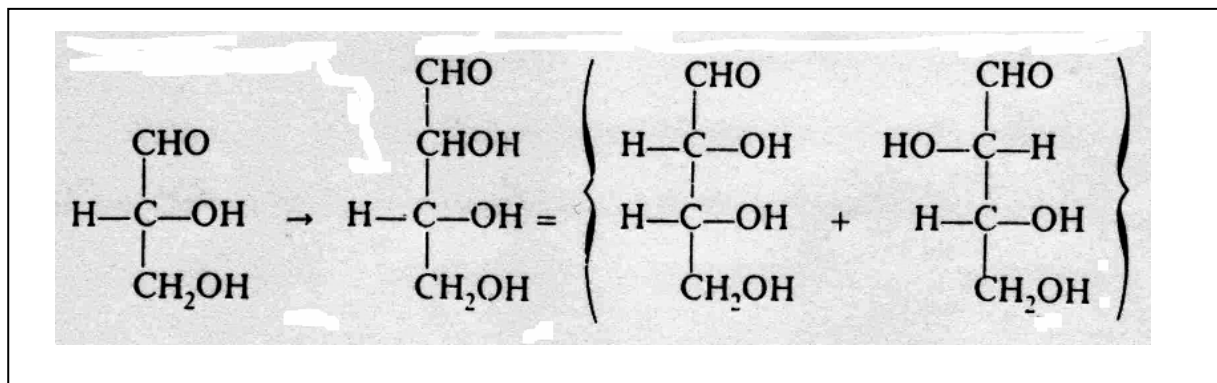


Passage d'1 ose à n C → (n+1) C

➤ action de l'acide cyanhydrique (synthèse de Kiliani-Fischer)



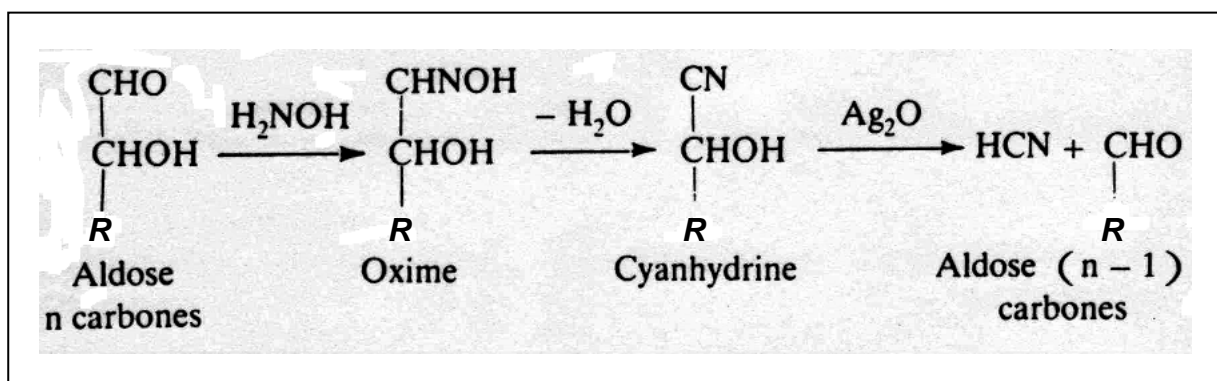
aldose n C → mélange de 2 aldoses isomères (n+1) C différant par la configuration du carbone 2' (épipères)



Exemple : D-glycéraldéhyde → Mélange = tétrose A + tétrose B

Passage d'1 ose à n C → (n-1) C

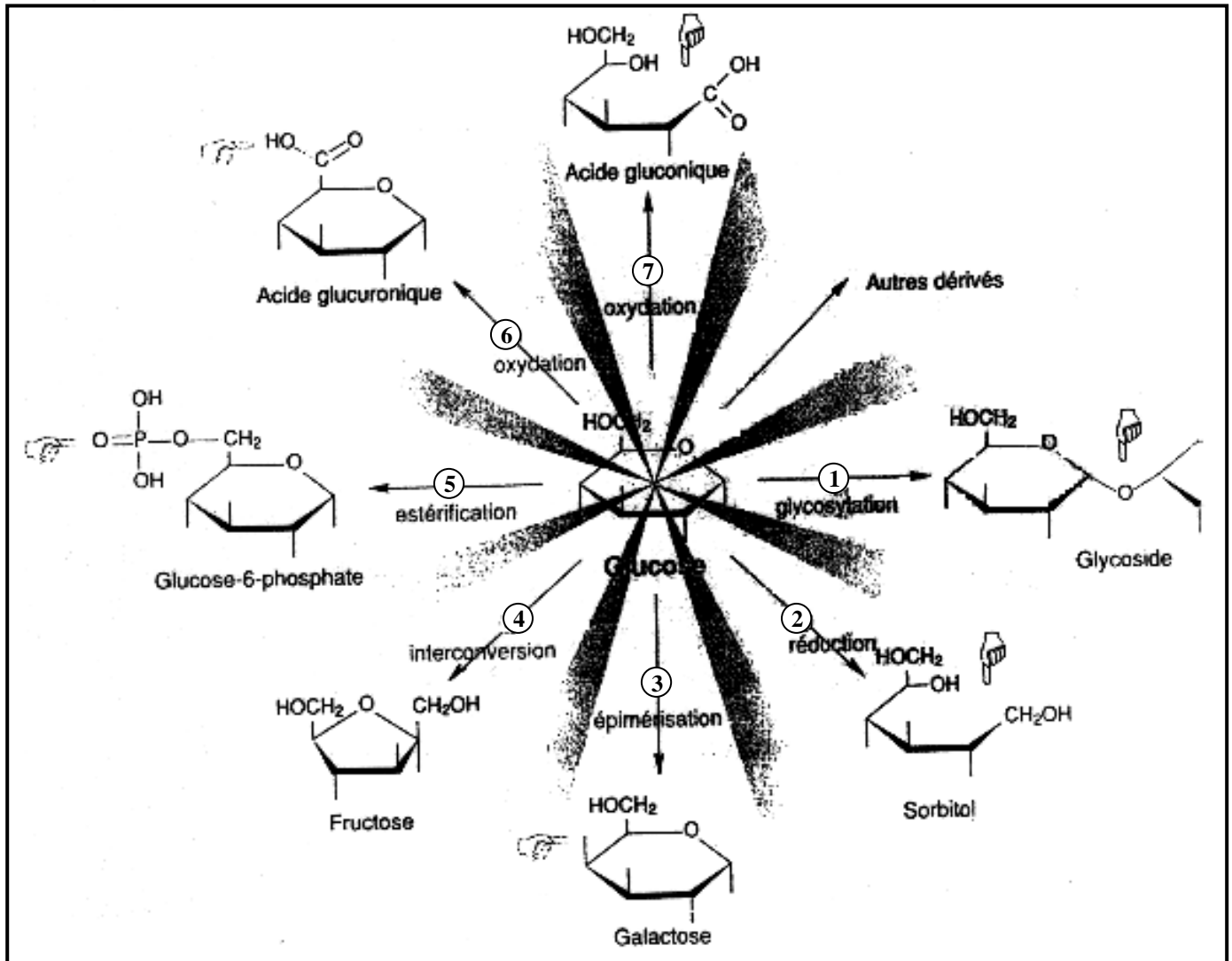
➤ action de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhl)



aldose n C → aldose (n-1) C

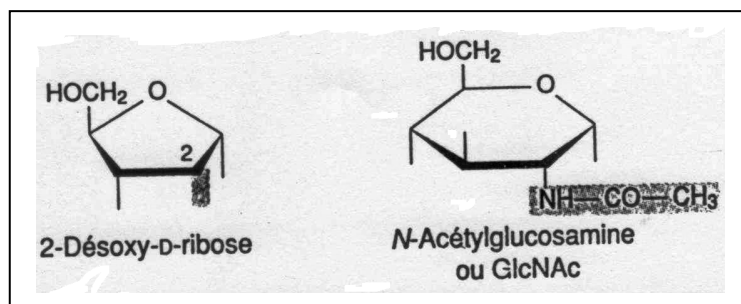
Les principales réactions des monosaccharides

Principaux dérivés des oses



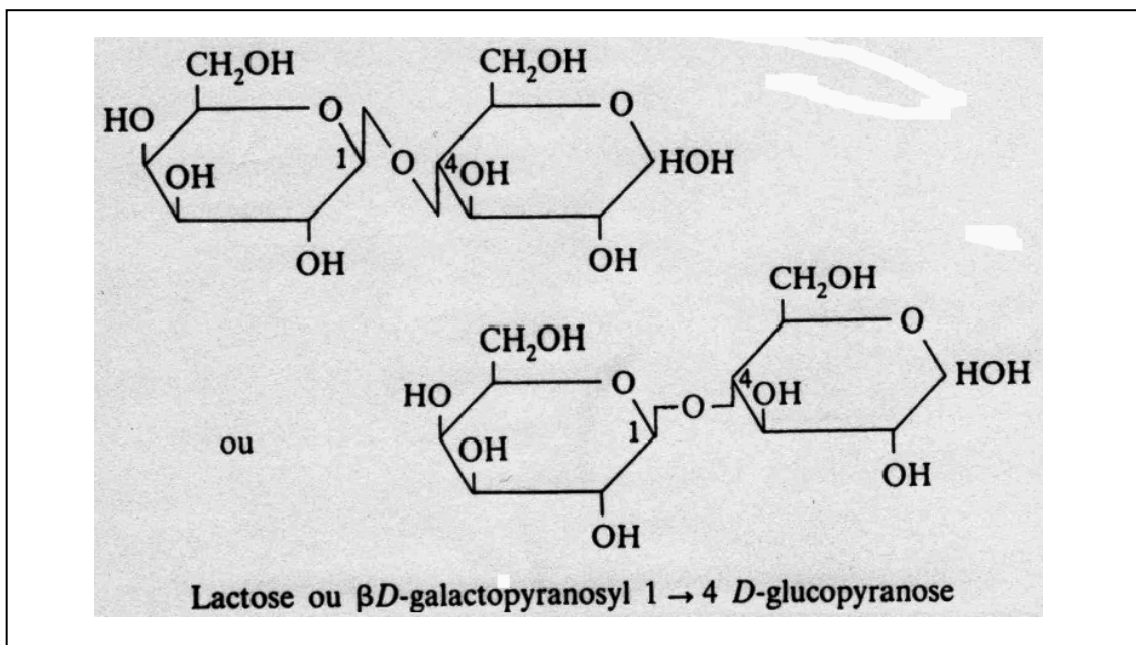
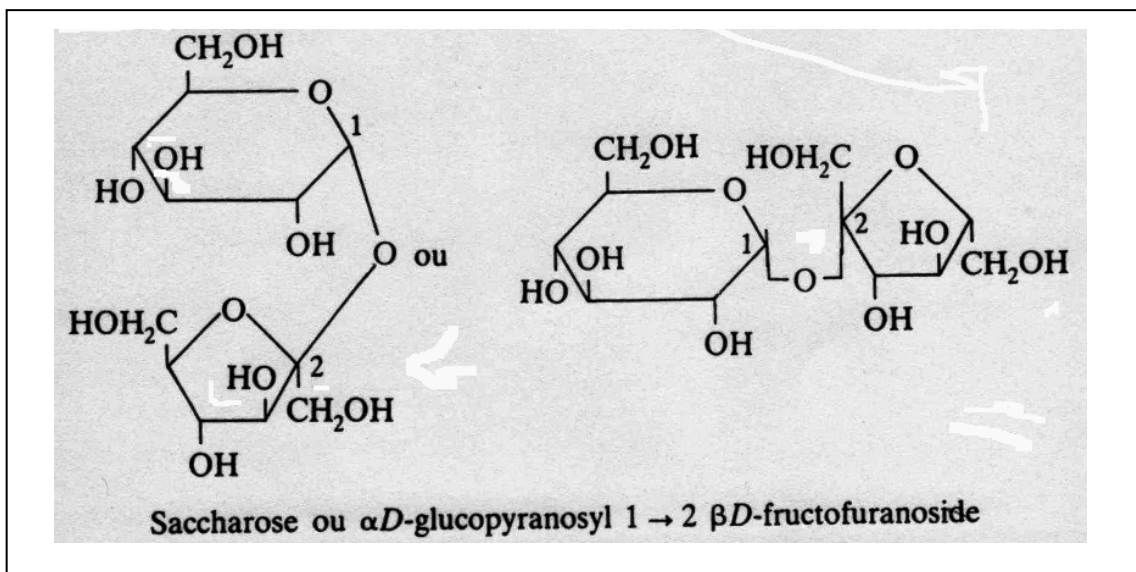
Autres dérivés :

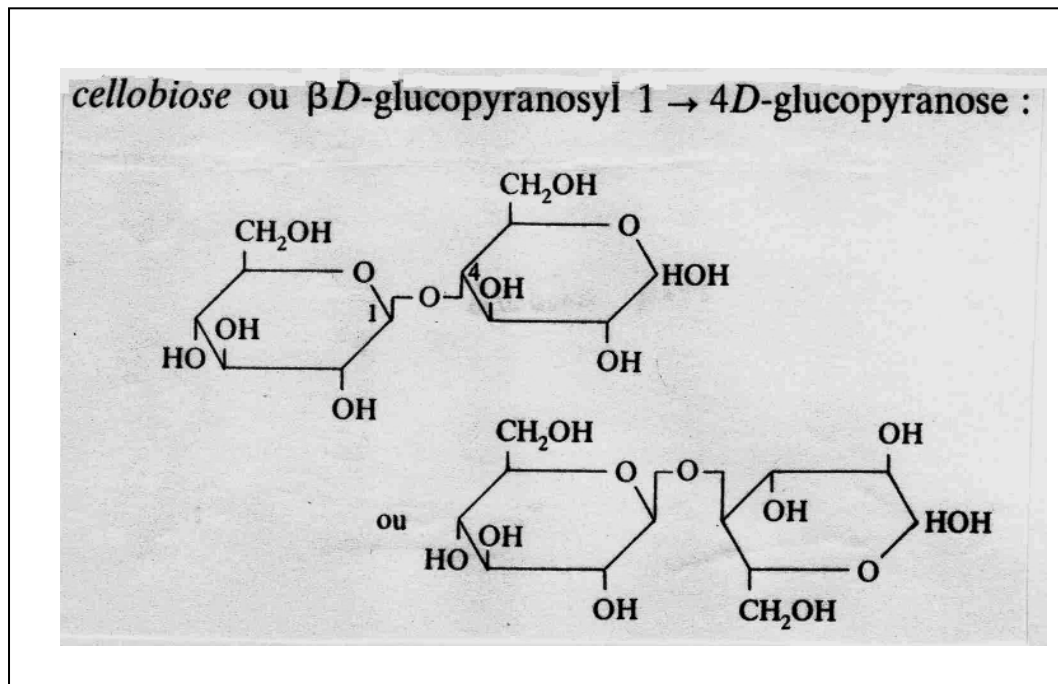
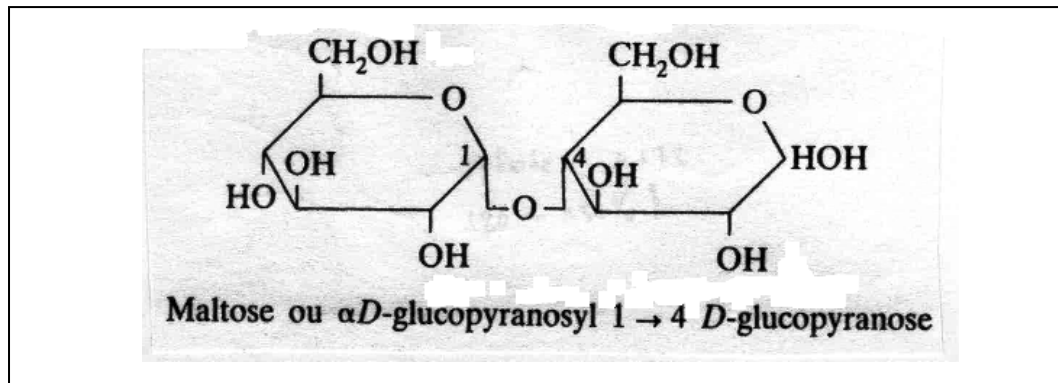
- **désoxyoses** : par substitution d'un groupement - OH par un H (ex : 2 désoxyribose de l'ADN, L-fucose (6-désoxygalactose) des oligo- et polysaccharides)
- **osamines** : par substitution d'un groupement - OH par un groupement aminé, le plus souvent acétylé (N-acétylglucosamine des oligo- et polysaccharides)



Les disaccharides

- formés de 2 unités monosaccharidiques
- unies par une liaison O-glycosidique entre
 - le groupement - OH anomérique (en configuration α ou β) de l'une
 - un groupement - OH de l'autre, anomérique ou non
- disaccharides importants :
 - saccharose, hydrolysable en glucose et fructose
 - lactose, hydrolysable en galactose et glucose
 - maltose, hydrolysable en glucose





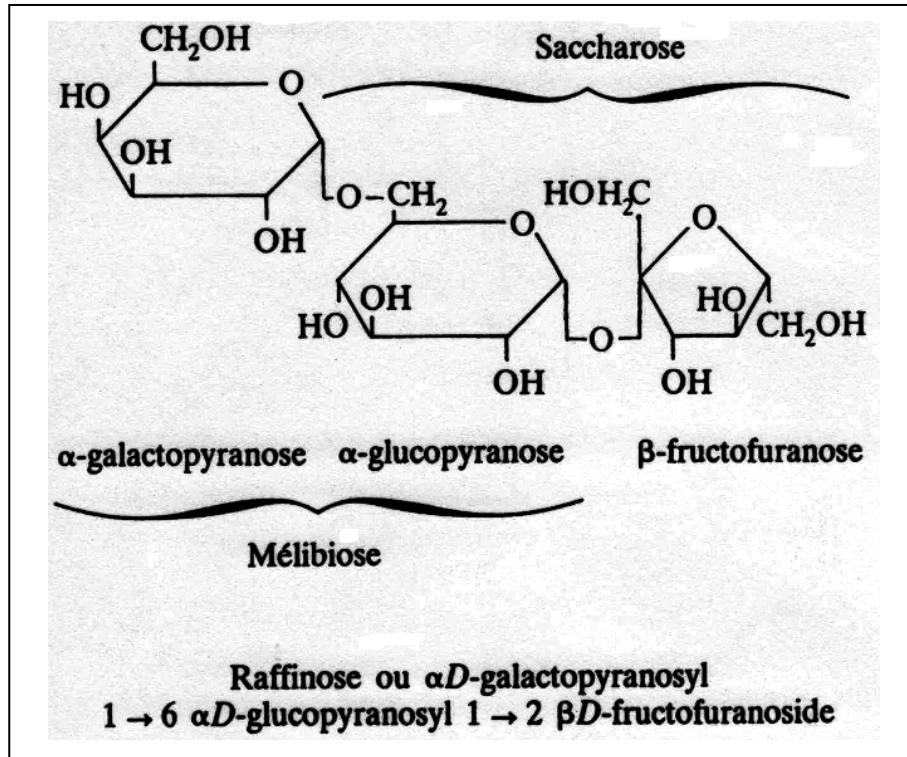
Sucres réducteurs et non réducteurs :

- réducteur : un des - OH anomériques est libre (ex : lactose, maltose)
- non réducteur : aucun - OH anomérique libre (les 2 - OH anomériques des deux unités monosaccharidiques sont engagés dans la liaison O-glycosidique) (ex : saccharose)

Un - OH anomérique (groupement pseudoaldéhydrique) libre est responsable du caractère réducteur lequel est révélé le plus souvent par réduction des sels de cuivre (voir TP)

Les trisaccharides

- surtout composés d'origine végétale
- ex : raffinose, trisaccharide qui accompagne le saccharose dans les racines de betterave



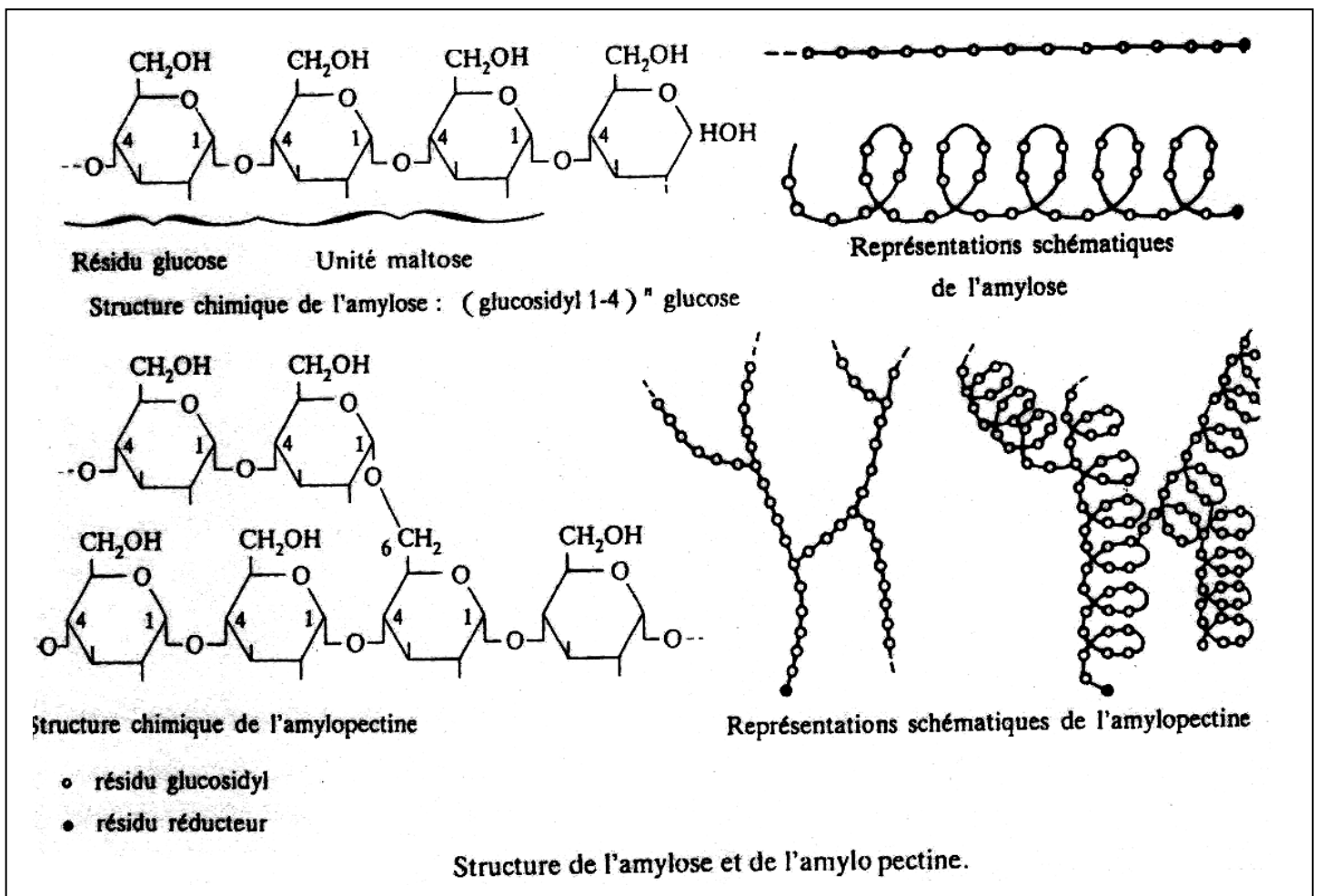
Raffinose : sucre non réducteur car :

- le - OH anomérique du galactose est engagé dans la liaison O-glycosidique (α 1 \rightarrow 6) avec le glucose
- le - OH anomérique du glucose est engagé dans la liaison O-glycosidique (α 1 \rightarrow 2) avec le fructose en configuration β

Les polysaccharides

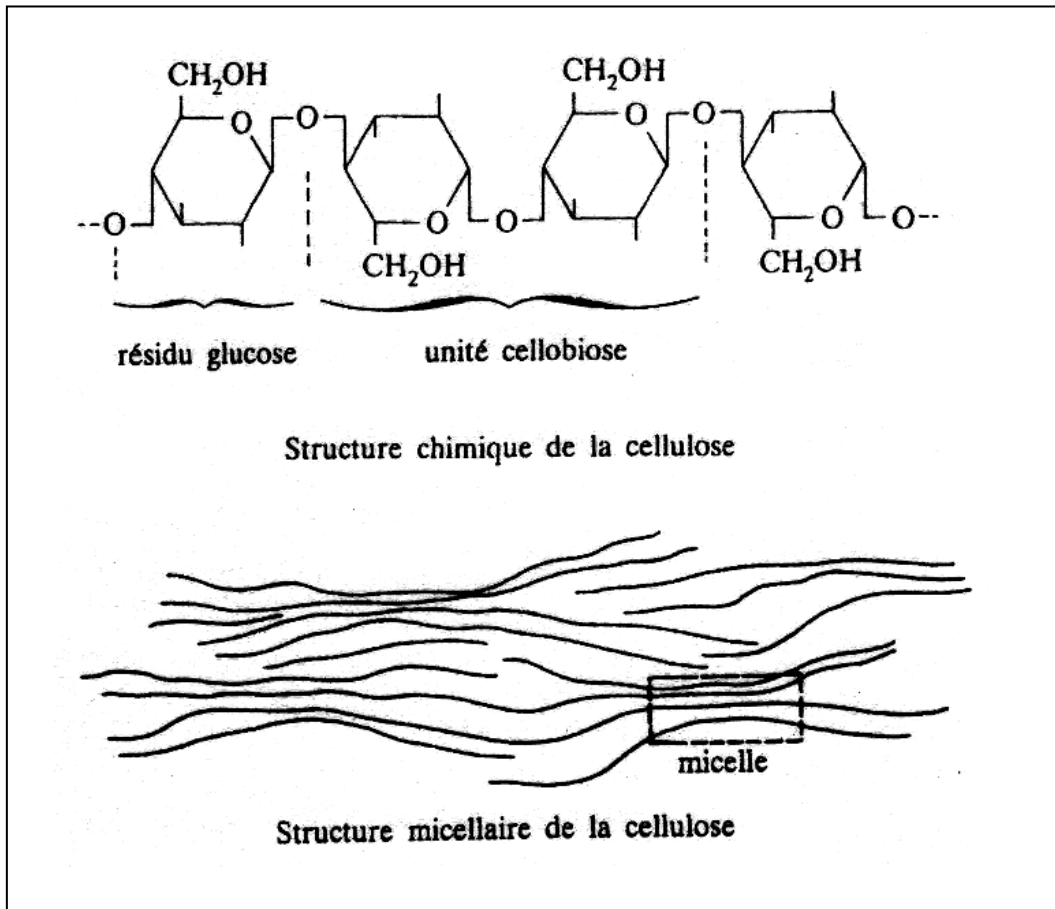
- Les homopolysaccharides

- surtout produits de condensation ou polymères du glucose mais également de dérivés d'oses (acide galacturonique, glucosamine)
- glucosanes : polymères du glucose (amidon glycogène, cellulose)
 - amidon : constitué d'amylose (polymère linéaire) et d'amylopectine (polymère ramifié), rôle de réserve glucidique chez les végétaux

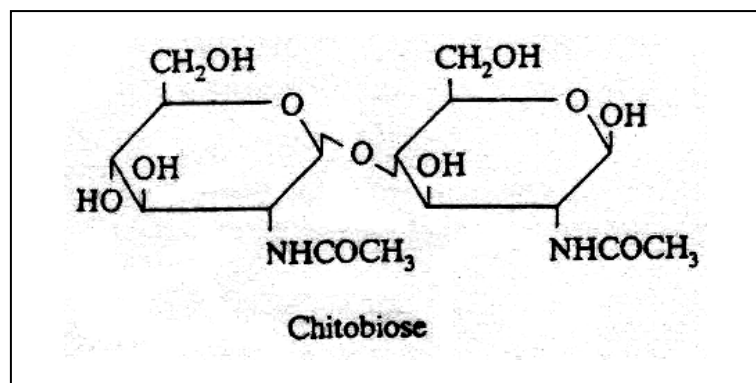


- glycogène : structure comparable à celle de l'amylopectine, rôle de réserve glucidique chez les animaux

- cellulose : polymère de β - glucose ; les unités glucose sont associées par des liaisons O-glycosidiques (β 1 \rightarrow 4)



- galactanes : polymères du galactose paroi cellulaire des algues rouges ... agar, carraghénanes
- galacturonane : polyuronides, polymères de l'acide galacturonique, constituant des pectines de la paroi cellulaire des végétaux
- chitine : polymères de N-acétyl-glucosamine

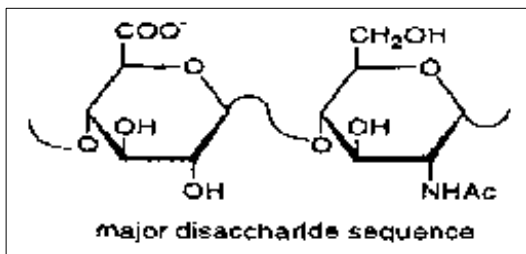


- Les hétéropolysaccharides

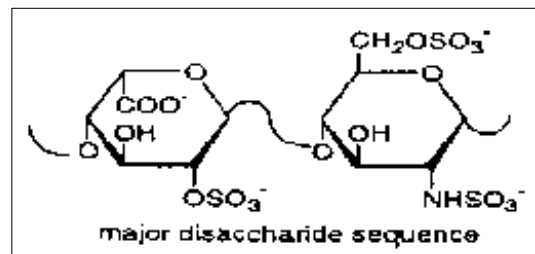
- copolymères de 2 ou plusieurs types d'oses ou de dérivés d'oses
- glycosaminoglycanes : polymères constitués de la répétition le plus souvent d'un disaccharide répétitif « acide uronique-hexosamine »

- héparane sulfate : répétition de « acide glucuronique-glucosamine »
- héparine : répétition de « acide iduronique-glucosamine »
- chondroïtine sulfate : répétition de « acide glucuronique-N-acétyl-galactosamine »
- dermatane sulfate : répétition de « acide iduronique-N-acétyl-galactosamine »

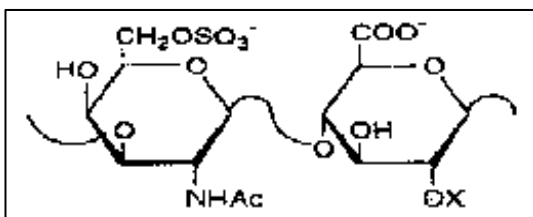
héparane sulfate



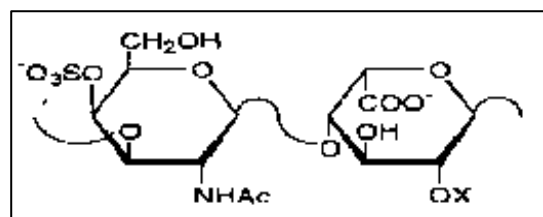
héparine



chondroïtine sulfate

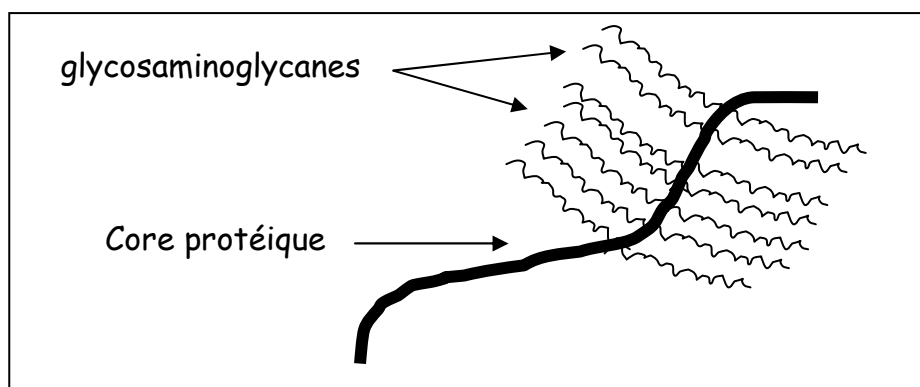


dermatane sulfate



- Les protéoglycanes

- noyau ou « core » protéique associé de façon covalente à une ou plusieurs chaînes de glycosaminoglycanes



Méthodes d'étude

> Détermination de la structure

- hydrolyse totale, par voie chimique (acide minéral fort dilué, pH 1 à 2, à chaud) → rupture de toutes les liaisons O-glycosidiques
- hydrolyses partielles et hydrolyses enzymatiques précisent la structure des oses engagés dans les liaisons glycosidiques
 - ex : l' α glucosidase → hydrolyse des osides contenant l' α glucose engagé par son groupement réducteur dans la liaison osidique (maltose, saccharose) mais pas si le groupement réducteur est libre (lactose) ou si le glucose est en configuration β .
- méthylation suivie par une hydrolyse acide ménagée (méthylation sur tous les hydroxyles libres) et une identification des composés méthylés.
- oxydation par l'acide périodique (HIO_4)

> Dosage

Méthodes réductimétriques

- réduction de sels de métaux lourds en milieu alcalin et à chaud (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+})
- réduction de composés organiques (réduction du 3,5-dinitrosalicylate en milieu alcalin → coloration rouge)

Méthodes furfuraliques (milieu acide et à chaud) (pentoses et hexoses)

- déshydratation des oses en milieu acide et à chaud + condensation avec les phénols et amines aromatiques → composés colorés

Méthodes enzymatiques

- glucose oxydase / peroxydase
- hexokinase / glucose 6 phosphate déshydrogénase
- glucose déshydrogénase