**STRUCTURE DES GLUCIDES**

1- INTRODUCTION

 Les glucides constituent l’une des plus importantes classes de composés biologiques. Ils sont formés en premier au cours de la photosynthèse à partir de dioxyde de carbone et d’eau. Les glucides sont présents comme :

* Principale source d’énergie de la cellule et réserve énergétique sous forme de polymères (glycogène, amidon).
* Eléments de soutien participant à la structure des végétaux (cellulose), des arthropodes (chitine), des parois bactériennes, du tissu conjonctif des animaux supérieurs .
* Constituants de métabolites variés et indispensables : nucléosides, acides nucléiques, coenzymes, glycoprotéines etc…..

Les glucides sont des substances comprenant :

 → Les oses ou sucres simples :

 - *Aldoses* et dérivés

 - *Cétoses* et dérivés

 → Les osides, qui libèrent par hydrolyse une ou plusieurs molécules d’oses :

 - Holosides : constitués uniquement d’oses

 ٠ *Oligosides* ou oligosaccharides

 ٠ *Polyosides* ou polysaccharides.

 - Hétérosides : constitués d’une ou plusieurs molécules d’oses et une partie non glucidique appelée aglycone.

 ٠ *O-hétérosides* : ose lié à l’hydroxyle ou le phénol de l’aglycone (glycosides)

 ٠ *N-hétérosides* : ose lié à l’azote de l’aglycone (acides nucléiques)

 ٠ *C-hétérosides* : ose lié au carbone de l’aglycone (aloès)

 ٠ *S-hétérosides* : ose lié au soufre de l’aglycone (crucifères).



2- LES OSES

 21- Définition

 Les oses sont des substances non hydrolysables caractérisées par la présence :

* De n fonctions alcools, primaires ou secondaires
* D’une fonction réductrice, aldéhydique pour les aldoses ou cétonique pour les cétoses.

 22- Classification :

 Elle repose à la fois sur la nature de la fonction réductrice et sur le nombre d’atomes de carbone de la chaîne, le premier élément ayant trois carbones.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Fonction réductrice | Triose (3C) | Tétrose (4C) | Pentose (5C) | Hexose (6C) |
|  Aldéhydique | Aldotriose | Aldotétrose | Aldopentose | Aldohexose |
|  Cétonique | Cétotriose | Cétotétrose | Cétopentose | Cétohexose |

 23- Structure des aldoses

 231- Structure linéaire

 Le composé le plus simple est un aldotriose , le glycéraldéhyde de formule :

CHO-\*CHOH-CH2OH

1 2 3

Son carbone 2 est asymétrique (4 substituants différents) et il est représenté de la façon suivante selon la convention de Fischer : CHO

* Le carbone le plus oxydé est placé en haut
* L’hydroxyle (OH) est représenté par un segment de droite
* La chaîne carbonée est représentée par une ligne verticale
* Les hydrogènes ne sont pas représentés dans la chaîne. CH2OH

 La série des oses est indiquée par la position du OH porté par le carbone préterminal (Cn-1). On parle de série D lorsque le OH de ce carbone est orienté vers la droite et de série L lorsqu’il est orienté vers la gauche. En général les oses naturels sont de série D.

 A partir du D glycéraldéhyde il est possible de synthétiser, par voie chimique, les aldotétroses, et à partir des aldotétroses les aldopentoses etc..

Il s’agit de la synthèse de Kiliani-Fischer, dont le principe est le suivant :

 CHO CN 2H2O HCL COOH COOH

 CHOH + HCN CHOH CHOH et HOCH

 Acide

 R cyanhydrique CHOH NH4CL CHOH CHOH

 R R R

 Cyanhydrine H2

 H2O

 CHO CHO

 2 Aldoses homologues supérieurs CHOH HOCH

 à 1C de plus

 CHOH CHOH

 R R

En conclusion, on peut dire que :

* L’allongement de la chaîne se fait par l’extrémité réductrice de l’ose (CHO)
* Cette élongation fait apparaître un nouveau carbone asymétrique
* Cette synthèse chimique donnera naissance à deux isomères (racémisation).

Le nombre de stéréoisomères, pour un ose donné, sera donc égal à 2n

nétant le nombre de carbones asymétriques.

On peut ainsi définir les épimères, qui sont deux oses ne différant que par la position de l’OH porté par un des carbones asymétriques (il faut donc toujours préciser de quel carbone asymétrique il s’agit).

 Remarque : il existe à l’inverse une méthode de dégradation qui, à partir d’un ose, permet d’obtenir l’ose homologue inférieur (à un carbone de moins) : c’est la dégrédation de Wohl, dont le principe est le suivant :

 CHO NH2OH CN

 CHOH CHOH CHO

 R 2H2O R HCN R

 Kiliani a pu ainsi synthétiser tous les aldoses de la série D en partant du D-glycéraldéhyde et obtenir les représentations suivantes :

 CHO

 CH2OH

 **D(+) Glycéraldéhyde**

 CHO CHO

 CH2OH CH2OH

 **D(+)-Thréose D(-)-Erythrose**

 CHO CHO CHO CHO

 CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH

 **D-Lyxose D(+)-Xylose D(-)-Arabinose D(-)-Ribose**

CHO CHO CHO CHO CHO CHO CHO CHO

CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH

**D-Talose *D(+)-galactose* D-Idose D-Gulose *D(+)-Mannose* D(+)-Glucose D-Altrose D-Allose.**

Remarques :

* Les aldoses les plus importants, du point de vue métabolique et dont la structure doit être bien connue, sont soulignés.
* Le signe du pouvoir rotatoire de ces oses est précisé afin de montrer que l’appartenance à une série stéréochimique ne présage en rien du signe de ce pouvoir rotatoire.

Les épimères les plus importants du glucose sont indiqués en italique.

Le signe (+) correspond à dextrogyre ou déviation de la lumière à droite.

Le signe (-) correspond à levogyre ou déviation de la lumière à gauche.

 N.B: De la même façon, en partant du L-Glycéraldéhyde, il est possible de synthétiser tous les aldoses de la série L. Il faut retenir que les oses de la série L sont les images des oses de la série D ; d’où la définition d’énantiomères, qui sont images les uns des autres dans un miroir.

Exemple : Représentation du D-Galactose et son énantiomère.

 CHO CHO

 CH2OH CH2OH

 D(+)Galactose Miroir L(-)Galactose

 232- Structure cyclique :

 Des anomalies dans la réactivité de la fonction aldéhyde, dont nous pouvons citer quelques-unes à savoir : pas de réaction avec le réactif de schiff, pas de formation d’acétal mais seulement d’hémi-acétal en présence d’alcool, phénomène de mutarotation lors de la dissolution des oses dans l’eau, ont amené Tollens à admettre l’existence d’une hémi-acétalysation entre la fonction aldéhyde du C1 et une fonction alcool d’un des carbones de la chaîne. La formation de cet hémi-acétal interne entraîne l’apparition d’un pont oxydique et la fermeture du cycle.

 Les formes cycliques naturelles sont la conséquence de la formation d’un pont oxydique entre C1 et C4 ou bien entre C1 et C5. Par analogie aux hydrocarbures cycliques, Haworth leur a donné une représentation dans l’espace et un nom :

* Un pont oxydique entre C1 et C4 donne un cycle pentagonal apparenté au furane et sera nommé furanose :

 

* Un pont oxydique entre C1 et C5 donne un cycle hexagonal apparenté au pyrane et sera nommé pyranose :

 

Exemple de cyclisation du D-galactose : à noter qu’en milieu aqueux la fonction aldéhyde se trouve sous forme hydratée. Lors de la cyclisation ce qui est à droite en structure linéaire va se retrouver au-dessous du plan en structure cyclique.

 H

 HO OH

 C

 D-galactose

 Il existe deux possibilités pour la

 position des OH portés par le C1

 Précyclisation Ils sont côte à côte ou de part et

 d’autre du H.

 CH2OH OH CH2OH OH

 OH H ou OH OH

 C C

 OH H

 Une rotation autour du C5 est nécessaire

 pour amener l’OH alcoolique en face de l’OH

 pseudo-aldéhydique, ce qui place le C6 au

 dessus du plan (caractéristique des D-hexoses)

CH2OH CH2OH

 OH OH OH OH

 H ou OH

 C C

 OH H

 Hémi-acétalysation

 H2O et cyclisation H2O

  

 α-D-Galactopyranose β-D-Galactopyranose

On parle d’anomère α lorsque le OH porté par C1 et le C6 sont de part et d’autre du plan (position trans) et d’anomère β lorsqu’ils sont du même côté du plan (position cis) . Dans le cas des oses de la série L, le C6 est en dessous du plan.

  

 α -L-Galactopyranose β-L-Galactopyranose

 Il faut noter que pour les aldohexoses la forme pyranique est plus stable que la forme furanique (90% de D-glucopyranose et 10% de D-glucofuranose) et que l’anomère β est prépondérant par rapport à l’anomère α., en effet les proportions se présentent de la manière suivante :

* 60% de β-D-glucopyranose
* 30% de α-D-glucopyranose
* 5% de β-D-glucofuranose
* 5% de α-D-glucofuranose.

Il faut également noter que les cycles hexagonaux ne sont pas plans mais se présentent dans l’espace sous des formes «chaîse» ou «bateau» et que la forme «chaîse» est la plus stable en raison de l’encombrement.

 

 24- Structure des cetoses

 241- Structure linéaire : (tableau de la filiation des oses : page 8)

 Pour un même nombre total d’atomes de carbone, le nombre d’isomères pour les cétoses est réduit de moitié par rapport aux aldoses ; en effet les cétoses ont 1 carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants.

 • Interconversion des oses :

 Un aldose, son épimère en C2 et le cétose correspondant sont en équilibre de

 la façon suivante avec passage par la forme «ène-diol» (voir page suivante) :



 • Filiation des cétoses de la série D :

 CH2OH

 CH2OH

 Dihydroxyacétone

 CH2OH CH2OH

 CH2OH CH2OH

 L-Cétotétrose D-Erythrulose

 CH2OH CH2OH

 CH2OH CH2OH

 D-Xylulose D-Ribulose

 CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH

 CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH

 D-Tagatose D-Sorbose D-Fructose D-Psicose

 • Tableau représentant les cétoses importants et les aldoses correspondants :

 CHO CH2OH CHO

## Trioses

 CH2OH CH2OH CH2OH

 D(+)Glycéraldéhyde Dihydroxyacétone L(-)Glycéraldéhyde

 CHO CH2OH CHO

### Tétroses

 CH2OH CH2OH CH2OH

 D(+)Thréose D(-)Erythrulose D(-)Erythrose

 CHO CH2OH CHO

### Pentoses

 CH2OH CH2OH CH2OH

 D(-)Arabinose D(+)Ribulose D(-)Ribose

 CHO CH2OH CHO

 Hexoses

 CH2OH CH2OH CH2OH

 D(+)Mannose D(-)Fructose D(+)Glucose

Toutes ces réactions d’isomérisation sont effectuées «*in-vivo*» par des isomérases.

 242- Structure cyclique :

 Les cétoses peuvent se trouver sous forme pyranique ou, le plus souvent, sous forme furanique parce que c’est la plus stable. Ils présentent le phénomène de mutarotation. Comme pour les aldoses, les anomères α ou β sont identifiés par la position du OH porté par le carbone anomérique.

 Exemple du fructose :



 25- Propriétés des oses

 251- Propriétés physiques :

* Les oses sont solubles dans l’eau en raison de la présence de nombreux OH.
* Ils ont un pouvoir rotatoire dû à une asymétrie de la molécule.
* Ils présentent le phénomène de mutarotation au niveau du carbone anomérique qui est un carbone asymétrique obtenu après cyclisation de la molécule.

Exemple du glucose :

 En solution l’équilibre entre les formes α et β est atteint lorsque 1/3 du glucose est sous forme α et 2/3 sous forme β. Connaissant le pouvoir rotatoire( [α] ) des formes α et β, on peut déterminer la valeur du pouvoir rotatoire résultant :

 [α] du α-D-glucose = 112,8° et [α] du β-D-glucose = 18,7°.

 A l’équilibre [α] du D-glucose = 50°.

 252- Propriétés chimiques

 2521- En milieu acide

 Le furfural et ses dérivés se condensent avec diverses molécules, telles les phénols, les amines cycliques ….., pour donner des produits colorés permettant le dosage des oses. Parmi les composés les plus employés, on peut citer :

* L’α-naphtol donne une coloration rouge violacé : réaction de Molish.
* Le résorcinol en milieu acide donne une coloration rouge : réaction de Seliwanoff qui est une réaction spécifique des cétoses.
* L’orcinol donne une teinte bleue violacée, en milieu acide, caractéristique des pentoses.
* La diphénylamine donne diverses teintes selon l’ose et la durée de chauffage en milieu acide : réaction de Dische.
* L’anthrone donne une teinte bleue-verte par chauffage en milieu sulfurique.

 2522- En milieu alcalin

 - A froid, les oses donnent une interconversion ou une épimérisation(cf page 9).

 - A chaud la dégradation de l’ose est totale.

 2523- Réduction du carbonyle (C hémiacétalique)

* L’aldose donne un polyalcool unique, exemple :

 CHO CH2OH

 H2

 CH2OH CH2OH

 D-glucose D-sorbitol

* Les cétoses donnent deux polyalcools épimères :

 CH2OH CH2OH CH2OH

 H2

 et

 CH2OH CH2OH CH2OH

 D-fructose D-sorbitol D-mannitol

 2524- Oxydation

 • de la fonction CHO par brome ou l’iode :

 On obtient un acide aldonique. Exemple du glucose :

 • de la fonction CHO par les ions métalliques

 Elle permet la mise en évidence du pouvoir réducteur des oses.

 R-CHO + 2 CuO + KOH R-COOK + Cu2O + H2O

 Ose liqueur de Fehling(Cu2+) (Cu+)

 • de la fonction alcool primaire(CH2OH) :

 Il faut auparavant masquer le OH hémiacétalique par méthylation .On obtient un acide uronique. Exemple : glucose  acide glucuronique

. 

 • des deux fonctions CHO et CH2OH :

 On obtient un acide aldarique.

 Exemple : glucose acide glucarique ou acide saccharique.

 CHO COOH

 HNO3

 Acide nitrique

 CH2OH COOH

 • par l’acide périodique ( HIO4 )

 HIO4 coupe la chaîne carbonée entre deux carbones adjacents porteurs de OH libres.

 R R

 H C OH H –C = O + 2 HIO3 + H2O

 + 2 HIO4 +

 H – COOH Acide formique

 H C OH +

 H – CHO Aldéhyde formique

 CH2OH

 C’est une réaction importante qui renseigne sur la place du pont oxydique au niveau de la molécule d’ose après sa cyclisation et sur les carbones engagés dans une liaison osidique.

 2525- Ethérification

 

Cette réaction permet de déterminer les OH libres et les OH engagés dans une liaison osidique.

 2526- Estérification

 Réaction avec l’acide phosphorique : H3PO4



 2527- Formation d’osazones

 La réaction fait intervenir de la phénylhydrazine (H2N-NH-C6H5) de telle sorte que le glucose, son épimère en C2 (le mannose) et le cétose qui leur correspond le fructose) donne la même osazone : la glucazone.

 CHO CH=N-NH-C6H5 CH=N-NH-C6H5

 =N-NH-C6H5

 2 H2N-NH-C6H5  + H2N-NH-C6H5

 C6H5-NH2

 CH2OH NH3  H2O CH2OH H2O CH2OH

D-glucose D-glucose-phénylhydrazone D-glucosazone

 2528- Formation d’oxime



 26- Dérivés des oses

 261- Osamines

 Ce sont essentiellement des hexosamines correspondant à la substitution de l’hydroxyle (OH) en C2 par un groupement NH2 (2amino-2-désoxyhexose). En général la fonction amine est sous forme acétylée. Exemple :



 262- Acides uroniques

 Ils jouent un rôle important dans les processus de détoxication en donnant naissance à des dérivés glucurono-conjugués hydrosolubles.

 263- Les désoxyoses

 Dans ces composés un H remplace un OH alcoolique. Le plus important des désoxyoses naturels est le 2-désoxyribose qui entre dans la composition de l’acide désoxyribonucléique (ADN).

 

 264- La vitamine C

 C’est l’acide L-ascorbique qui est un hexose comportant une fonction ène-diol entre C2 et C3 et une fonction cétone au niveau du C1 :



3- LES OSIDES:

 La liaison osidique résulte de la condensation de deux ou plusieurs oses par élimination d’une molécule d’eau. On distingue deux types de liaison osidique :

* Liaison oside-oside : entre deux carbones porteurs de l’OH hémiacétalique : C1-C1 entre deux aldoses, C1-C2 entre aldose et cétose et C2-C2 entre deux cétoses. Les osides résultant de ce type de liaison ne sont pas réducteurs.
* Liaison oside-ose : entre deux carbones dont l’un est porteur d’un OH hémiacétalique et l’autre non. Les osides résultant de ce type de liaison sont réducteurs.

 31- Les holosides :

 311- Oligosides :

 Sont obtenus par condensation de deux à dix oses. Les plus rencontrés sont les diholosides.

 3111- Diholosides :

 On peut citer :

 • le saccharose : l’α-D-glucopyranosido(1-2)β-D-fructofuranoside. Il n’est pas réducteur et il est hydrolysé par une α-glucosidase ou une β-fructosidase.

 

 • le lactose: β-D-galactopyranosido(1-4)D-glucopyranose. Il est réducteur et hydrolysé par une β-galactosidase.

 

 • le cellobiose: β-D-glucopyranosido(1-4)D-glucopyranose. Il est réducteur et hydrolysable par une β-glucosidase.

 

 • le maltose: α-D-glucopyranosido(1-4)D-glucopyranose et son isomère, l’isomaltose dont la liaison osidique est de type α(1-6).

 

 Maltose

 

 Isomaltose

 3112- Autres oligosides

 Il existe d’autres oligosides naturels courants tels que :

* le raffinose : triholoside
* le stachyose : tétraholoside
* le verbascose : pentaholoside ….

qui sont des homologues supérieurs du saccharose.

 312- Méthodologie de détermination de la structure d’un diholoside :

Quatre étapes sont nécessaires :

* Détermination de la nature des oses :

L’hydrolyse chlorhydrique suivie d’une chromatographie sur papier ou sur couche mince permet l’identification des oses par comparaison avec des oses témoins.

* Détermination du mode et de la place de la liaison osidique :

٠ Liaison oside-oside : dans ce cas le diholoside n’est pas réducteur et n’agit pas sur la liqueur de Fehling.

٠ Liaison oside-ose : dans ce cas le diholoside est réducteur et il s’agira de déterminer d’une part quel est l’ose réducteur et, d’autre part, quel carbone de l’autre ose est engagé dans la liaison osidique. Le problème sera résolu par perméthylation suivie d’hydrolyse, en effet seuls les OH engagés dans la liaison ne seront pas méthylés.

* Détermination du type de cycle :

 La perméthylation suivie d’hydrolyse permet de déterminer également le type de cycle car la position des OH méthylés est différente selon la nature du cycle.

* Détermination du type d’anomérie :

L’utilisation d’osidases spécifiques permet de résoudre ce problème : l’α glucosidase coupe après l’α glucose, la β galactosidase coupe après le β galactose.

 313- Les polyosides :

 3131- Polyosides homogènes :

 Ils sont constitués d’un même ose :

 - les glucosanes (n glucoses) dont l’amidon, le glycogène et la cellulose.

 - les arabanes (n arabinoses)

 - les xylanes (n xyloses)

 - les mannanes (n mannoses)

 - les galactanes (n galactoses).

 🢒 *l’amidon*: constitué de deux substances différentes, l’amylose et l’amylopectine. L’amylose est une chaîne linéaire de D-glucoses reliés par des liaisons osidiques de type α(1-4). L’amylopectine est constituée elle aussi de chaînes de D-glucoses unis par des liaisons α(1-4), ces chaînes étant elles-mêmes ramifiées par des liaisons α(1-6) avec une ramification tous les 25 résidus glucoses environ. Par hydrolyse on obtient du maltose et de l’isomaltose.

 🢒 *le glycogène* : constitué de chaînes de D-glucoses reliés par des liaisons α(1-4), ces chaînes étant ramifiées par des liaisons de type α(1-6) . Ces branchements sont plus nombreux que dans l’amylopectine puisqu’on en compte un tous les 10 à 15 résidus glucoses. Son hydrolyse libère du maltose et de l’isomaltose.

 🢒 *la cellulose* : constituée par des chaînes linéaires de D-glucoses reliés par des liaisons β(1-4). Par hydrolyse on obtient du cellobiose.

 3132- Polyosides hétérogènes

 Sont constitués d’oses, d’osamines et d’acides uroniques . Les plus importants sont les mucopolysaccharides résultant de la polymérisation de sous-unités disaccharidiques élémentaires composées généralement d’une molécule d’acide glucuronique et d’une molécule d’héxosamine.

 Exemples : voir tableau ci-dessous

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Mucopoly-saccharides | Type | Unité disaccharidique | Polymérisationpar desliaisons |
| de sécrétion | Héparine | Ac. α D-glucuronique + α D-glucosamine reliés par liaison α (1-4) ou α (1-3) | α (1-4) |
| de structure | Acide hyaluronique | Ac. β D-glucuronique + N-acétyl-DglucosamineLiaison β (1-3) | β (1-4) |

1. Les hétérosides :

 Sont constitués d’une partie osidique et d’une partie non glucidique appelée aglycone.

 321- Les glycoprotéines

 Sont formées par l’association d’une partie glucidique (au moins 5% de la totalité) et d’une partie protéique par l’intermédiaire de liaisons exclusivement de type covalent :

* liaison O-osidique avec un α amino-acide ayant une fonction OH libre
* liaison N-osidique avec un α amino-acide ayant une fonction NH2 libre.

 322- Les glycolipides :

 Résultent de l’association entre une partie glucidique (pôle hydrophile) et une partie lipidique(pôle hydrophobe) par des liaisons covalentes

 323- Les nucléosides :

 Entrant dans la composition des nucléotides et résultant de l’association entre un ose (D-ribose ou 2 D-désoxyribose) et une base azotée (purique ou pyrimidique) par une liaison N-osidique, exemple : adénosine et désoxy-adénosine, guanosine et désoxy-guanosine.

 324- Les coenzymes :

 Certains coenzymes renferment des molécules d’oses dans leur structure, exemple : AMP, ADP , UTP , GDP…..