

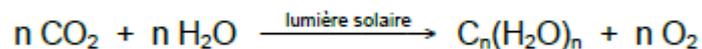
# Les glucides végétaux

## I. Introduction

Glucide = Saccharide = Sucre.

Saccharides (du Grec *Sakcharon*=*Sucre*).

Chez les végétaux, les glucides sont synthétisés lors de la photosynthèse en présence de la lumière et grâce à la chlorophylle.



C'est sous la forme de saccharose que les glucides élaborés par photosynthèse dans les feuilles des plantes se rendent jusqu'aux racines et aux autres organes incapables de les synthétiser.

Les glucides sont utilisés par les organismes vivants comme éléments structuraux, ou réserves d'énergie.

Ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la terre est glucidique.

Les glucides sont utilisés dans l'industrie alimentaire et les biotechnologies. Ils interviennent dans les interactions entre les cellules d'un même organisme. Ils sont utilisés par des microorganismes pour infecter les organismes hôtes

## II. Définitions

Les glucides sont des molécules constituées d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

**Anciennement appelés les hydrates de carbone** à cause de leur formule de base  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ .

Ce sont des molécules organiques naturelles dont les carbones sont porteurs:

- de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
- d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
- parfois d'une fonction acide ou aminée.

Il s'agit des molécules contenant une fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et au moins deux groupes hydroxyle (-OH). Autrement dit ce sont des **polyalcools (-OH)** possédant soit une fonction **aldéhyde : CHO** (les aldoses) ou une fonction **cétone : C=O** (cétoses).

**Autre Définition :** Un glucide est une molécule dont le nombre de carbone est supérieur ou égale à 3 avec soit une fonction aldéhyde ou bien une fonction cétonique, comportant au moins deux groupes hydroxyles (-OH).

Formule brute des glucides, ou composition chimique:  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  où  $n \geq 3$

### III. Importance des glucides/ Végétaux

#### a. Rôle énergétique

Ils ont un rôle de réserve énergétique (amidon)

#### b. Rôle structural

Les glucides interviennent comme :

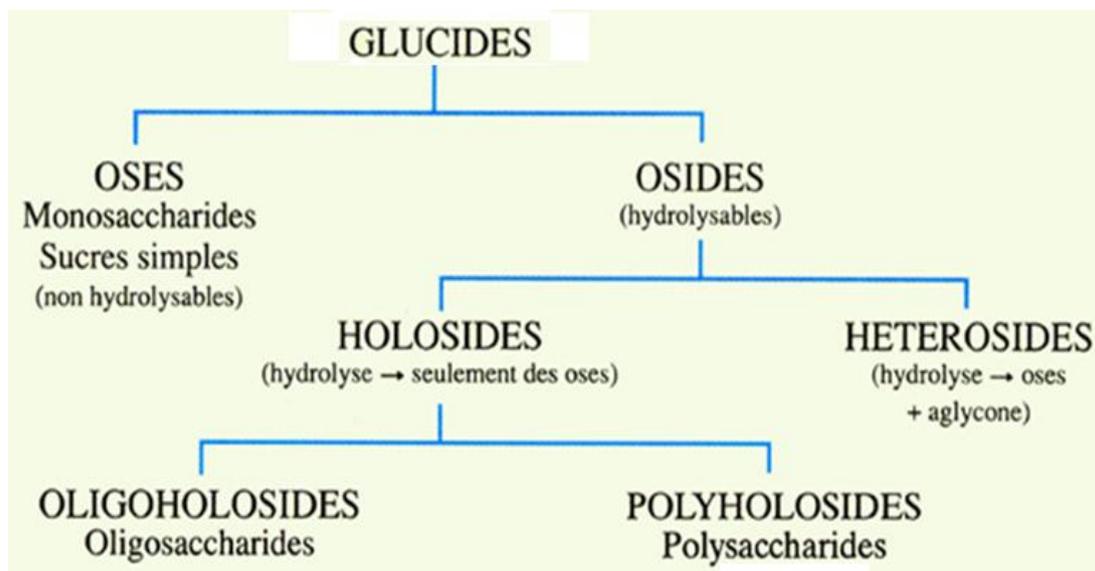
- Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques

#### c. Rôle économique

- Cellulose : milliards de tonnes / an
- Amidon, saccharose : millions de tonnes / an.

### IV. Classification des glucides

Les glucides sont classés en deux grandes catégories : les **oses** et les **osides**.



#### IV.1. Les oses

Les **oses** appelés aussi les **monosaccharides** ou encore les **glucides simples**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 carbones).

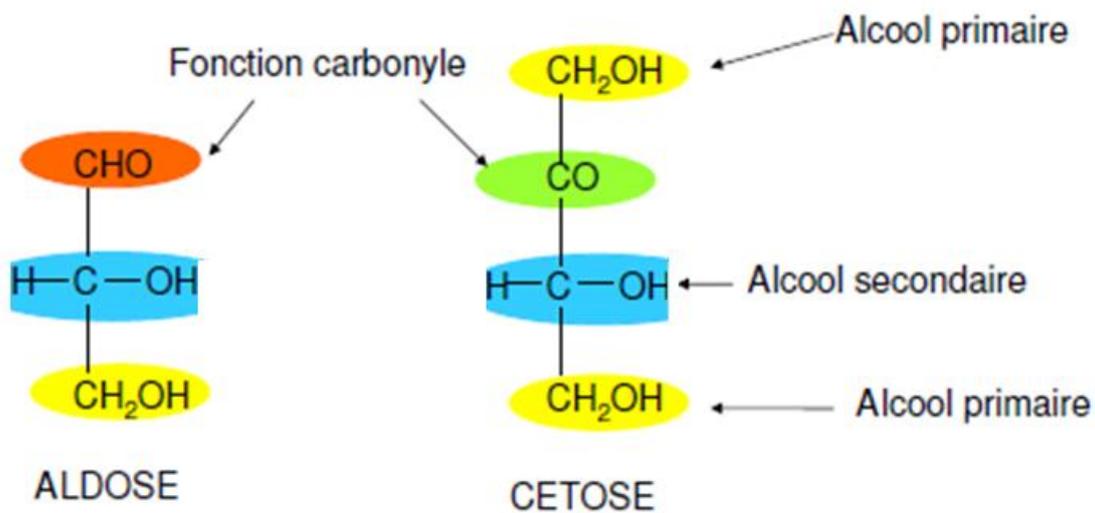
Les oses sont des aldéhydes ou des cétones poly hydroxylées, c'est-à-dire des molécules caractérisées par:

- une chaîne carbonée non ramifiée,
- une fonction aldéhyde ou cétone,
- une fonction alcool (primaire ou secondaire), sur tous les autres Carbones.

On distingue deux classes d'oses, définies par les deux fonctions du **carbonyle**.

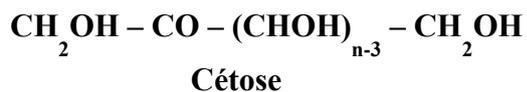
Un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un cétose.

A cause de la présence de cette fonction aldéhyde ou cétone, tous les oses présenteront donc un pouvoir réducteur.



Les oses qui possèdent une fonction **aldéhyde** sont appelés des **aldoses** et ceux qui possèdent une fonction **cétone** sont appelés des **cétooses**.

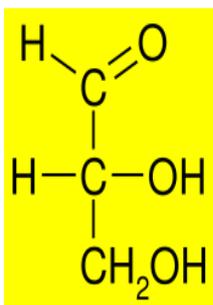
Formule brute:  $C_nH_{2n}O_n$



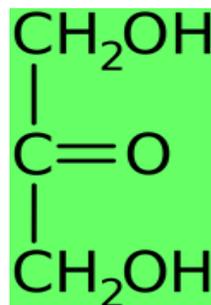
#### Règle pour la numérotation des atomes de carbone :

- Dans le cas des **aldoses**, la fonction aldéhyde est toujours portée par le carbone **C1**,
- Dans le cas des **cétooses**, le carbone qui porte la fonction cétone est le **C2**.

Les plus petits composés répondant à la définition des oses sont des **trioses** : il s'agit du **glycéraldéhyde** (aldotriose) et du **dihydroxyacétone** (cétotriose).



**Glycéraldéhyde**



**Dihydroxyacétone**

Les critères de classification des oses font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose et à la nature du carbonyle.

- Le nombre d'atomes de carbone: 3C (triose); 6C (hexose)
- La nature du carbonyle : Aldéhyde → Aldose ; Cétone → Cétoose
- La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose :

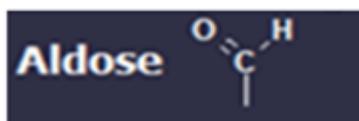
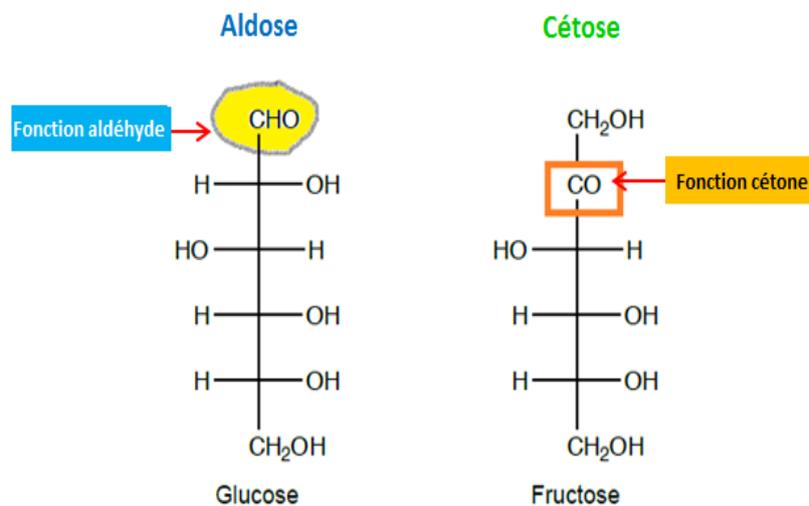
- Aldopentose, Aldohexose, ...
- Cétopentose, Cétohexose, ...

Nbre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	triose	aldotriose	céto <b>triose</b>
4	térose	aldotérose	céto <b>térose</b>
5	pentose	aldopentose	céto <b>pentose</b>
6	hexose	aldohexose	céto <b>hexose</b>

### Exemples :

**Glucose**, de formule brute :  $C_6H_{12}O_6$  : un aldohexose

**Fructose**, de formule brute :  $C_6H_{12}O_6$  : un cétohexose

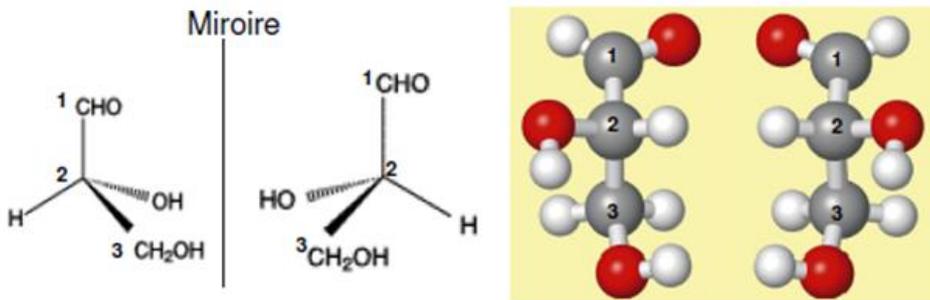


Nombre de carbone ( 3 à 7)

## IV.1.1. Propriétés des oses

### a. Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

#### a.1. Chiralité : Exemple du glycéraldéhyde



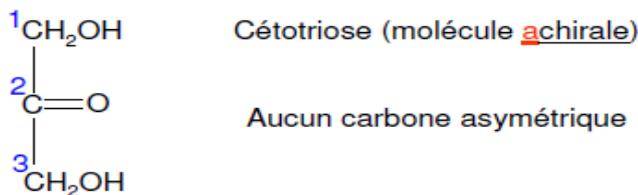
Le carbone 2 est lié à quatre substituants différents: C'est un **carbone asymétrique**. (C\*)

C'est un **centre de chiralité** = aucun élément de symétrie.

La molécule est dite **chirale** (non superposable à sa propre image dans un miroir).

Elle présente une **activité optique** : une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse.

#### Cas de la dihydroxyacétone



La dihydroxyacétone n'a pas d'activité optique

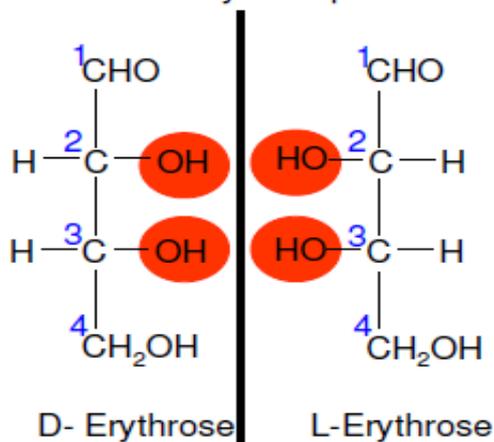
Pas de pouvoir rotatoire

donc son image dans un miroir est elle même

#### L'érythrose

Aldotetrose (molécule chirale)

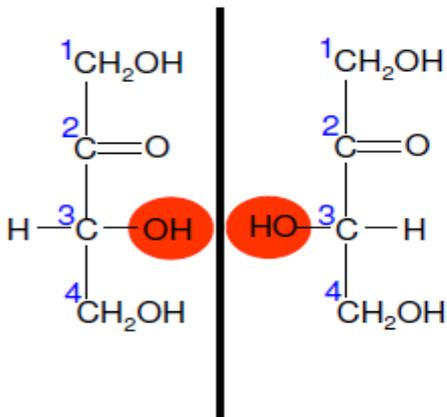
C2 et C3 sont asymétriques



Les carbones C2 et C3 sont **asymétriques**  
-> 2 centres de chiralité

### L'érythrose

Cétotetrose (molécule chirale)  
C3 carbone asymétrique



Le carbone C3 est **asymétrique**  
-> 1 centre de chiralité

#### a.2. Appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du **Cn-1**.

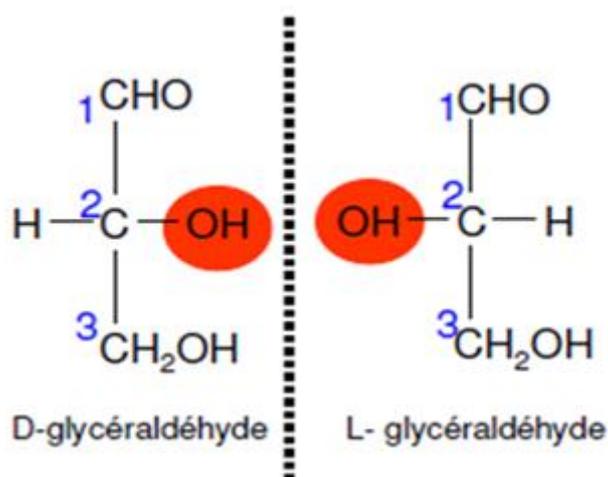
**N.B :**

- pour un ose donné, **les formes D et L** sont appelées **énantiomères**. Ils ont les mêmes propriétés chimiques mais leur pouvoir rotatoire est différent.

\* L'ose appartient à la série D de Fischer si sur le carbone **n-1**, le OH est à droite sur la projection de Fischer.

\* l'ose appartient à la série **L** de Fischer si sur le carbone **n-1**, le OH est à **gauche** sur la projection de Fischer.

La série de Fischer est indiquée par un **D-** ou un **L-** placé devant le nom de l'ose.



#### a.3. Diversité des oses

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques.

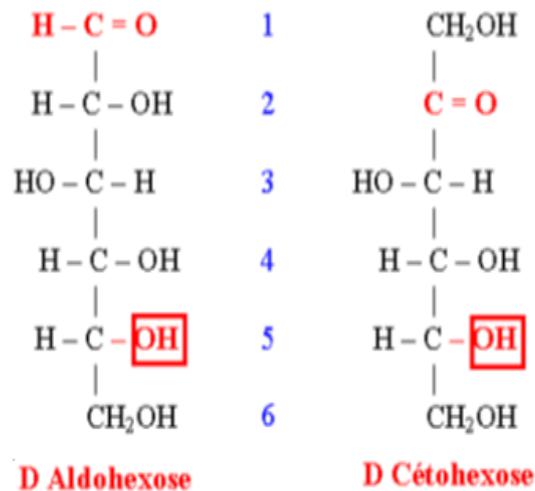
Tout carbone asymétrique (C\*) est défini par sa configuration absolue qui décrit l'arrangement dans l'espace des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

Pour le glycéraldéhyde, deux configurations absolues sont possibles (1C\*). Deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre. Ce sont deux formes stéréoisomères du glycéraldéhyde. Cette stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation**.

Les deux molécules ont des activités optiques contraires, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées.

N.B : Un mélange équimoléculaire des deux énantiomères d'une même molécule est appelé : **mélange racémique** (n'a pas d'activité optique).

**Exemple :**

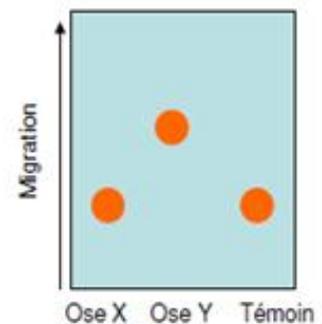


## b. Propriétés physiques

### a-1- Solubilité et cristallisation

- \* Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH
- \* Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirop (cristallisation difficile)
- \* La cristallisation est facilitée par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.
- \* Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther

→ **Donc on peut séparer les oses par chromatographie de partage sur couche mince**



### a-2- Pouvoir rotatoire

Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier

### a-3- caractéristiques spectrales

- \* Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infrarouge

- Certains oses (fructose) ou osides (saccharose) ont un goût sucré.
- Les aldoses sont réducteurs par leur fonction hémiacétalique (pseudoaldéhydique).
- Les cétooses sont très peu réducteurs

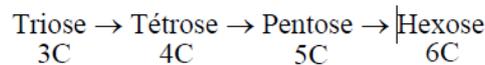
### IV.1.2. Structure linéaire des oses ou Filiation et série de Fischer

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

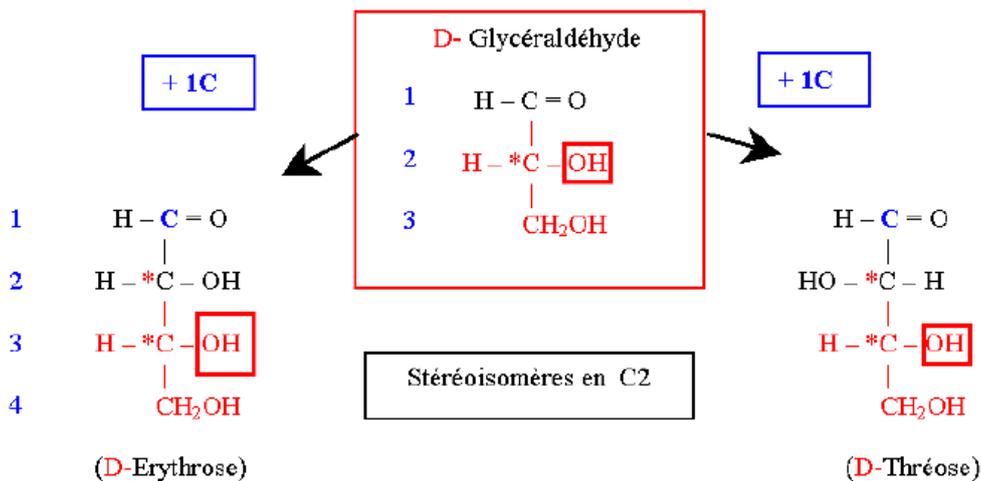
Tout **aldose** dérive théoriquement d'un **glycéraldéhyde** par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique **H-C-OH**, selon le principe dit de la filiation des oses.

De même pour les cétooses qui dérivent théoriquement de la dihydroxyacétone par insertion successive des groupements H-C-OH, pour donner à la fin les 4hexocétooses (**Psicose, Fructose, Sorbose et Tagatose**).

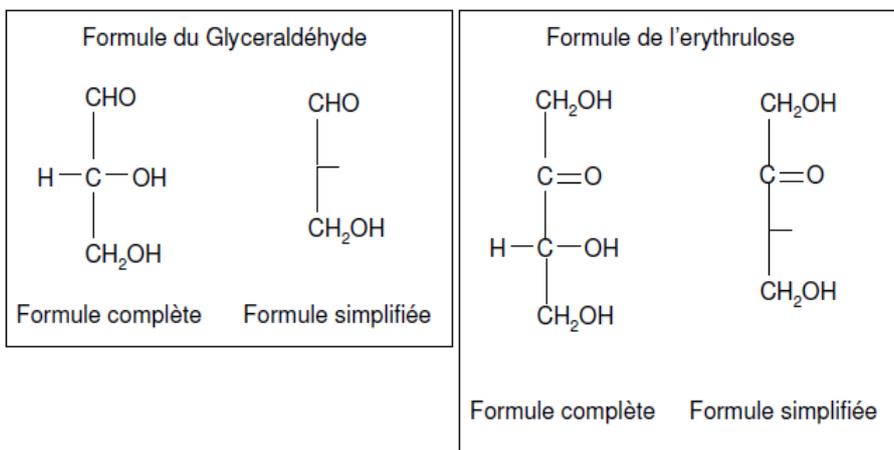
Pour toute filiation, la molécule de base est un C3 : glycéraldéhyde / dihydroxyacétone.



Un Triose  $\rightarrow$  Deux Tétrades



#### Formule complète et simplifiée

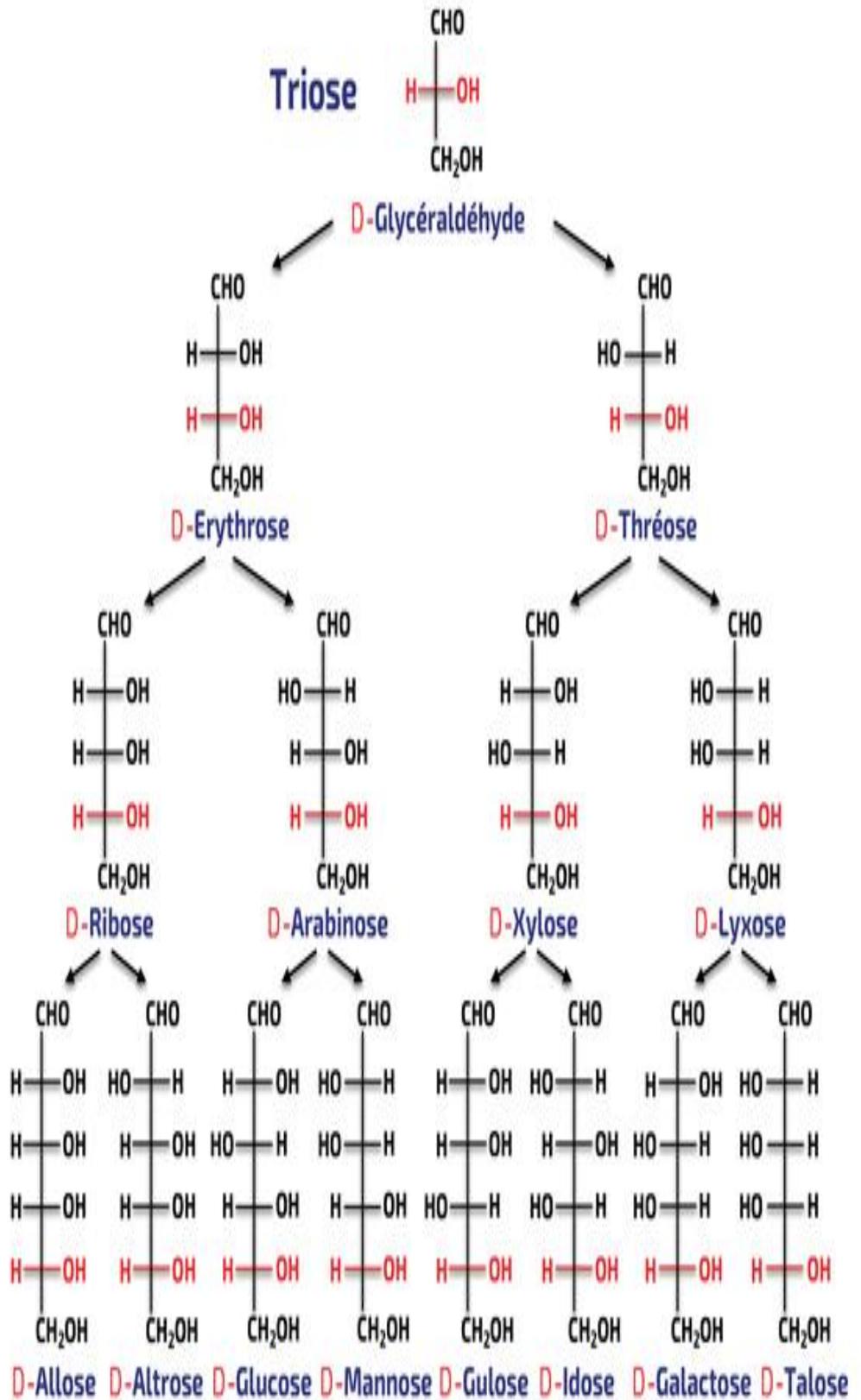


# Filiation des aldoses (Fischer)

**Tétroses**  
 $2^{4-2} = 4$  stéréoisomères  
 (2 série D + 2 série L)

**Pentoses**  
 $2^{5-2} = 8$  stéréoisomères  
 (4 série D + 4 série L)

**Hexoses**  
 $2^{6-2} = 16$  stéréoisomères  
 (8 série D + 8 série L)

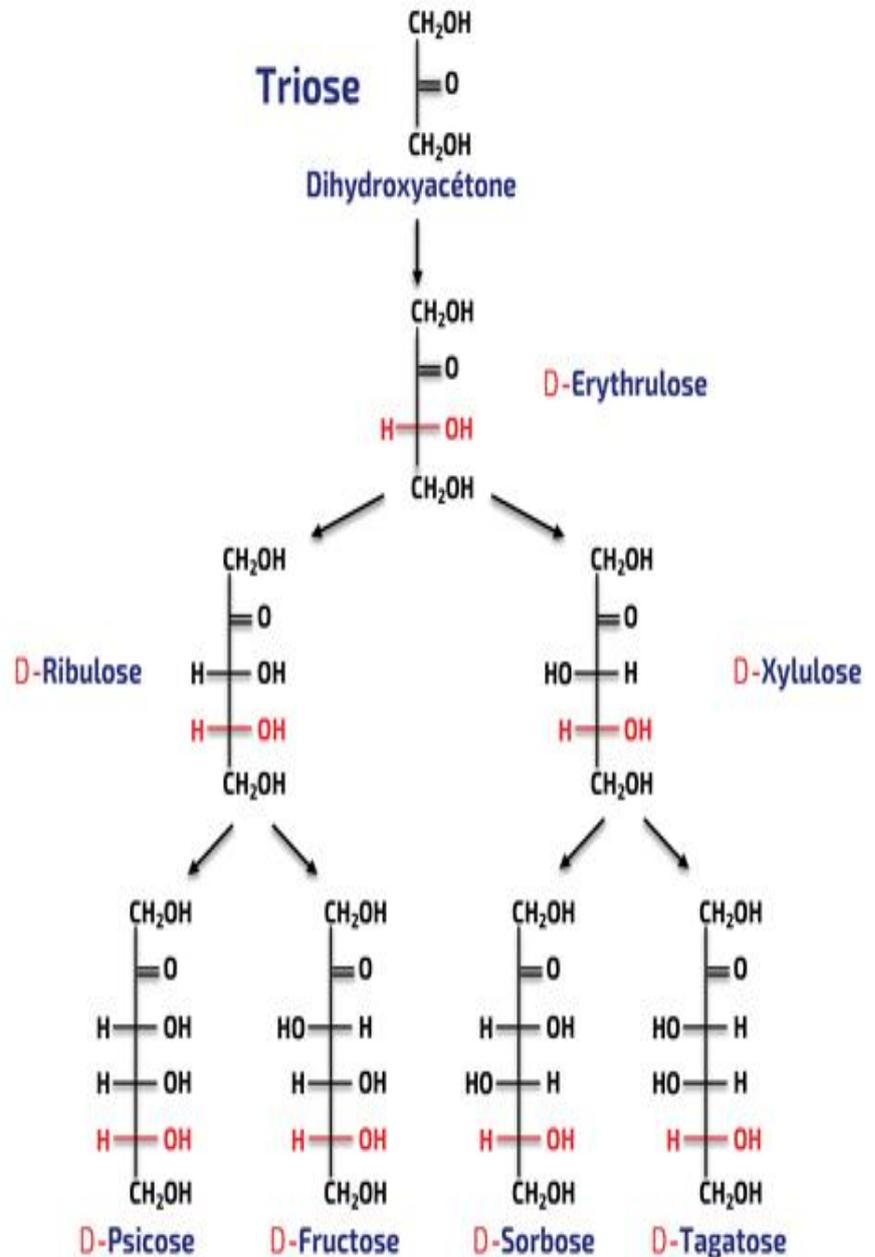


## Filiation des cétooses (Fischer)

**Tétooses**  
 $2^{4-3} = 2$  stéréoisomères  
 (1 série D + 1 série L)

**Pentoses**  
 $2^{5-3} = 4$  stéréoisomères  
 (2 série D + 2 série L)

**Hexoses**  
 $2^{6-3} = 8$  stéréoisomères  
 (4 série D + 4 série L)



### IV.1.3. Cyclisation des oses (Structure cyclique des oses selon Haworth)

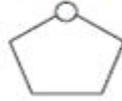
En solution dans l'eau, les oses existent sous forme cyclique et non sous forme linéaire.

Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un OH = liaison hémiacétalique.

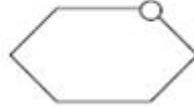
Deux structures cycliques sont possibles.

- **La forme pyranique** correspond à un hétérocycle à 6 sommets (5 C et 1 O).
- **La forme furanique** correspond à un hétérocycle à 5 sommets (4 C et 1 O).

\* 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = furanoses.



\* 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = pyranoses.

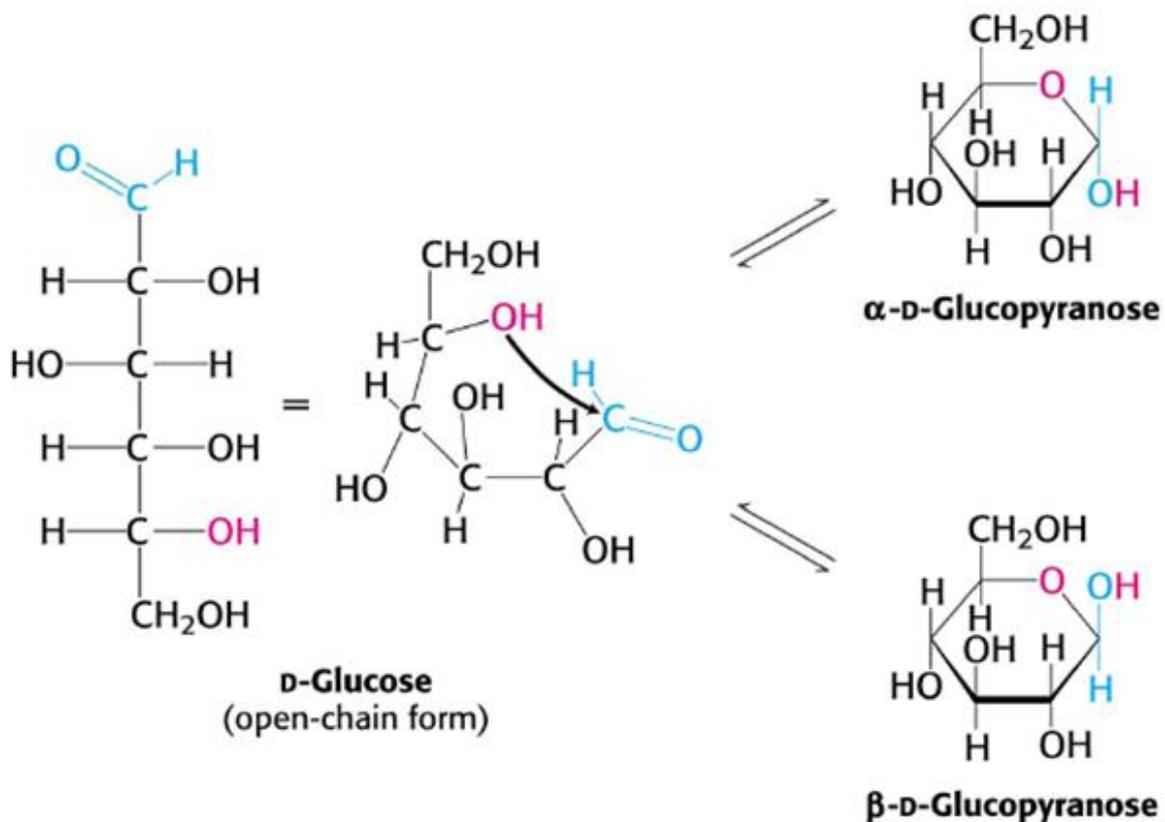


**N.B : Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.**

**Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.**

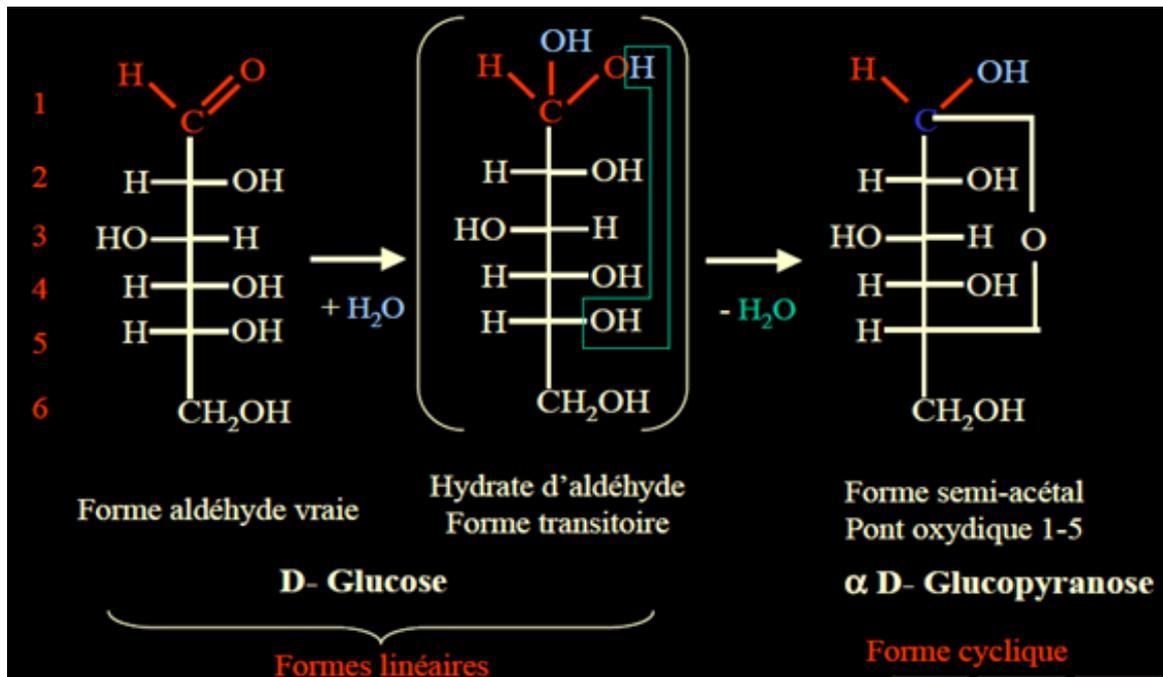
La partie aldéhyde (CHO) sur le carbone 1 peut réagir avec la fonction alcool fixée sur le carbone 6.

La molécule linéaire va ainsi se cycliser :



Les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  du glucose sont appelées **formes anomères**

La forme cyclique fait apparaître une liaison entre les carbones 1 et 5 du glucose, cette liaison est appelée un pont oxydique. Le cycle formé par l'intermédiaire du pont oxydique est constitué de 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène. Par analogie avec un noyau chimique nommé pyrane, on dira que le cycle est de forme pyrane.



Le nouvel hydroxyle présent sur le carbone 1 est nommé groupement hydroxyle hémiacétal. Le carbone 1 est un carbone pseudo-asymétrique (il est bien relié à 4 groupements chimiques différents, mais deux de ces groupements sont reliés entre eux). De ce fait, le groupement hydroxyle hémiacétal peut se trouver sous deux configurations différentes. Cette isomérisie est appelée anomérie du composé. Les deux possibilités seront nommées anomérie  $\alpha$  et anomérie  $\beta$ .

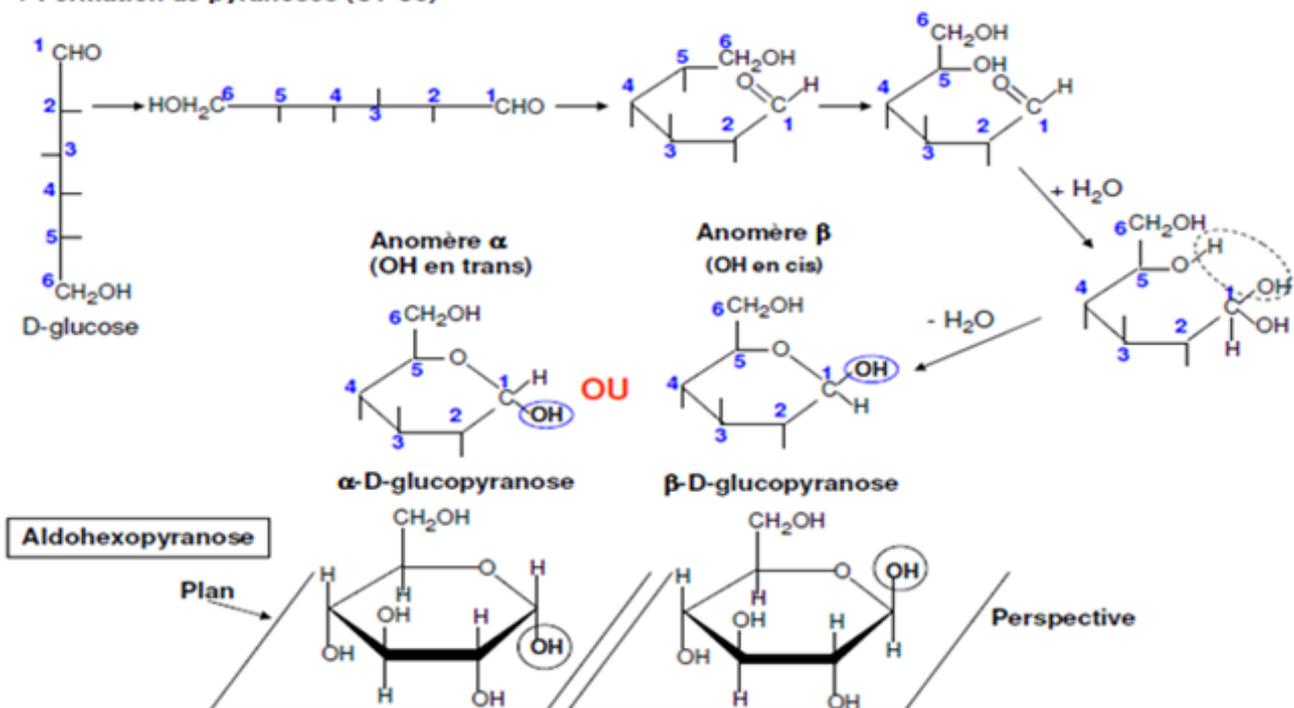
Le carbone 1 est appelé carbone anomérique.

### Selon Haworth

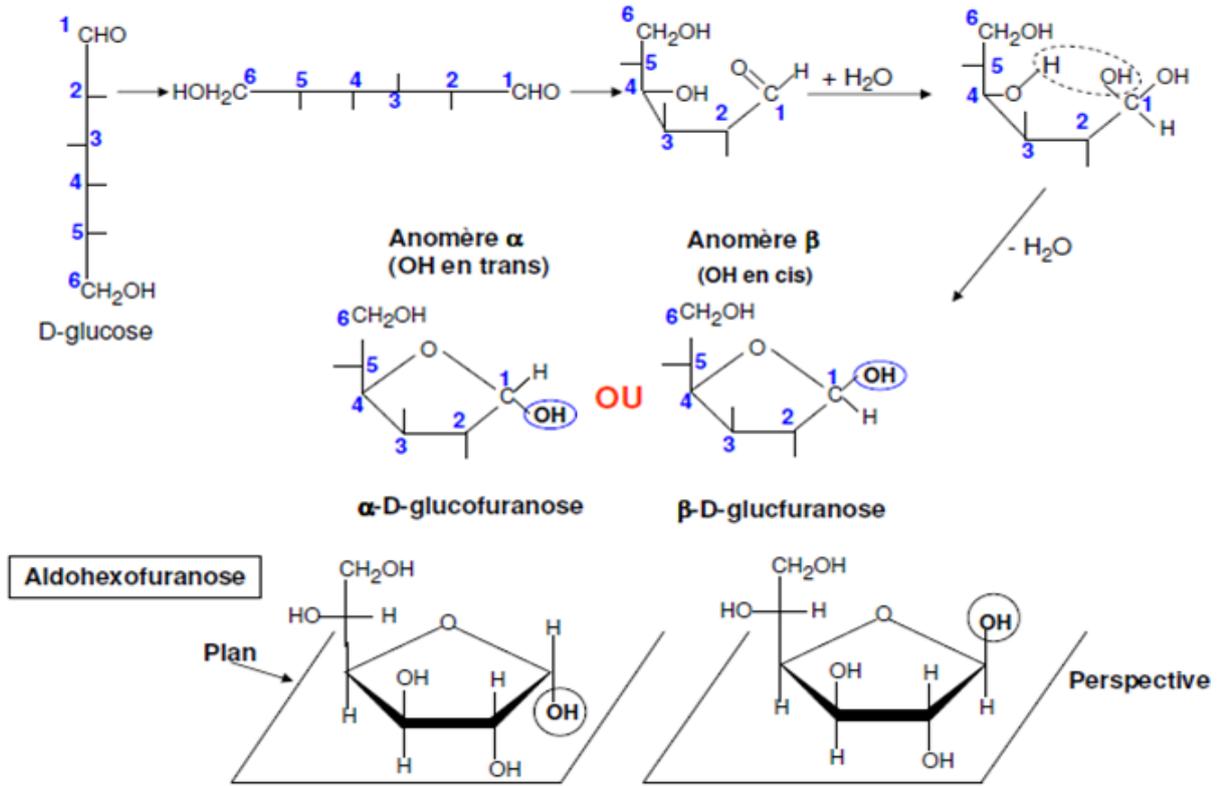
C'est une représentation cyclique en perspective. On a des cycles à 5 sommets (pyranoses) ou 6 sommets (furanoses)

Cyclisation des aldoses:

+ Formation de pyranoses (C1-C5)

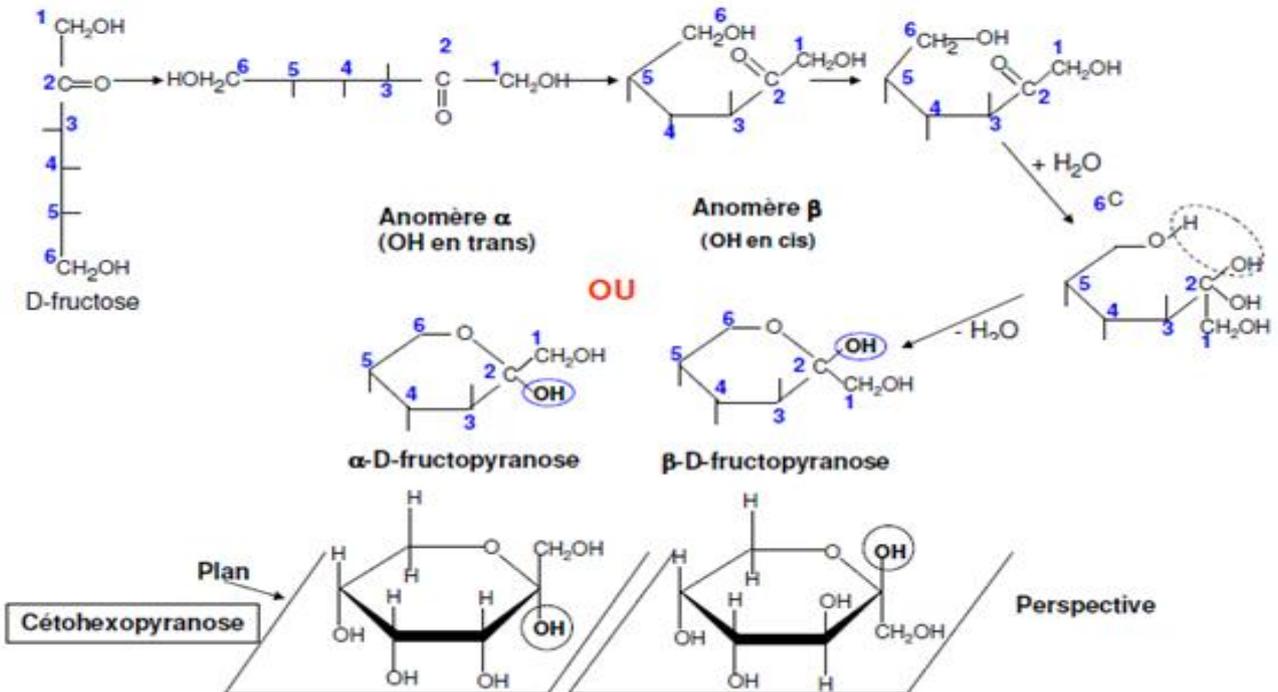


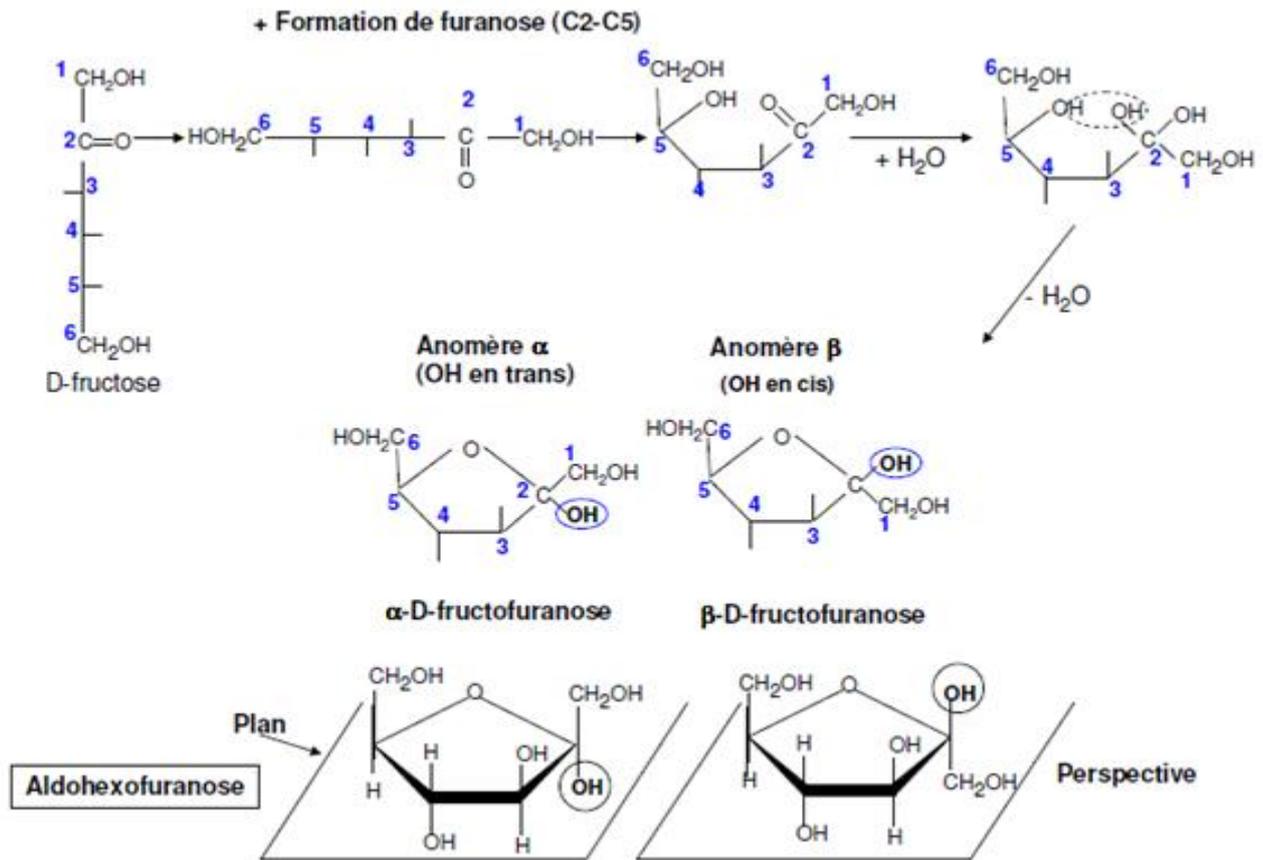
+ Formation de furanose (C1-C4)



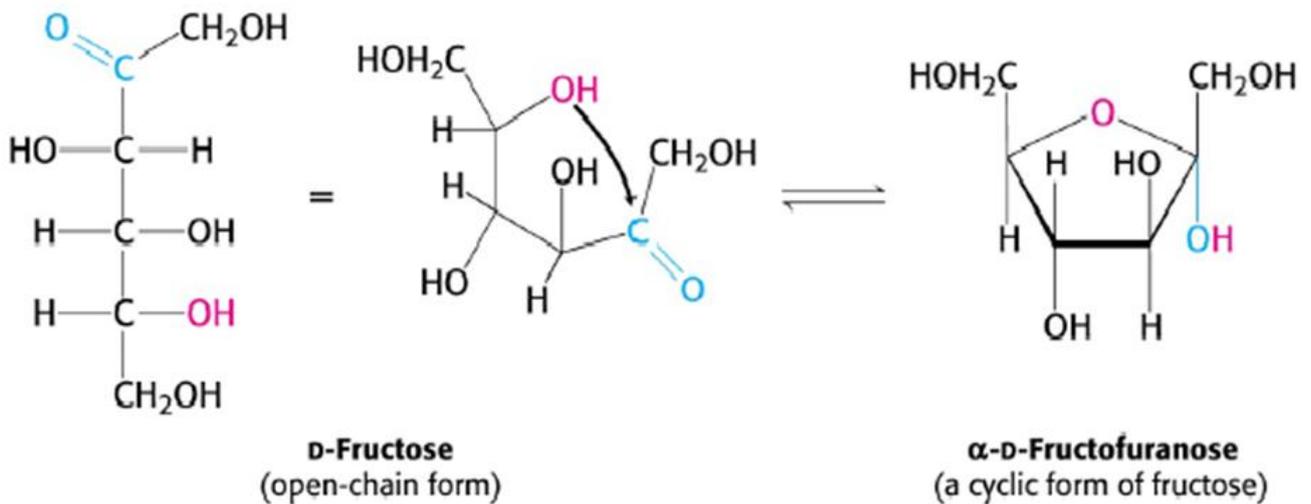
Cyclisation des cétooses:

+ Formation de pyranoses (C2-C6)





La cyclisation se fait entre le C<sub>2</sub> (cétone) et le C<sub>5</sub>.



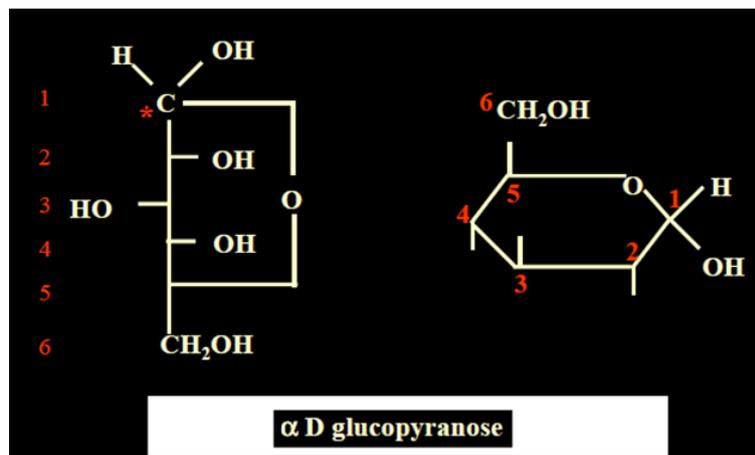
Le carbone qui forme le groupement carbonyle dans la structure linéaire est le carbone qui est hydraté lors du phénomène de cyclisation. Ce carbone sera donc le carbone anomérique dans la forme cyclique.

**Il s'agira toujours du carbone 1 dans le cas d'un aldose et du carbone 2 dans le cas d'un cétose.**

Le pont oxydique formé partira toujours du carbone anomérique et peut relier ce dernier au 3<sup>ème</sup> carbone suivant ou au 4<sup>ème</sup> carbone suivant.

Deux types de cycles peuvent donc être formés. Un cycle contenant 4 atomes de carbones et un atome d'oxygène ou alors un cycle contenant 5 atomes de carbones et un atome d'oxygène.

Par analogie avec des noyaux chimiques, on parlera de forme **furane** dans le premier cas (**cycle constitué de 4 carbones et 1 oxygène**) et de forme **pyrane** dans le second cas (**cycle constitué de 5 carbones et 1 oxygène**).



En tenant compte des différentes possibilités de cyclisation et d'anomérisation, il apparaît qu'à partir de la molécule de D-glucose, 4 formes cycliques sont possibles.

Ces formes seront respectivement nommées :

- $\alpha$  D glucopyranose (cycle pyrane, anomérie  $\alpha$ )
- $\beta$  D glucopyranose (cycle pyrane, anomérie  $\beta$ )
- $\alpha$  D glucofuranose (cycle furane, anomérie  $\alpha$ )
- $\beta$  D glucofuranose (cycle furane, anomérie  $\beta$ )

### Exemple des oses : glucides simples

Dans le monde vivant, la plupart des oses sont des pentoses (5C) ou des hexoses (6C).

#### a- 5C

##### \* Ribose : $C_5H_{10}O_5$

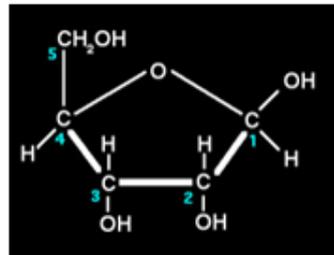
Le ribose est un **aldopentose**, de la série D, dont tous les hydroxyles sont orientés à droite (représentation de Fisher). Dans les acides ribonucléiques (RNA), il est cyclisé en ribofuranose : anomère  $\beta$  spécifiquement.

Le  $\beta$  D-Ribofuranose est lié aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides). Il intervient dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP.

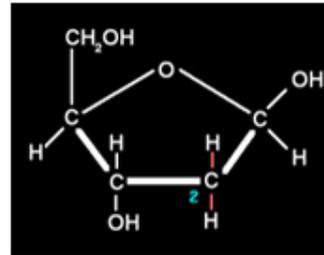
La forme biologique est la forme furanique (1 - 4).

Le désoxyribose, composant des acides désoxyribonucléiques (ADN) est dérivé du ribose par une réduction de la fonction alcool secondaire du carbone n°2 (le OH en 2 est remplacé par H (ADN)).

Le désoxyribose confère à l'ADN une plus grande stabilité propre à sa fonction de conservation de l'information génétique.



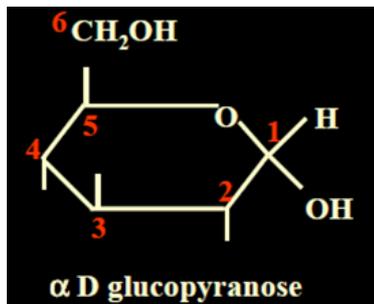
$\beta$  D-Ribofuranose



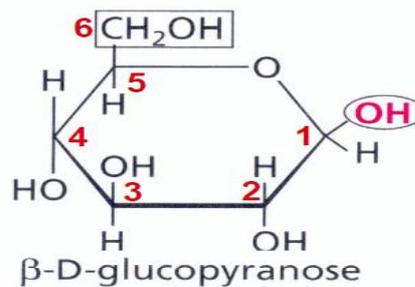
$\beta$  D-Désoxyribofuranose

### b- 6C

\* **Glucose** :  $C_6H_{12}O_6$  : présent dans les fruits mûrs, la sève, le nectar des fleurs

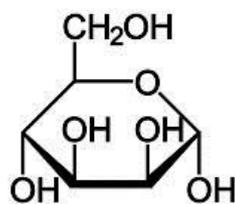


$\alpha$  D glucopyranose

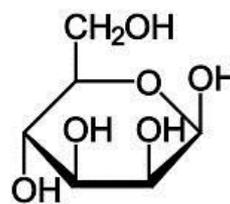


$\beta$ -D-glucopyranose

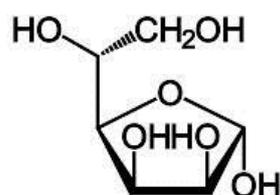
\* **Mannose** :  $C_6H_{12}O_6$  : présent surtout dans les végétaux. Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.



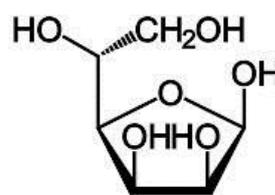
$\alpha$ -D-Mannopyranose



$\beta$ -D-Mannopyranose



$\alpha$ -D-Mannofuranose

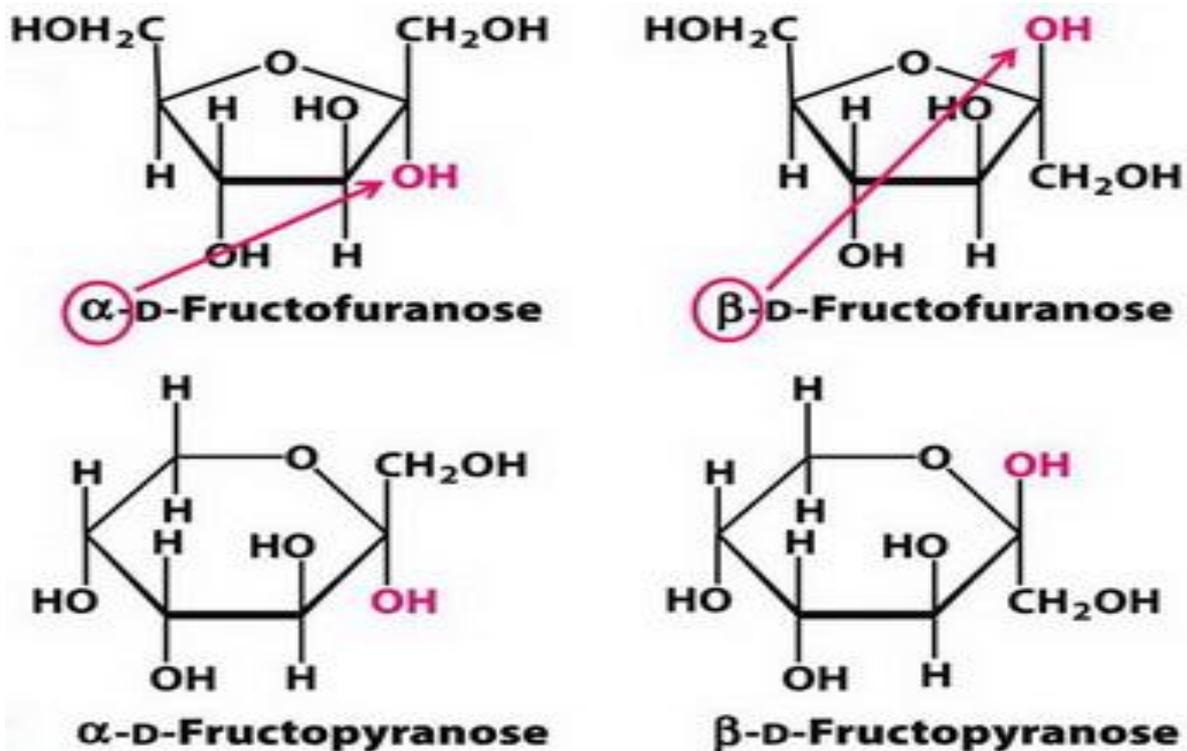
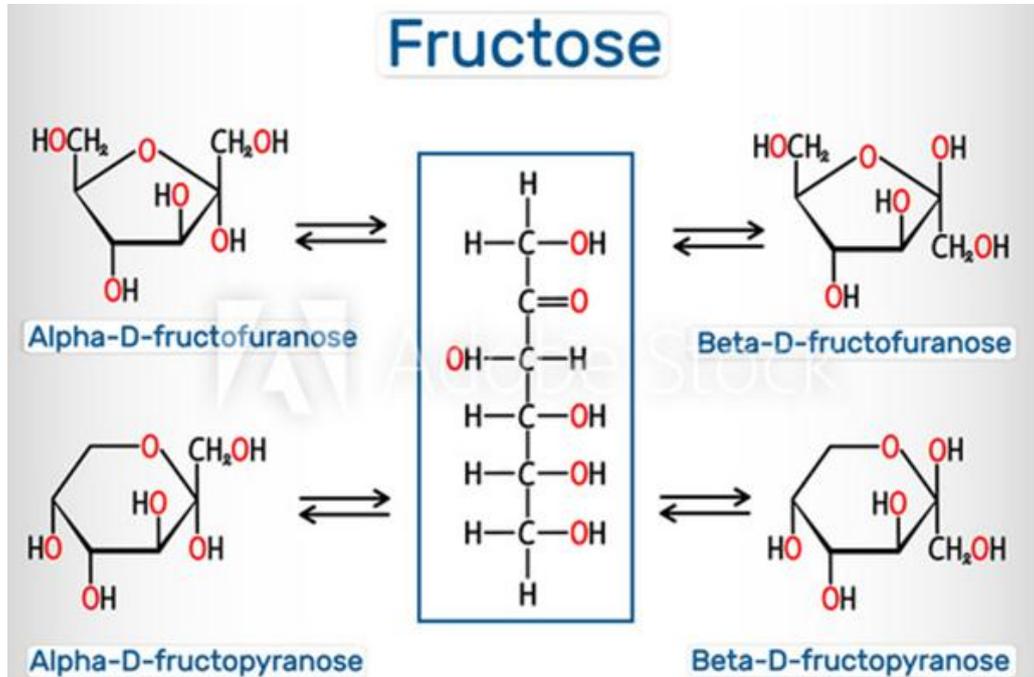


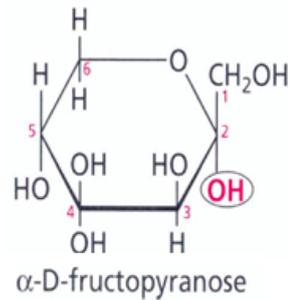
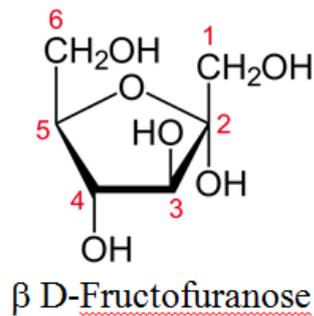
$\beta$ -D-Mannofuranose

\* **Fructose** :  $C_6H_{12}O_6$

On le trouve surtout dans les fruits d'où son nom et aussi dans le miel. Le fructose a un goût sucré.

Son pouvoir rotatoire est lévogyre d'où son nom de Lévulose. Il est présent dans le liquide spermatique chez l'homme où il participe au mouvement des spermatozoïdes. Il est présent sous forme furanique dans le saccharose.





### \* Conclusions sur la structure cyclique:

**Règle 1 :** passage de la Représentation de Ficscher (RF) à la Représentation de Haworth (RH)

Les groupes OH qui se trouvent à droite dans la RF sont en dessous du plan horizontal formé par le cycle dans la RH

Les groupes qui se trouvent à gauche dans la RF sont au dessus du plan du cycle dans la RH.

**Règle 2 :** Règle d'Hudson

L'anomère  $\alpha$  d'un D ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé.

Ceci correspond à la position « trans » de l'OH en C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses par rapport au CH<sub>2</sub>OH porté par le C<sub>n-1</sub>.

L'anomère  $\beta$  correspond à la position « cis »

En conclusion, l'anomère  $\alpha$  a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'anomère  $\beta$ .

**Règle 3 :**

Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxidique est situé à droite, le CH<sub>2</sub> OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH<sub>2</sub>OH sera en dessous du plan. Cette règle est valable quelque soit le OH entrant dans le cycle.

## IV.1.4. Mutarotation

### Mutarotation

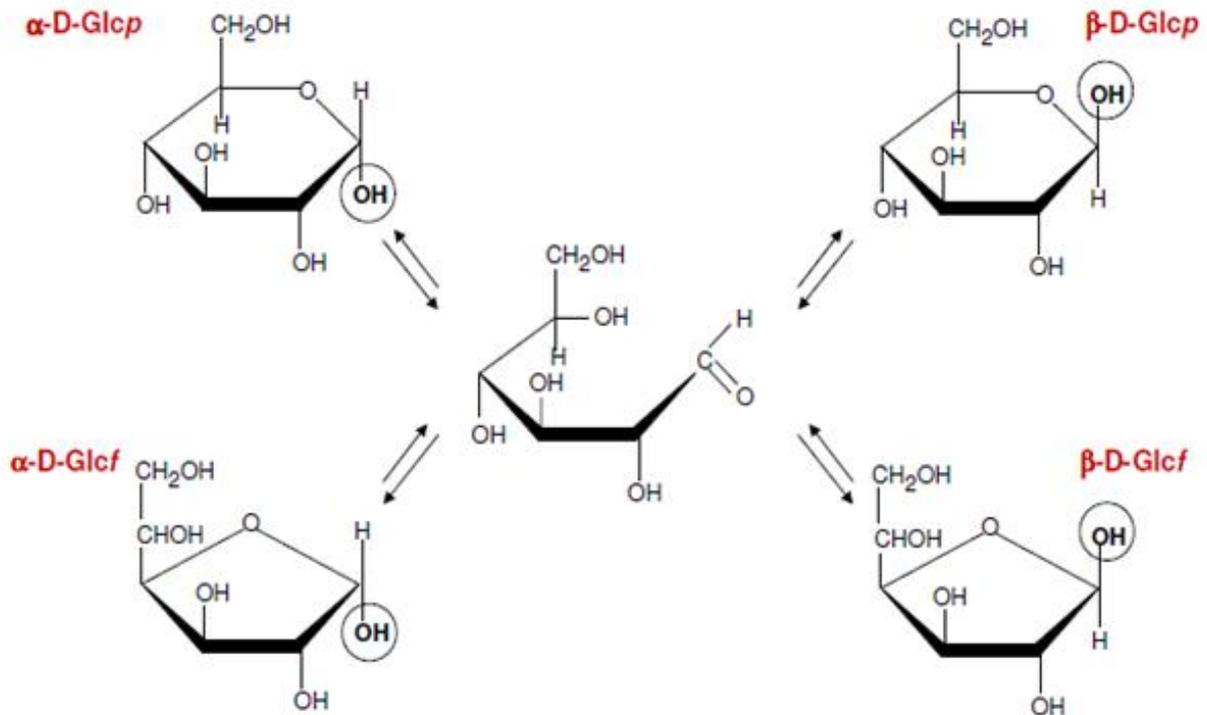
Seuls les oses à **5 ou 6 carbones** donnent des formes cycliques stables.

**Les tétooses (4 atomes de carbones) existent en solution sous la forme ouverte.**

### Mutarotation (cas du D-Glucose)

Le glucose (glucopyranose ou glucofuranose) peut se présenter sous 2 formes avec des pouvoirs rotatoires différents :  $\alpha$ -D-Glc,  $\beta$ -D-Glc. La modification du pouvoir rotatoire s'appelle la mutarotation.

Ces transformations entre cycles pyranes et furane et entre l'anomère  $\alpha$  et  $\beta$  se font dans des conditions de douce acidité.



Lorsqu'on met en solution l'un ou l'autre des anomères du glucose, on constate une évolution chimique et il y a apparition d'un mélange contenant les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Ce phénomène est appelé la **mutarotation, le glucose s'ouvrant et se refermant indifféremment dans la forme  $\alpha$  ou  $\beta$ , comme le montre la figure ci-dessus.**

La mutarotation est détectée par le pouvoir rotatoire du glucose, c'est-à-dire la capacité de dévier la lumière polarisée. Le  $\alpha$  (D)-glucose dévie la lumière polarisée de  $+113^\circ$  et le  $\beta$  (D)-glucose de  $+19^\circ$ . A l'équilibre en solution, le mélange  $\alpha$  et  $\beta$  (D)-glucose dévie la lumière polarisée de  $+52^\circ$ .

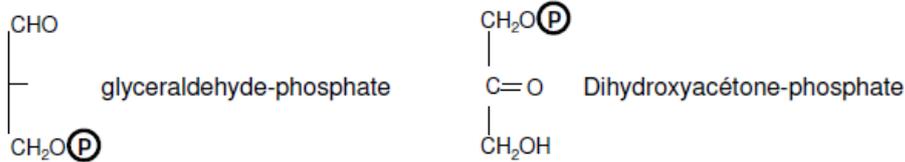
Certains glucides possèdent une fonction cétone à la place de l'aldéhyde. Le plus connu est le fructose, et qui se trouve abondamment dans les fruits.

### IV.1.5. Les oses d'intérêt biologique

Les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

#### a- Trioses

Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés dérivés du catabolisme du fructose 1-6 diphosphate

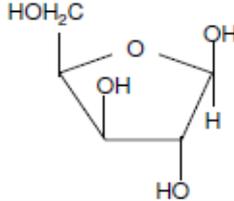
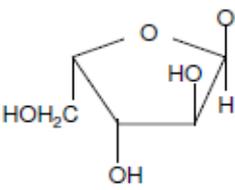
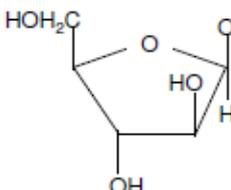
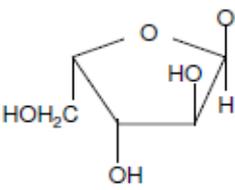
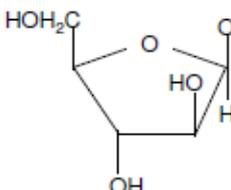
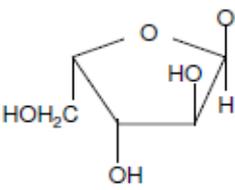
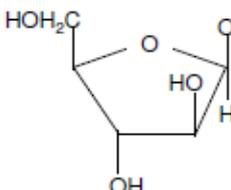
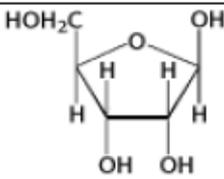
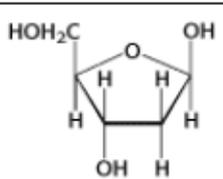
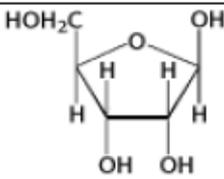
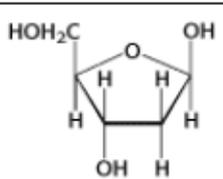
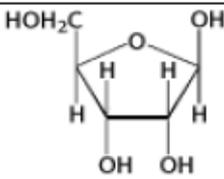
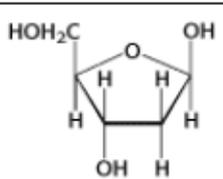
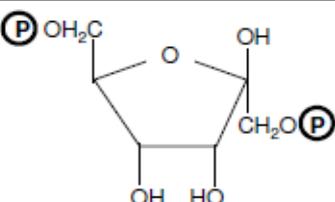


#### b- Tétroses

Le seul tétrose d'intérêt est le D-érythrose. Son ester-4-phosphate est l'un des intermédiaires de la photosynthèse et de dégradation de l'acide phospho-gluconique.



#### c- Pentoses

<p>- le <b>D-xylose</b>, dans bois dont et polysides de matrices extracellulaires animales.</p>			
<p>- le <b>L-arabinose</b>, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.</p> <p>-Le <b>D-arabinose</b> lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.</p>	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;"> <p><b>L-arabinose</b></p>  </td> <td style="text-align: center; padding: 5px;"> <p><b>D-arabinose</b></p>  </td> </tr> </table>	<p><b>L-arabinose</b></p> 	<p><b>D-arabinose</b></p> 
<p><b>L-arabinose</b></p> 	<p><b>D-arabinose</b></p> 		
<p>- le <b>D-ribose</b> et son dérivé le <b>D-2-déoxyribose</b> entrent composition des acides nucléiques (ARN et ADN).</p>	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">  <p><b>D-Ribose</b></p> </td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">  <p><b>2-Deoxy-D-ribose</b></p> </td> </tr> </table>	 <p><b>D-Ribose</b></p>	 <p><b>2-Deoxy-D-ribose</b></p>
 <p><b>D-Ribose</b></p>	 <p><b>2-Deoxy-D-ribose</b></p>		
<p>- le <b>D-ribulose</b> cétopentose trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est fondamental dans les réactions de photosynthèse.</p>			

## IV.2. Les osides

Ce sont des glucides hydrolysables, c'est-à-dire qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses peuvent être identiques ou différents.

On en distingue 2 grands groupes : Holosides et Hétérosides.

### IV.2.1. Holosides

- Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques.
- Selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra ... holosides.

On précise la position dans l'espace, à savoir  $\alpha$  et  $\beta$ , de la liaison.

Les propriétés chimiques et physiques peuvent varier de façon importante selon le type de liaison glycosidique et le nombre d'unité composant le polysaccharide.

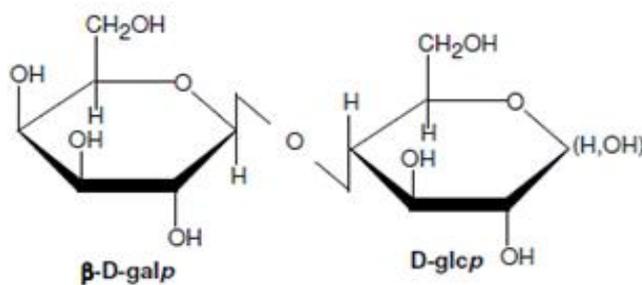
#### IV.2.1.1. Oligoholosides (Oligosaccharides ou Oligosides)

Les oligosaccharides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **Liaison O-glycosidique**

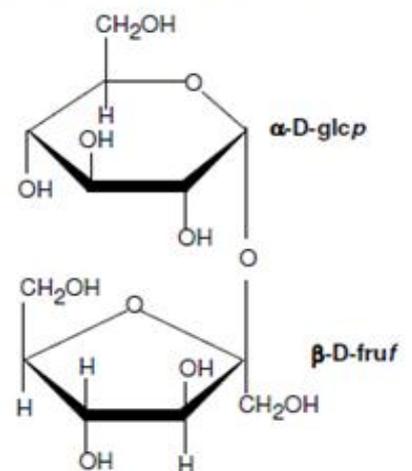
##### 1 – Liaison O-glycosidique :

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

Elle aboutit à la formation d'un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses, etc..]



Dans le **lactose**, la liaison O-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

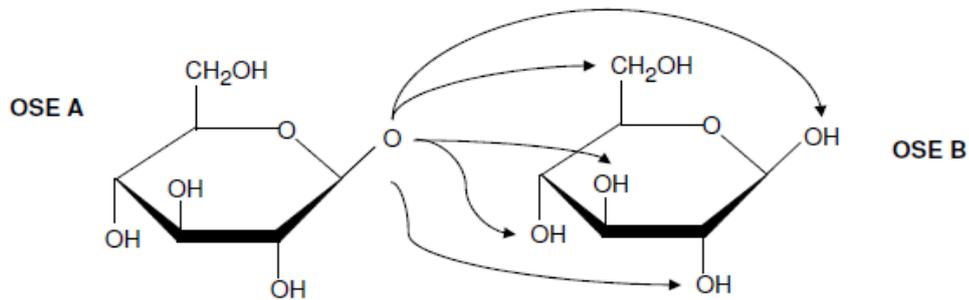


Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose

### Diversité d'enchaînements

Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration  $\alpha$  : la liaisonosidique est  $\alpha$ .

Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration  $\beta$  : la liaisonosidique est  $\beta$ .



Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide :

A peut-être lié par son carbone anomérique  $\alpha$  ou  $\beta$  à chacune des 4 fonctions alcool de B

A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :

$\alpha$ - $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ , et  $\beta$ - $\alpha$ .

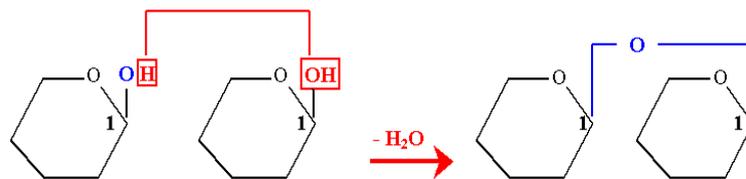
### Mode de liaison des oses

Deux oses sont unis entre eux par une liaison osidique (ou glycosidique) pour donner un diholoside.

Selon le mode de liaison des 2 oses le diholoside est non réducteur ou réducteur.

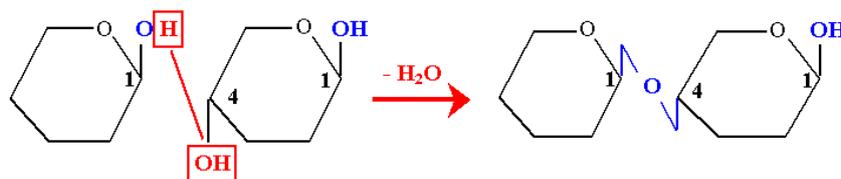
#### 1. Diholoside non réducteur : liaison osido-oside

Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside



#### 2. Diholoside réducteur : liaison osido-ose

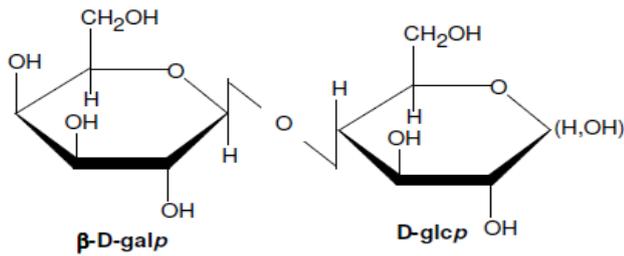
Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-ose. Il reste donc dans le diholoside un -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.



L'association de 2 oses donne un diholoside, de 3 oses donne un triholoside, etc.

### a. Nomenclature

Elle se fait de gauche à droite ou de haut en bas.



Pour le lactose, le nom systématique complet est :

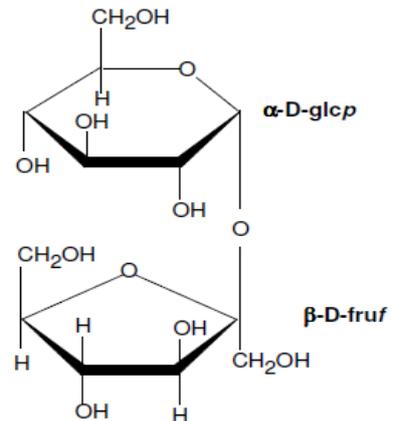
$\beta$ -D-Galactopyranosyl-(1->4)-D-glucopyranose

Le nom abrégé est :  $\beta$ -D-Galp-(1->4)-D-Glcp

Pour le saccharose, le nom systématique complet est :

$\alpha$ -D-glucopyranoside  $\beta$ -D-Fructofuranosyl

Le nom abrégé est :  $\alpha$ -D-Glcp-(1->2)- $\beta$ -D-Fruf

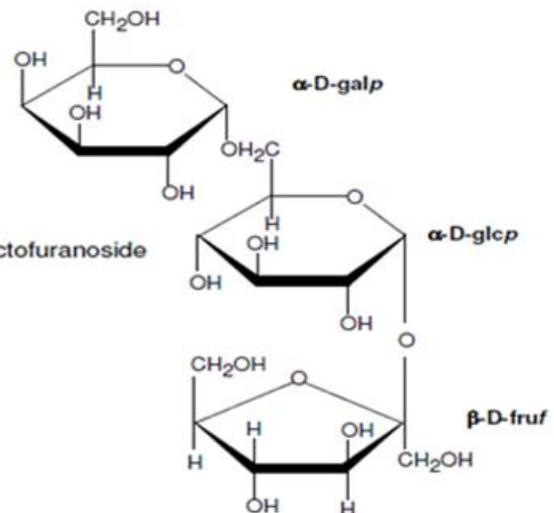


Pour le raffinose le nom systématique complet est :

$\alpha$ -D-Galactopyranosyl-(1->6)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1->2)- $\beta$ -D-fructofuranoside

Le nom abrégé est :

$\alpha$ -D-Galp-(1->6)- $\alpha$ -D-Glcp-(1->2)- $\beta$ -D-Fruf



### A. Les principaux diholosides

\* **Le saccharose:** C'est un diholoside très répandu dans les végétaux. Le saccharose est composé d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose. C'est le sucre blanc, notre sucre de table. Le saccharose a un goût sucré. Le saccharose est très soluble dans l'eau. Ce disaccharide est un glucide de réserve de certaines espèces végétales comme :

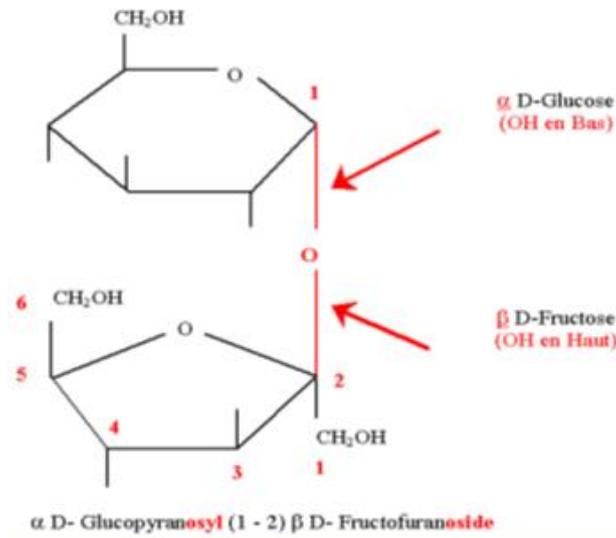
- la betterave à sucre (*Betta vulgaris*) de la famille de Chenopodiacees dont l'exploitation industrielle remonte à 1810. Le saccharose s'accumule dans les racines où il représente 18 à 20 fois le poids de la matière sèche.

- la canne à sucre (*Saccharum officinalis*) (à haut rendement photosynthétique). Le saccharose s'accumule dans les tiges

- Les fruits sucrés : la banane, pêche, abricot, pomme, fraise (1 à 7%).

Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une  $\alpha$  glucosidase ou une  $\beta$  fructosidase.

Rq : les autres diholosides du règne végétal ne sont pas naturels mais obtenus après hydrolyse de polysaccharides comme c'est le cas pour le maltose ou la cellobiose.



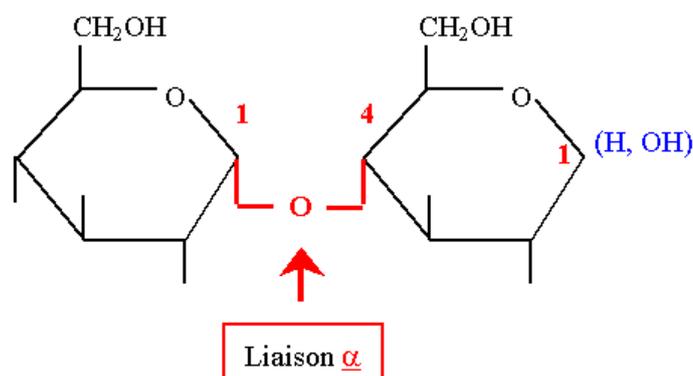
Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre. Par hydrolyse il donne naissance à un mélange lévogyre. Ceci s'explique car, dans le mélange, le pouvoir rotatoire lévogyre du fructose ( $-92^\circ$ ) est supérieur au pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose ( $+52^\circ$ ). Cette propriété a valu au mélange le nom de sucre inverti.

Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une  $\alpha$  glucosidase ou une  $\beta$  fructosidase.

### \* Le Maltose

- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polyosides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en  $\alpha$  1-4. C'est un oside réducteur.
- Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la maltase.

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

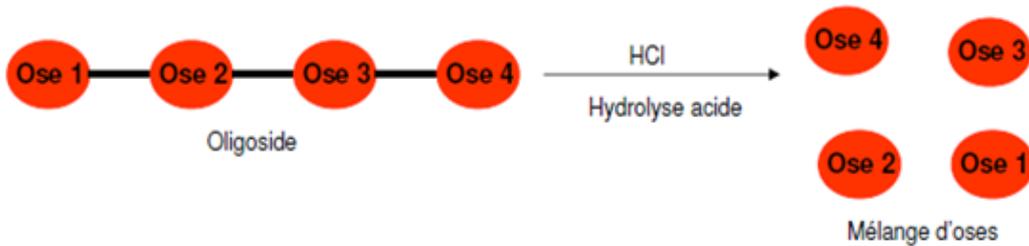


**N.B :**

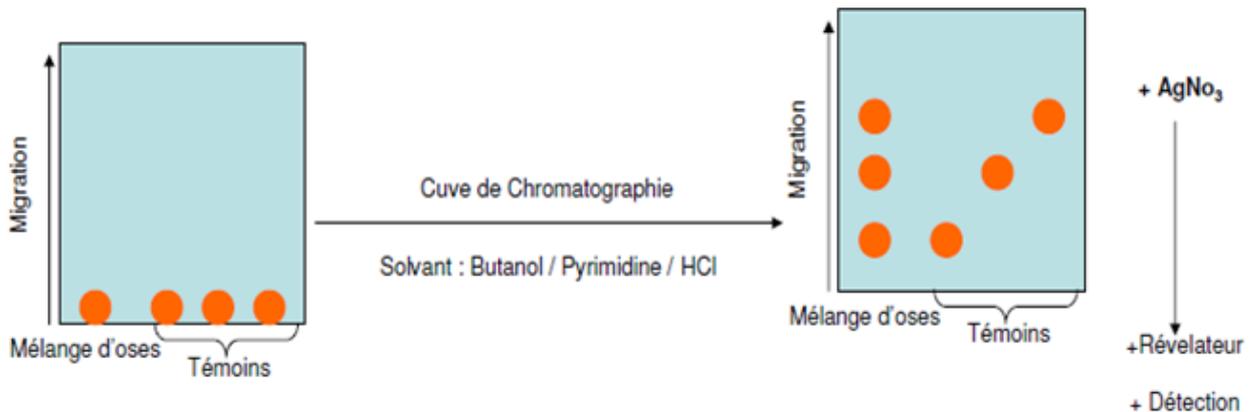
- Disaccharide réducteur (Maltose, Cellobiose)
- Disaccharide non réducteur (Saccharose, Tréhalose)
- Trisaccharide non réducteur (Tréhalose)

**b. Détermination de la structure d'un oligoholoside****b.1. Hydrolyse d'un oligoholoside et séparation des oses**

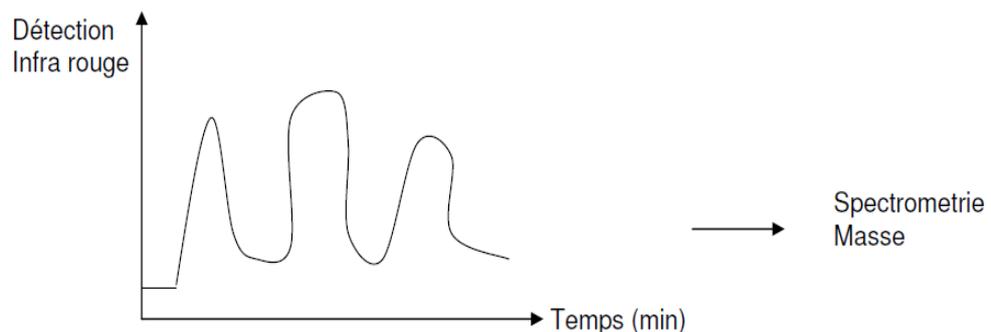
Il faut couper la liaison par hydrolyse acide et on se retrouve avec un mélange d'oses.



Donc il faut faire une séparation des oses par technique de chromatographie

**a) Chromatographie sur couche mince:****b.2. Chromatographie en phase gazeuse****Chromatographie en phase gazeuse**

3 acteurs : solvants: gaz (azote-argon) Phase stationnaire: silice dans la colonne. un soluté



#### IV.2.1.2. Polyholosides (Polysaccharides)

Polyosides : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon).

Ils sont formés par la condensation répétitive d'un seul type d'ose par liaison glycosidique dépassant 10 unités pour atteindre plusieurs centaines ou milliers. On peut les subdiviser en deux catégories par rapport à leurs fonctions : Ce sont soit des polyosides de réserve (amidon) soit des polyosides de structure (cellulose).

#### A. Structure

##### A.1. Amidon

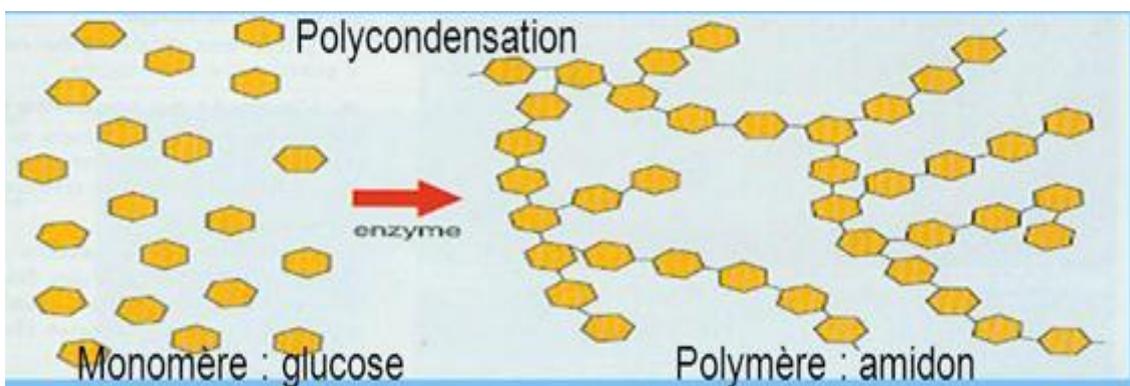
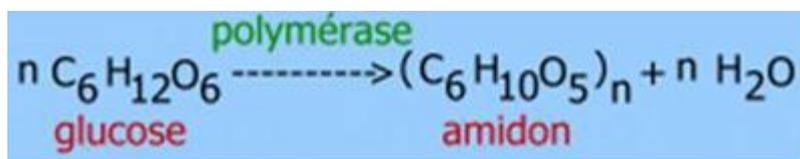
L'amidon (du latin *amylum* qui signifie non moulu) est un glucide complexe qui sert de réserve glucidique chez les végétaux. C'est l'équivalent du glycogène chez les animaux.

L'amidon est un mélange de deux polysaccharides, l'amylose et l'amylopectine, dont les proportions sont variables selon les espèces (il faut en fait parler d'amidons au pluriel et non d'amidon).

Il présente une formule générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$  où  $n$  est un entier compris en moyenne entre 500 et 1000. C'est un polymère de glucose

L'amidon est la forme sous laquelle les plantes emmagasinent le glucose. On le trouve dans les féculents (céréales, pomme de terre,...). L'hydrolyse d'amidon libère du glucose.

L'amidon est une molécule absente dans le règne animal. Elle est produite exclusivement dans le règne végétal, à l'aide d'une enzyme, la polymérase suivant la réaction suivante :



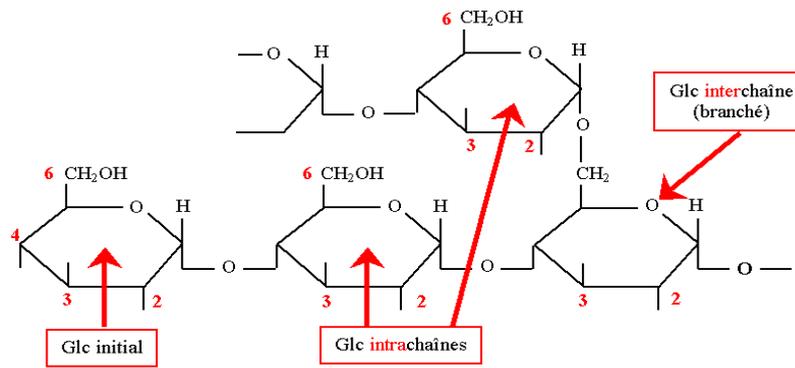


Fig. Structure de l'amidon : Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en  $\alpha$ 1-4 et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en  $\alpha$ 1-6.



L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide.

Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon.

Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- l'**amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.
- l'**amylopectine** qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

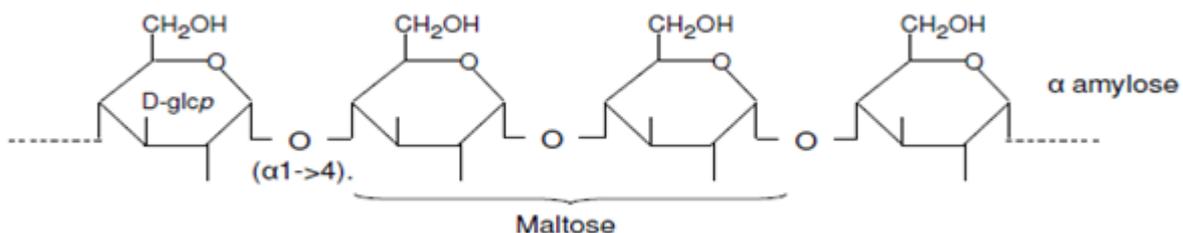
L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

L'hydrolyse de l'amidon coupe le polymère en chaînes assez courtes : les **dextrines** qui sont réductrices.

- l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose
- l'action d'un enzyme (maltase) aboutit à la libération de maltose.

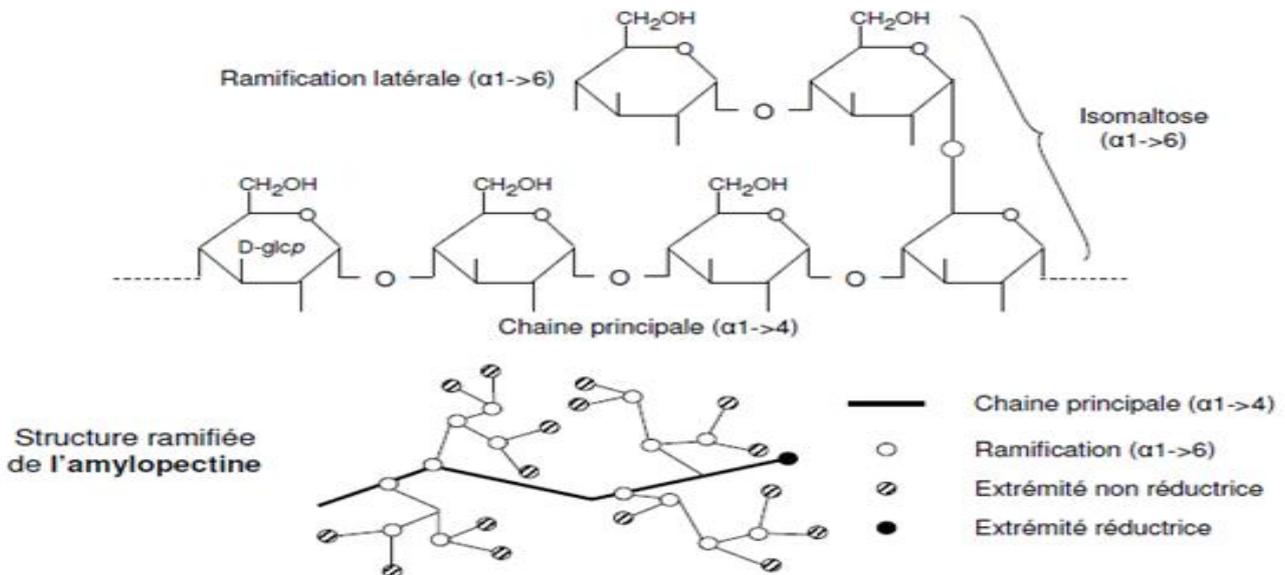
L'**amylose** est un enchaînement linéaire parfaitement répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique  $\alpha$ 1-4.

L'amylose représente 5 à 30% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.



L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée.

Sur la chaîne principale ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ ) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ ) où le carbone anomérique appartient à la ramification.

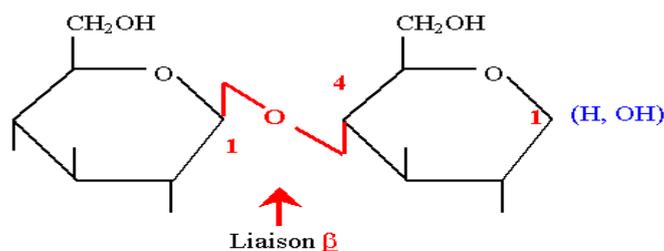


- l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose

## A.2. Cellulose

- polysaccharide linéaire qui représente 50 % du carbone végétal,
- de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$
- formée de l'association de  $n$  Glucoses unis en  $\beta 1-4$  (cellobiose),

$\beta$  D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose

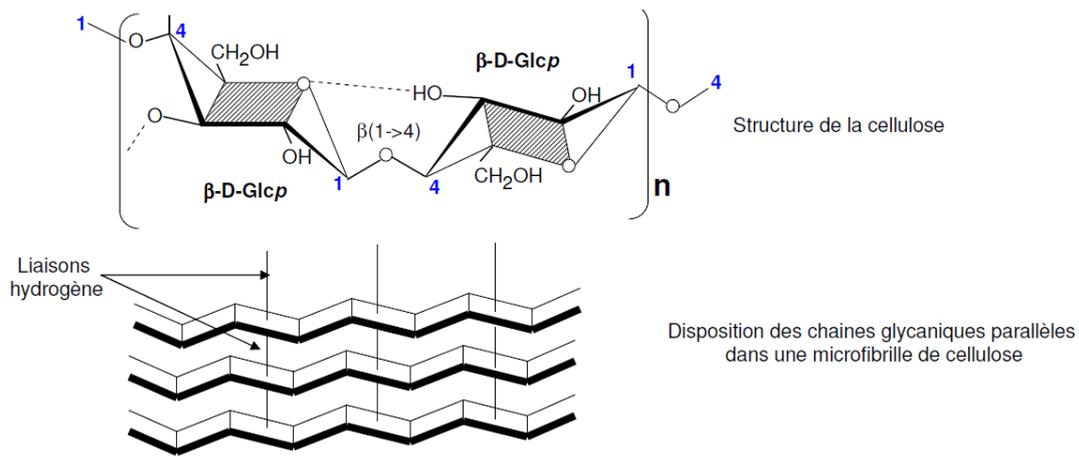


Motif de structure de la Cellulose

C'est le polysaccharide constitutif de la paroi végétale. Il constitue également un revêtement extracellulaire chez quelques animaux invertébrés appelés **tuniciers**.

Dans la paroi végétale, la cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**.

Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type  $\beta(1-4)$ , ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs. En comparaison avec l'amylose ces liaisons résultent en une conformation rigide beaucoup plus étirée, dans laquelle chaque résidu est retourné d'environ  $180^\circ$  par rapport à ses voisins.



### A.3. Inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de  $\beta$ -D fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons ( $\beta$  2-1) que l'on trouve chez certains végétaux.

Nom	Structure	Monomère	Liaison	Type
Amylose	linéaire	D-Glucopyranose	$\alpha$ 1-4	n glucose: Glucosane
Amylopectine	ramifiée	D-Glucopyranose	$\alpha$ 1-4	n glucose: Glucosane
Cellulose	linéaire	D-Glucopyranose	$\beta$ 1-4	n glucose: Glucosane

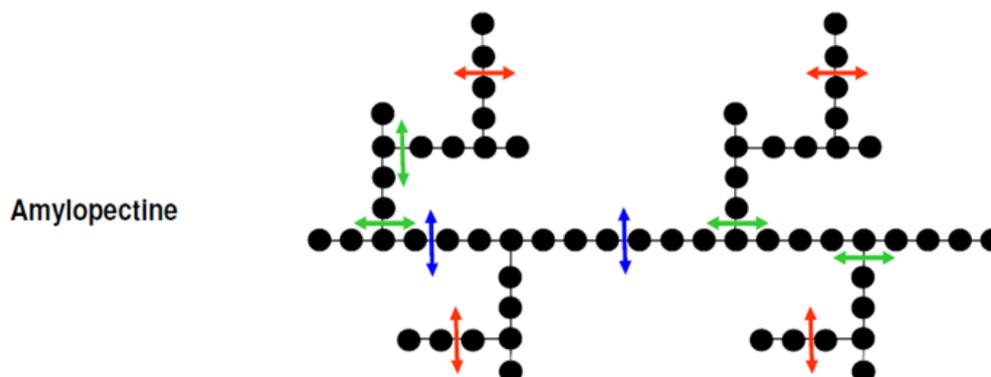
## B. Dégradation enzymatique des polysaccharides

### B.1. Dégradation enzymatique de l'amidon

Les  $\alpha$ -amylases sont des ( $\alpha$ 1->4) endoglycosidases (bleue) qui agissent sur des polymères de glucose d'au moins trois résidus.

Les  $\alpha$ -amylases sont des ( $\alpha$ 1->4) exoglycosidases (rouge) libèrent des maltoses des extrémités non réductrices

Les Enzymes débranchantes sont des ( $\alpha$ 1->6) endoglycosidases (vert)



L'action d'une enzyme (maltase) aboutit à la libération du maltose. Pour cette raison, les biochimistes ont souvent considéré que l'amidon était un polymère de maltose.

## B.2. Dégradation enzymatique de la cellulose

Celle-ci est réalisée par des  **$\beta$  glucosidases** (les cellulases). Cette hydrolyse conduit au cellobiose qui sera hydrolysé en glucose par les cellobiases.

La  **$\beta$  glucosidase, absente chez l'homme**

L'escargot possède des cellulases en abondance, les mammifères en sont dépourvus et ne peuvent assimiler l'herbe sauf les herbivores qui abritent dans leur tube digestif des bactéries saprophytes qui produisent les  $\beta$  glucosidases nécessaires.

La cellulose est hydrolysée par une  $\beta$  glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La **cellulase** est une enzyme qui décompose la cellulose en clivant les liaisons glycosidiques  $\beta$  1-4. Les cellulases (EC 3.2.1.4) sont produites typiquement par des bactéries, levures et protozoaires jouant un rôle majeur dans la digestion chez les animaux et la transformation de la matière organique végétale en humus dans le sol. Elles ont aussi des applications biotechnologiques et industrielles.

La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme ; par contre la cellulose est attaquée par les bactéries qui vivent dans le gros intestin, environ 60 % de la cellulose est ainsi digérée. La cellulose non digérée favorise le transit intestinal. Il est recommandé de consommer 6 à 8 g de fibres par jour pour éviter la constipation et le cancer du côlon.

## V. Hétérosides

Les hétérosides sont des molécules qui donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non glucidique).

- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases.

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

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

-les **protéoglycannes (PG)** : polyosides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)

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

-les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides

- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).