

XIX. Glucides

Glucides : définitions

➤ ~~Sucres~~

➤ Hydrate de carbone (carbohydrate)

Saccharides

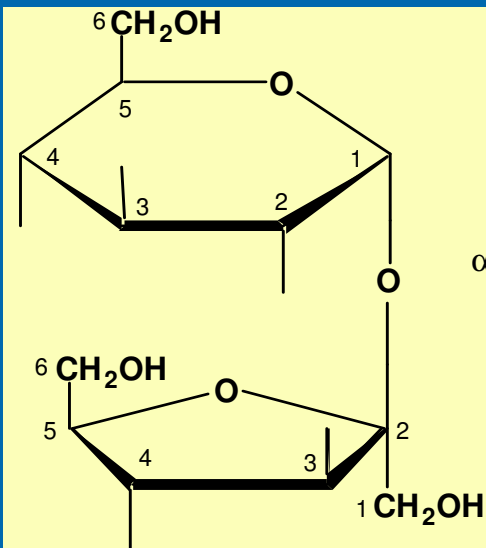
Oses

➤ Composés carbonylés (aldéhydes ou cétones),
polyhydroxylés (plusieurs alcools)



+ amines, ... (+ N, P,...)

Molécules sucrées



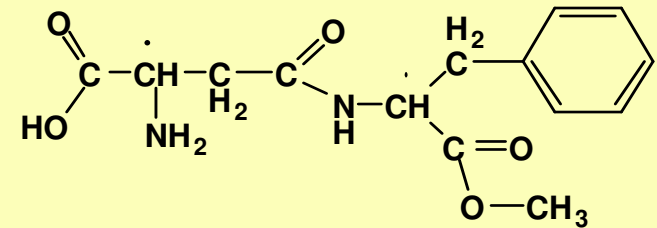
SACCHAROSE

α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β -D-fructofuranoside

(sucre de table)

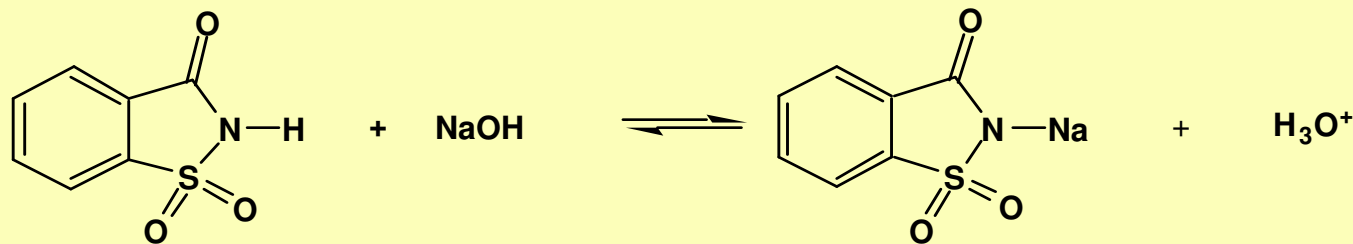
ASPARTAME

Méthylate de L-aspartyl-L-phénylalanine



SACCHARINE

o-benzoic sulfimide



Molécules sucrées

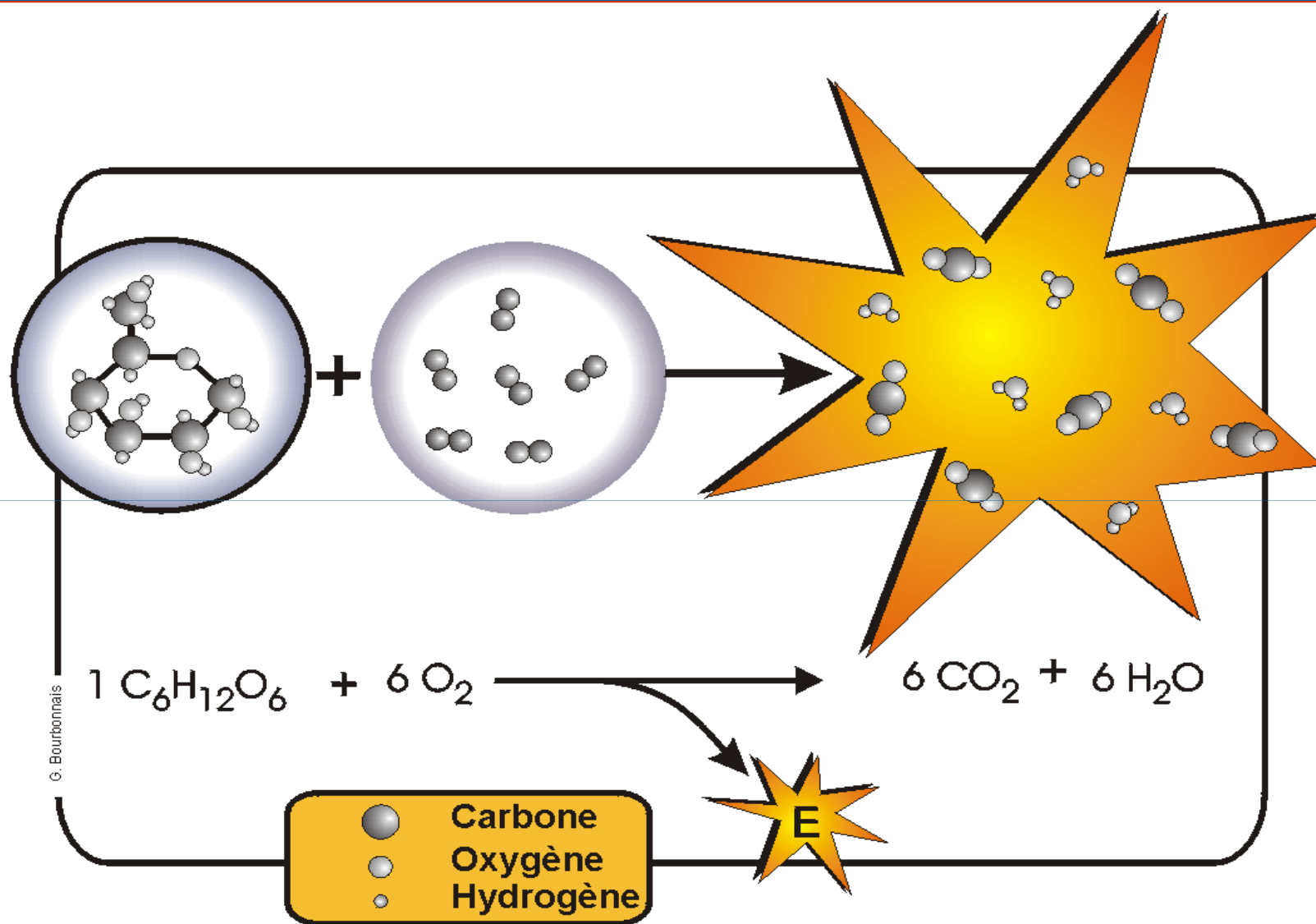
Pouvoir sucrant des glucides

• Saccharose :	100
• Fructose :	114
• Glucose :	69
• Galactose :	63
• Maltose :	46
• Lactose :	16

Glucides : rôle

Biochimique

- *aliment énergétique des cellules (glucose)*
- *réserve énergétique des cellules (amidon :
végétaux, glycogène : animaux)*
- *intermédiaires métaboliques*



Glucides : rôle

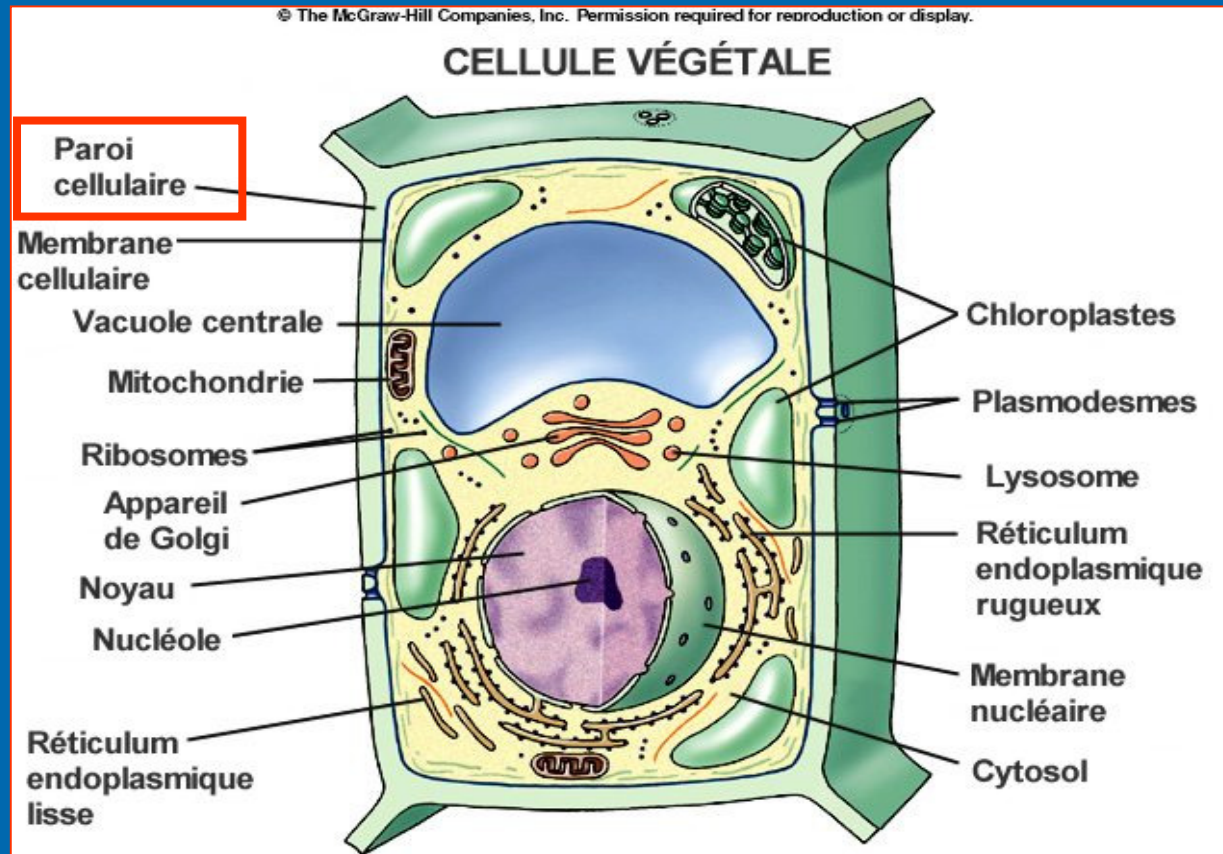
Structural - polymère de soutien

*élément de structure : parois cellulaires des bactéries
et des végétaux (cellulose et hémicellulose - pectine),*

exosquelette des arthropodes et des insectes (chitine)

Chaque cellule végétale est entourée
d'une paroi riche en cellulose.

Papier, bois, coton = cellulose



Les animaux ne
peuvent pas digérer
la cellulose: ne
peuvent pas briser
les liaisons β

Glucides : rôle

Structural - biochimie

- *constituants structuraux de l'ADN, de l'ARN*
- *liés à de nombreux lipides et protéines :
signaux de reconnaissance*

A la découverte du sucre

Le sucre se présente sous différentes formes.
Le sucre blanc est un sucre de betterave ou de canne contenant au moins 99,7 % de saccharose.

Le sucre roux de betterave ou de canne contient 85 à 95 % de saccharose et certaines impuretés auxquelles il doit sa couleur et son arôme.
L'industrie sucrière offre aux consommateurs et aux industries utilisatrices de sucre une grande diversité de spécialités :

- 1 Vergeoise brune
- 2 Candi roux
- 3 Sucre cristallisé
- 4 Sucre en poudre
- 5 Sucre glace
- 6 Sucre en morceaux
- 7 Cassonade
- 8 Sucre en cubes blancs

(mais également) les pains de sucre, le sucre vanillé et vanilliné, le sucre fondant, le sucre liquide, le sucre en cassons





Glucides : classification

Oses (non hydrolysables)

- Oses neutres (ex. glucose)
- Osamines
- Acides uroniques
- Acide sialiques

Osides (hydrolysables)

- Holosides
 - Oligoholosides ou oligosaccharides
 - Polyholosides ou polysaccharides
- Hétérosides

Oses simples : oses neutres

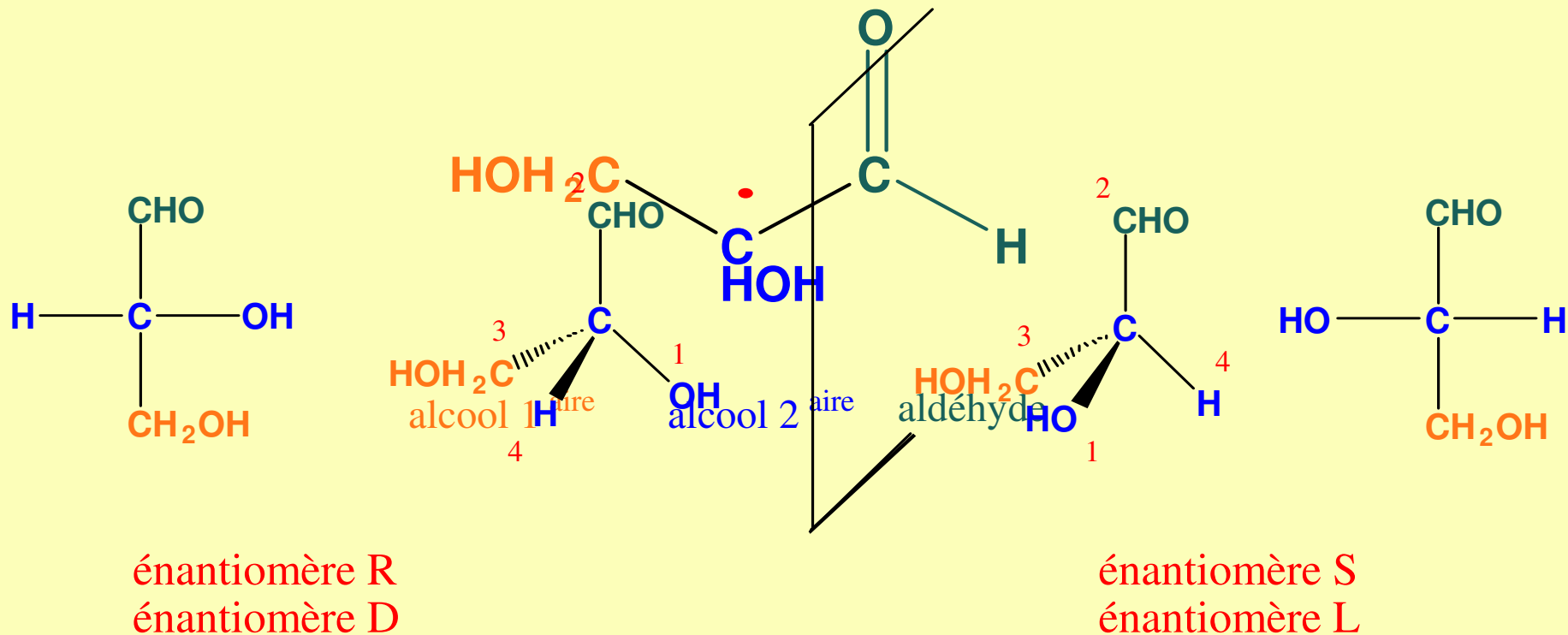


		aldéhyde aldose	cétone cétose
n =	3	aldotriose	cétotriose
	4	aldotétrose	cétotétrose
	5	aldopentose	cétopentose
	6	<i>aldohexose</i>	<i>cétohexose</i>
	7	aldoheptose	cétoheptose
	8	aldooctose	cétooctose
	9	aldononose	cétononose

Oses neutres : aldoses

Le plus simple : 2,3dihydroxypropanal

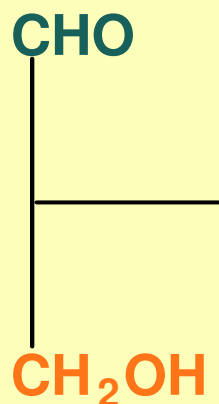
2,3 dihydroxypropanal = glycéraldéhyde



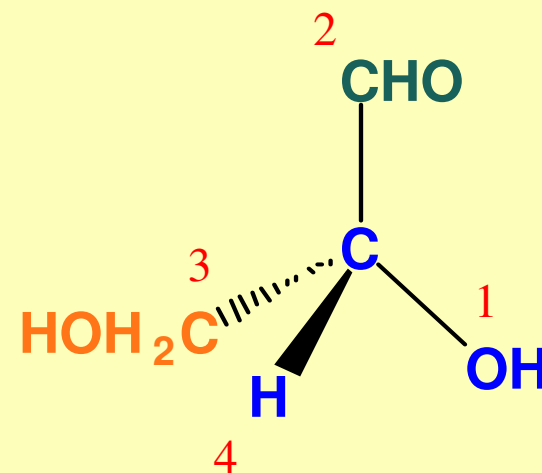
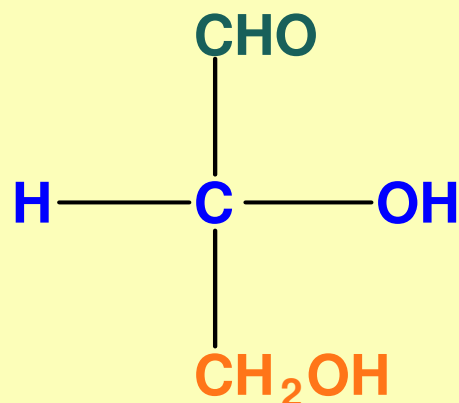
Oses neutres : **aldoses**

Le plus simple : 2,3dihydroxypropanal

projection de Reichstein



projection de Fischer



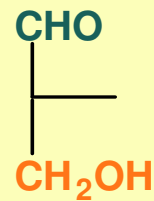
énantiomère R
énantiomère D

Oses neutres : aldoses

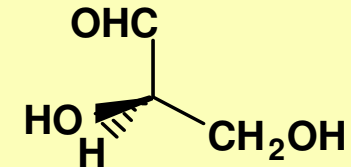
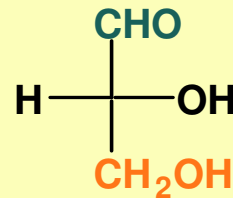
Filiation des D-aldoses

Triose

Reichstein

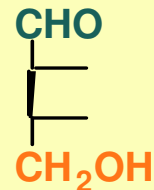


Fischer

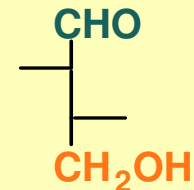


D-Glycéraldéhyde ou 2R-Glycéraldéhyde

Tétrose



D-Erythrose



D-Thréose

Oses neutres : aldoses

Par convention,

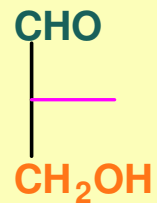
Le préfixe « **D** » est attribué à tous les oses dont le carbone asymétrique le plus éloigné du groupement carbonyle présente la même configuration absolue que celle du (**D**)glycéraldéhyde

Oses neutres : aldoses

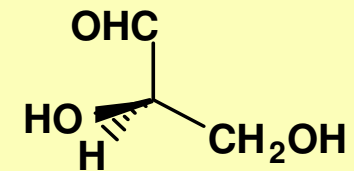
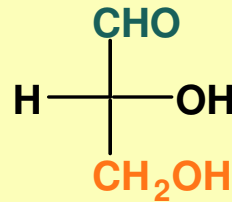
Filiation des D-aldoses

Triose

Reichstein

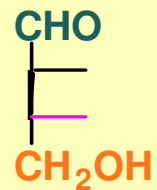


Fischer

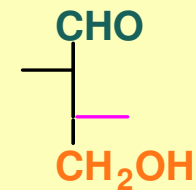


D-Glycéraldéhyde ou 2R-Glycéraldéhyde

Tétrade



D-Erythrose

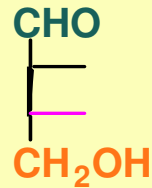


D-Thréose

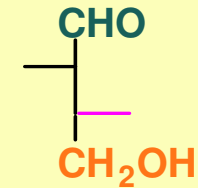
Oses neutres : aldoses

Filiation des D-aldoses

Tétrose

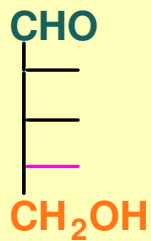


D-Erythrose

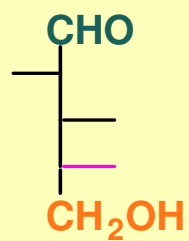


D-Thréose

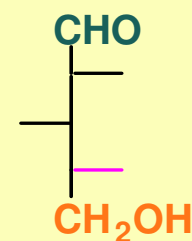
Pentose



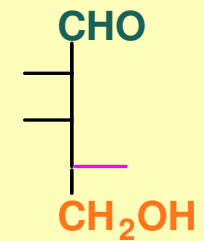
D-Ribose



D-Arabinose



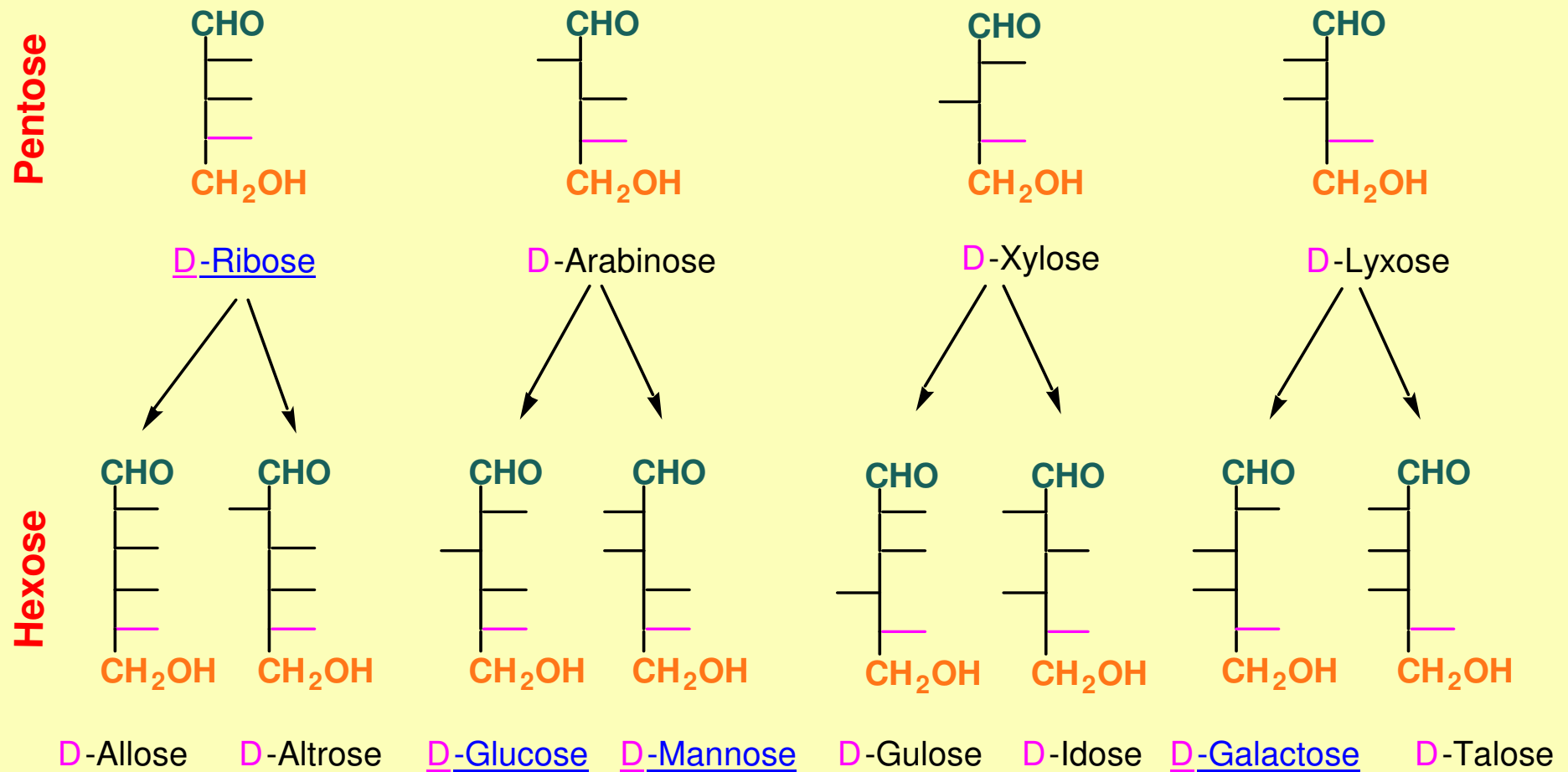
D-Xylose



D-Lyxose

Oses neutres : aldoses

Filiation des D-aldoses



Oses neutres : aldoses

Stéréoisomérisation des D-aldoses

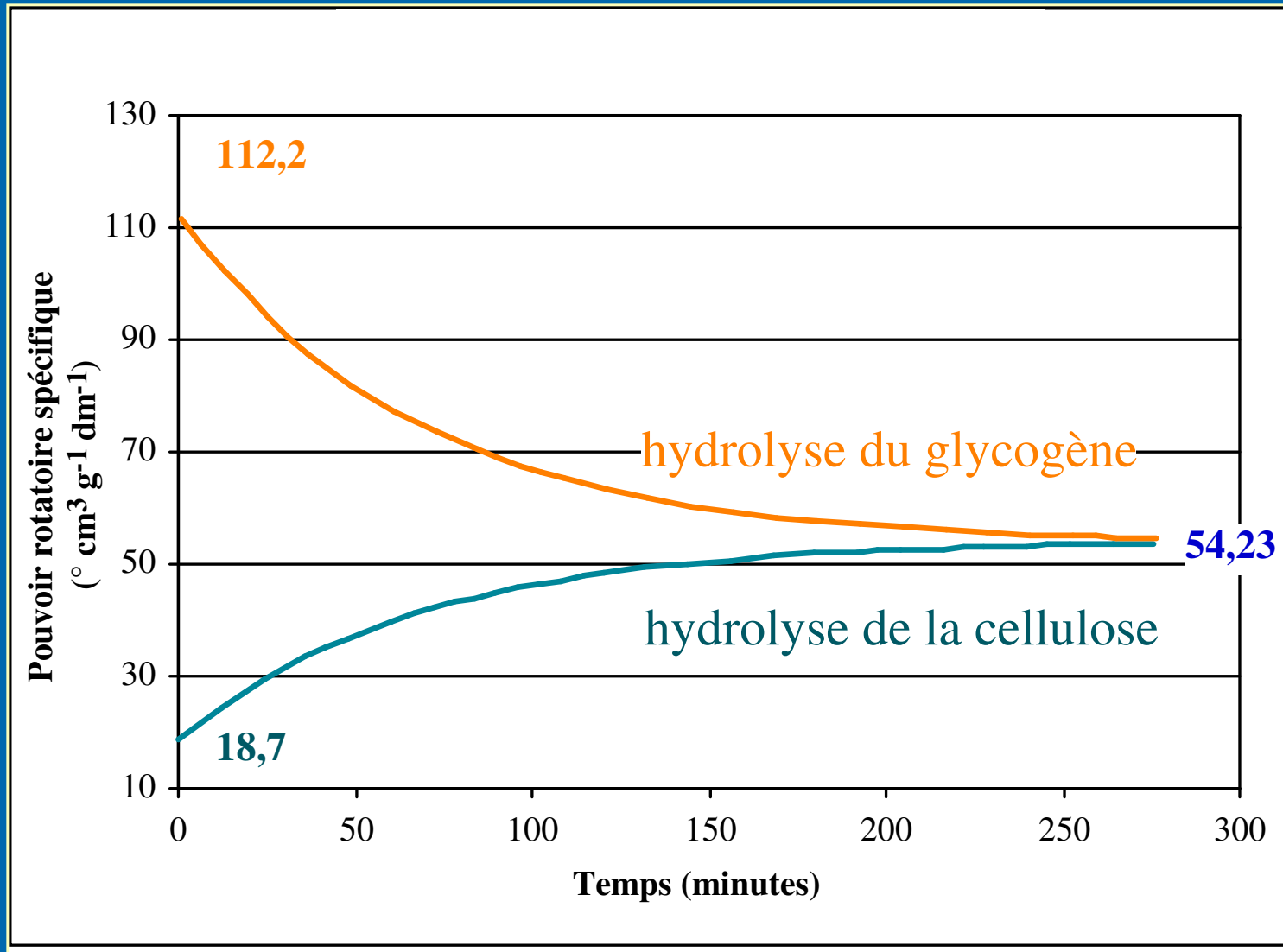
- Il y a donc 16 stéréoisomères pour les aldohexoses (8 de la série D et 8 de la série L)
- Le D-glucose possède donc 1 énantiomère (le L-glucose) et 14 diastéréoisomères
- On parlera d'oses épimères pour caractériser deux oses se différenciant par la configuration absolue d'un seul carbone asymétrique (ex. D-glucose et D-mannose)
- Les aldoses peuvent être lévogyres ou dextrogyres. Si un glucide « D » est dextrogyre, son énantiomère « L » est lévogyre.

Oses neutres : **aldoses**

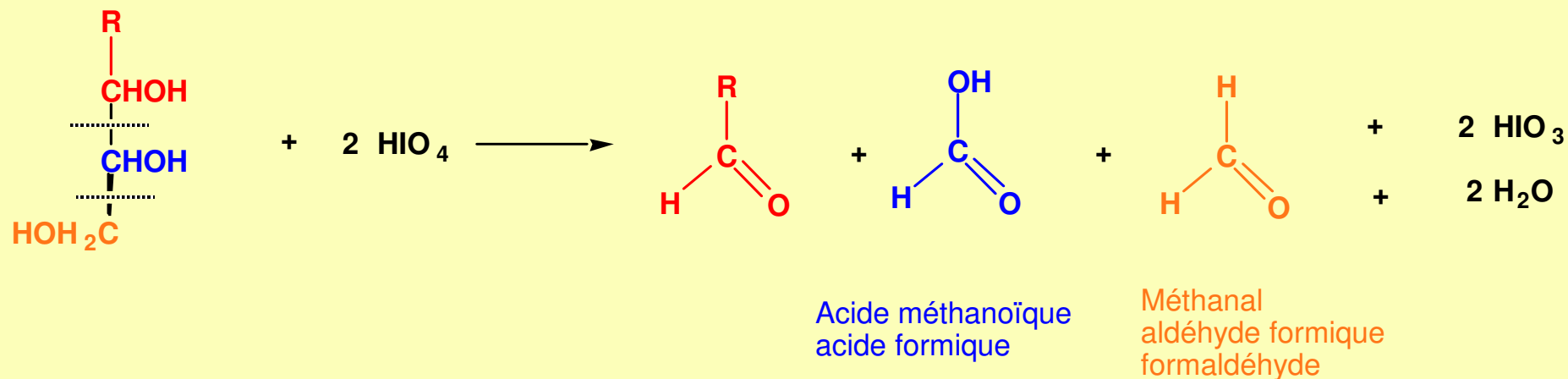
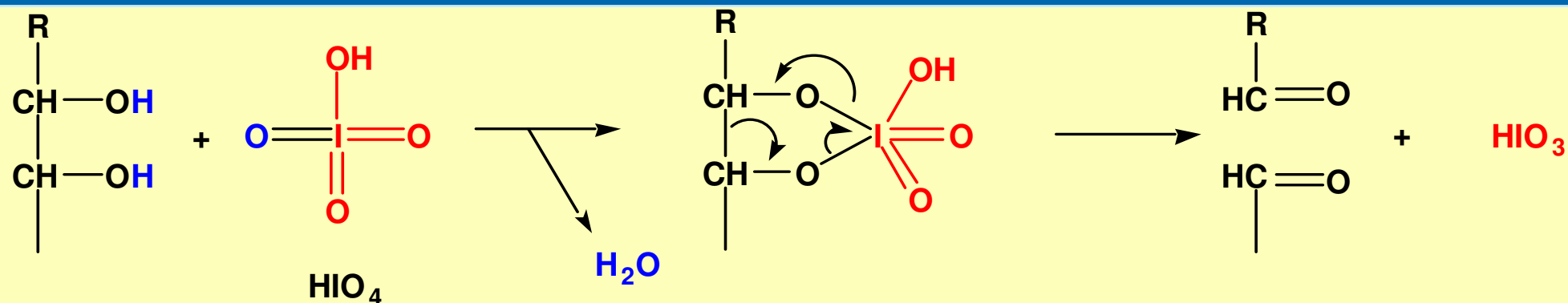
- Réactivité des aldoses < à celle des aldéhydes usuels (notamment réduction)
- Seule l'hémiacétalysation est possible (ajout d'un seul alcool)
- Phénomène de mutarotation des glucides (changement du pouvoir rotatoire dans le temps)
- L'oxydation des aldoses par HIO_4 ne correspond pas à la prédiction que l'on peut émettre à partir de la structure linéaire

LES ALDOSES SE CYCLISENT

Mutarotation du glucose



Oxydation par l'acide periodique

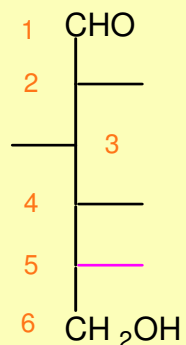


Oxydation par l'acide periodique (2)

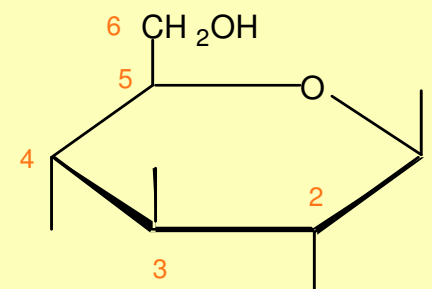
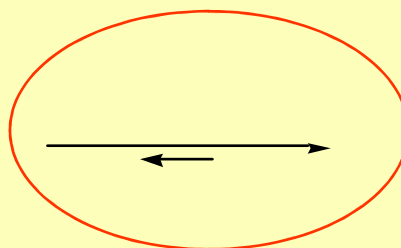
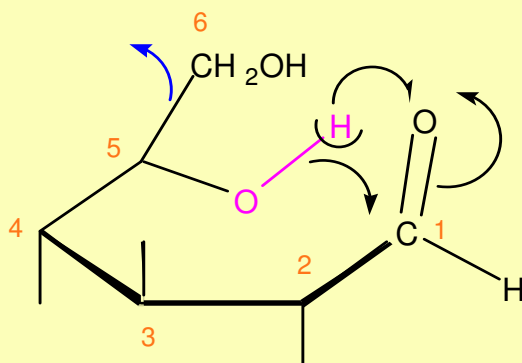
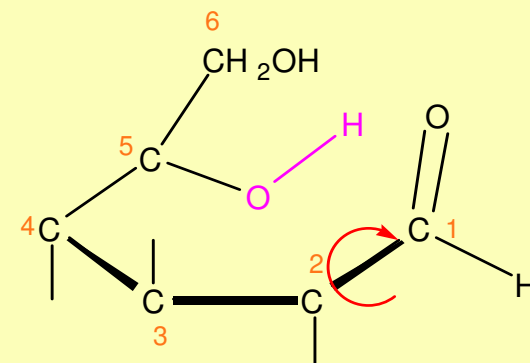
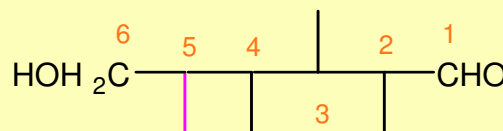
	Acide Periodique	Méthanal (ald. Formique) (mol / mol _{glucose})	Acide méthanoïque (formique)
Linéaire	4	1	3
Expérimental	3	0	2

Cyclisation des aldoses

D-Glucose



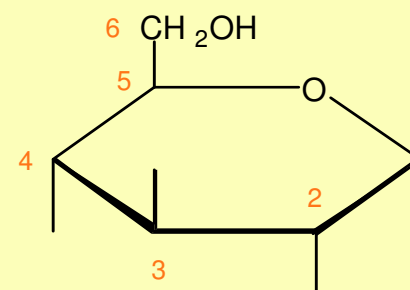
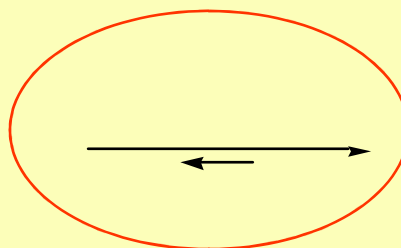
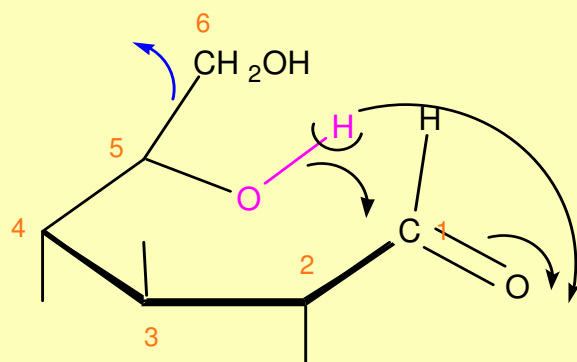
pivotement 90 °



isomère β

β -D-glucopyranose

projections de HAWORTH

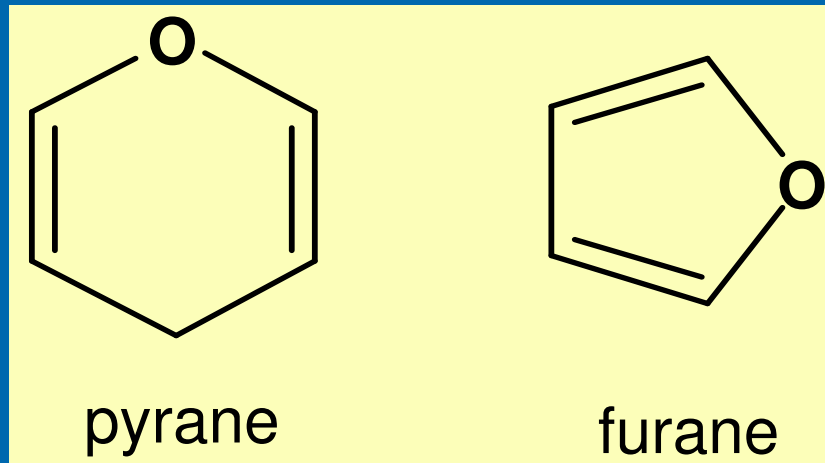


α -D-glucopyranose

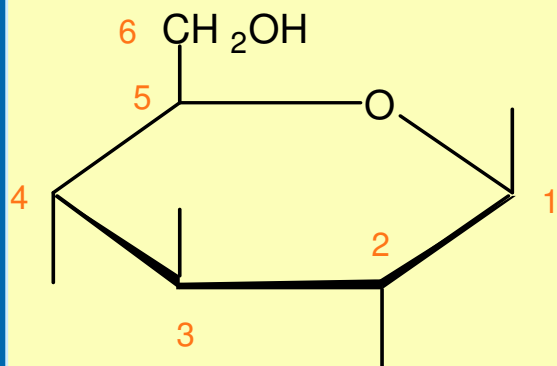
isomère α

Cyclisation des aldoses (2)

Les glucides se cyclisent en forme pyranique (référence au pyrane), ou en forme furanique (référence au furane)

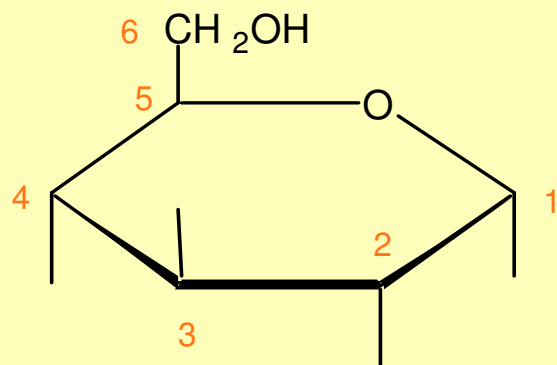


Cyclisation des aldoses (3)



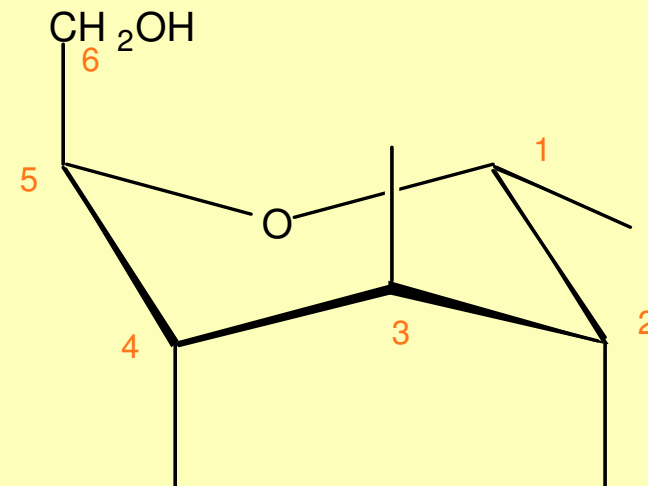
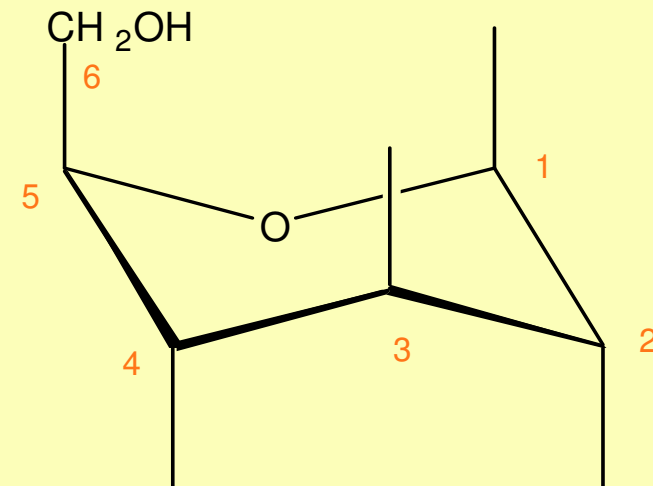
isomère β

β -D-glucopyranose



α -D-glucopyranose

isomère α



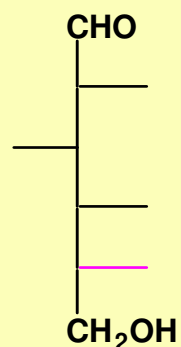
Cyclisation des aldoses (4)

Cyclisation des aldoses

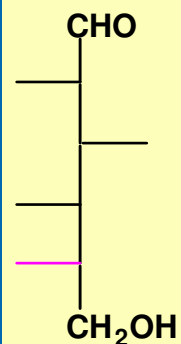
- La fonction aldéhydrique réagit avec l'alcool secondaire le plus éloigné du carbonyle (soit celui qui sélectionne l'appartenance à la série « D » ou « L »). En conséquence, tous les glucides « D » auront la même configuration une fois cyclisés

Cyclisation des aldoses (5)

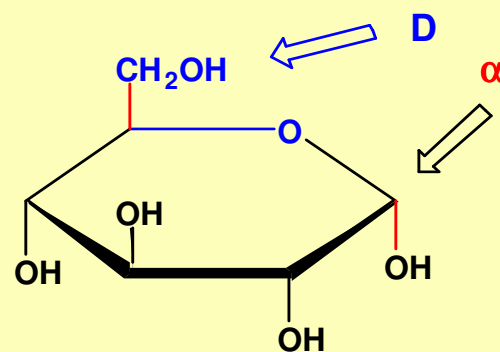
D-glucose



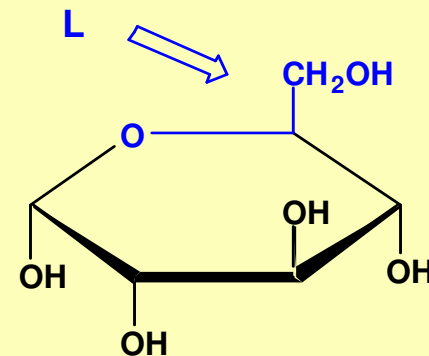
L-glucose



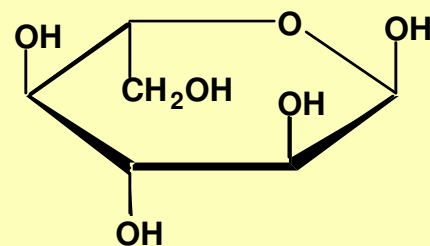
α -D-glucopyranose



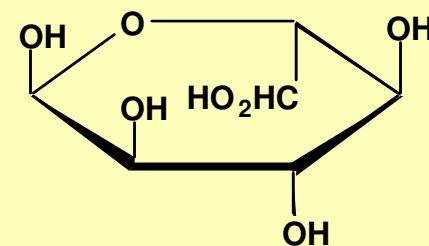
α -L-glucopyranose



α -L-glucopyranose



α -D-glucopyranose



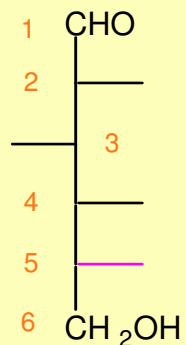
Cyclisation des aldoses (6)

Cyclisation des aldoses

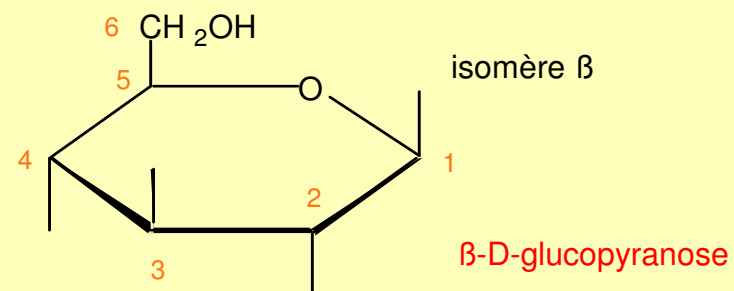
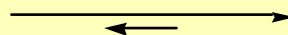
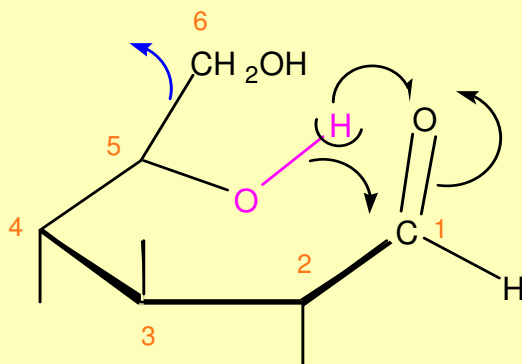
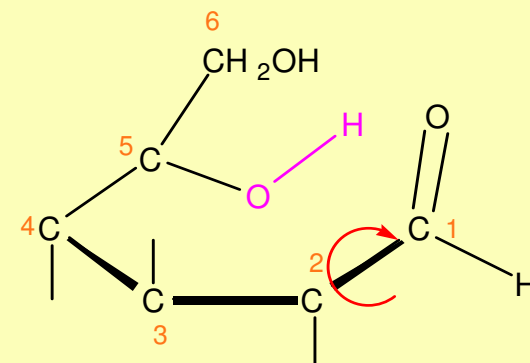
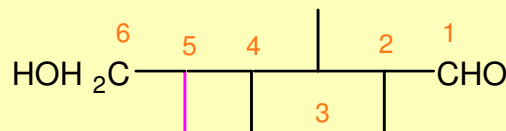
- La fonction aldéhydrique réagit avec l'alcool secondaire le plus éloigné du carbonyle (soit celui qui sélectionne l'appartenance à la série « D » ou « L »). En conséquence, tous les glucides « D » auront la même configuration une fois cyclisés
- On obtient deux nouveaux stéréoisomères, α et β , dont les pourcentages relatifs sont fonction des encombrements stériques (pour le glucose, 62 % β et 38 % α)
- L'équilibre est fortement déplacé vers la formation des formes cycliques, ce qui entraîne la disparition du caractère oxydo-réducteur de l'aldéhyde

Cyclisation des aldoses (7)

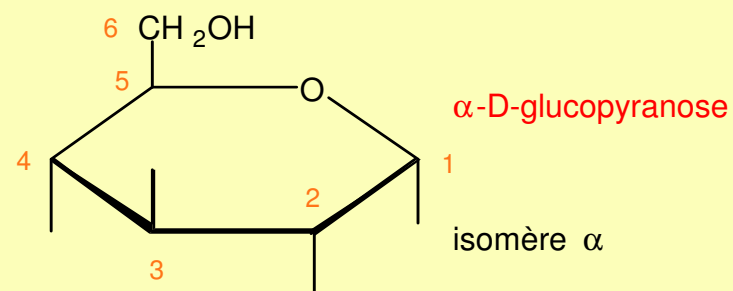
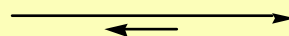
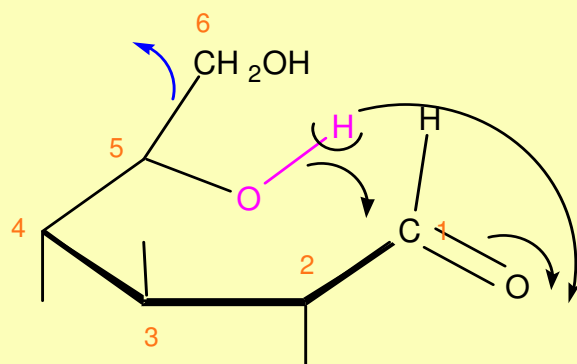
D-Glucose



pivotement 90 °



projections de HAWORTH



Cyclisation des aldoses (8)

Les anomères α et β ont des pouvoirs rotatoires spécifiques différents

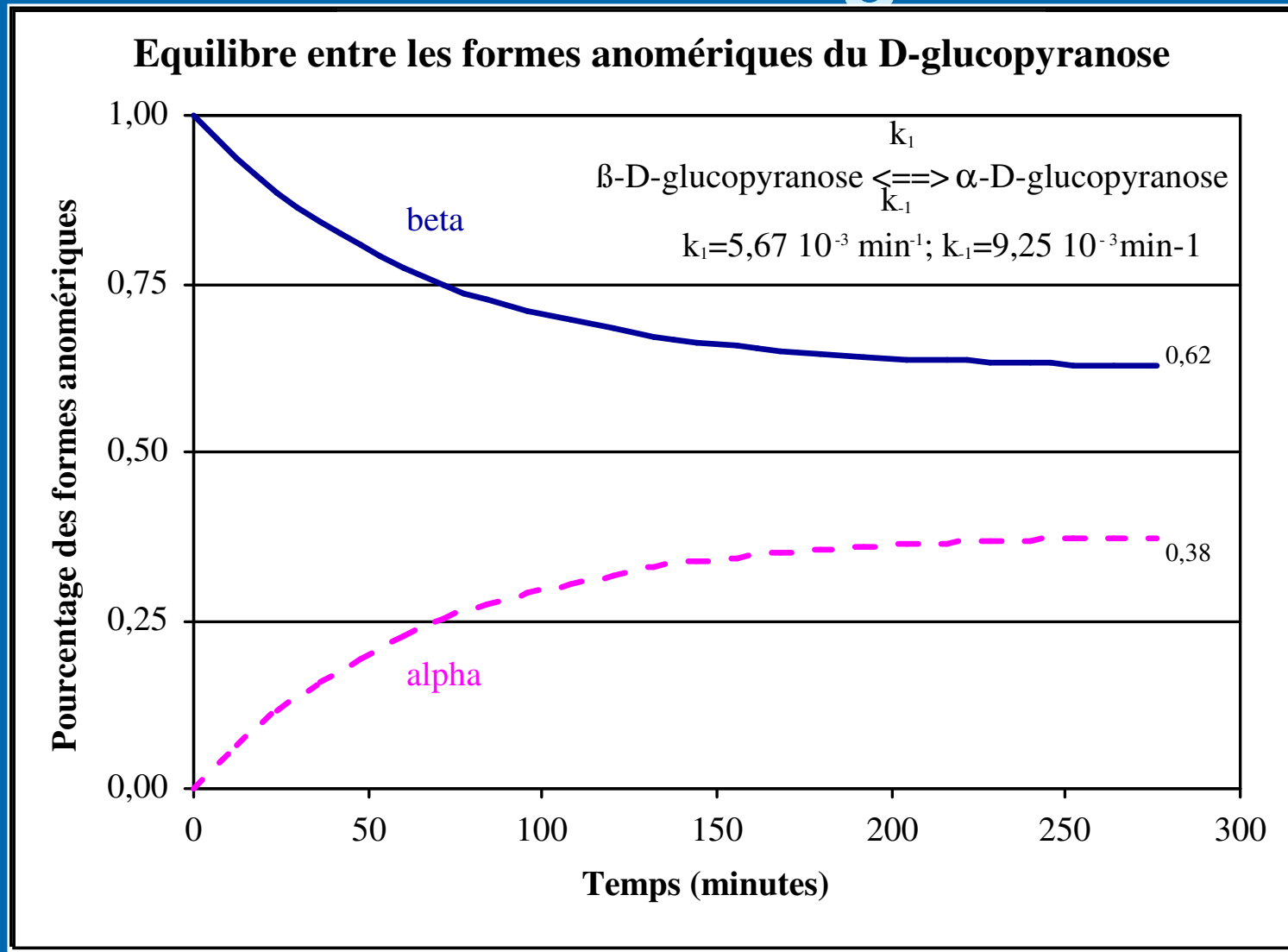
D-glucose : α : $112,2^\circ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$,
 β : $18,7^\circ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$.

à l'équilibre :

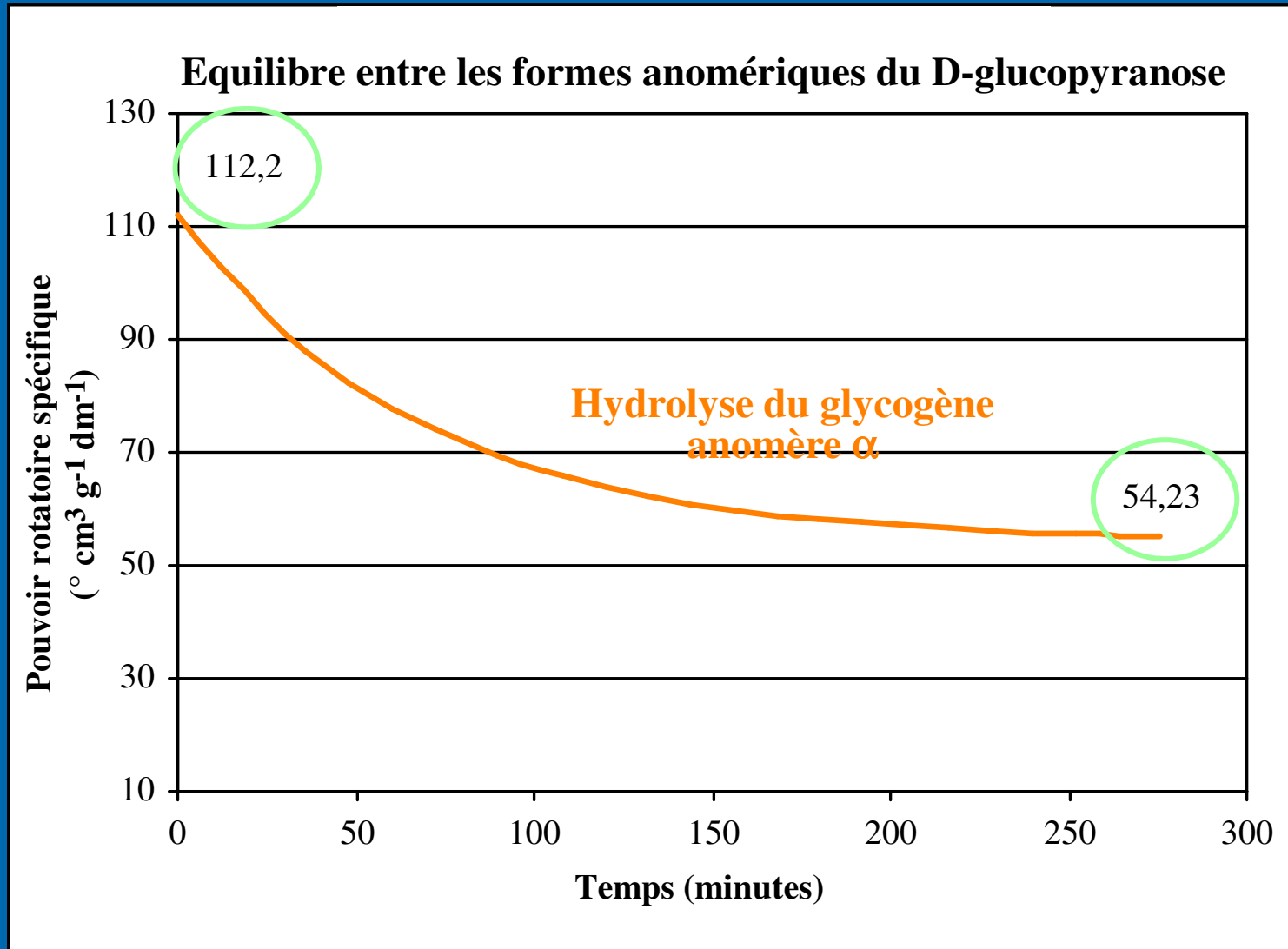
$$112,2 \times 0,38 + 18,7 \times 0,62 = 54,23^\circ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$$

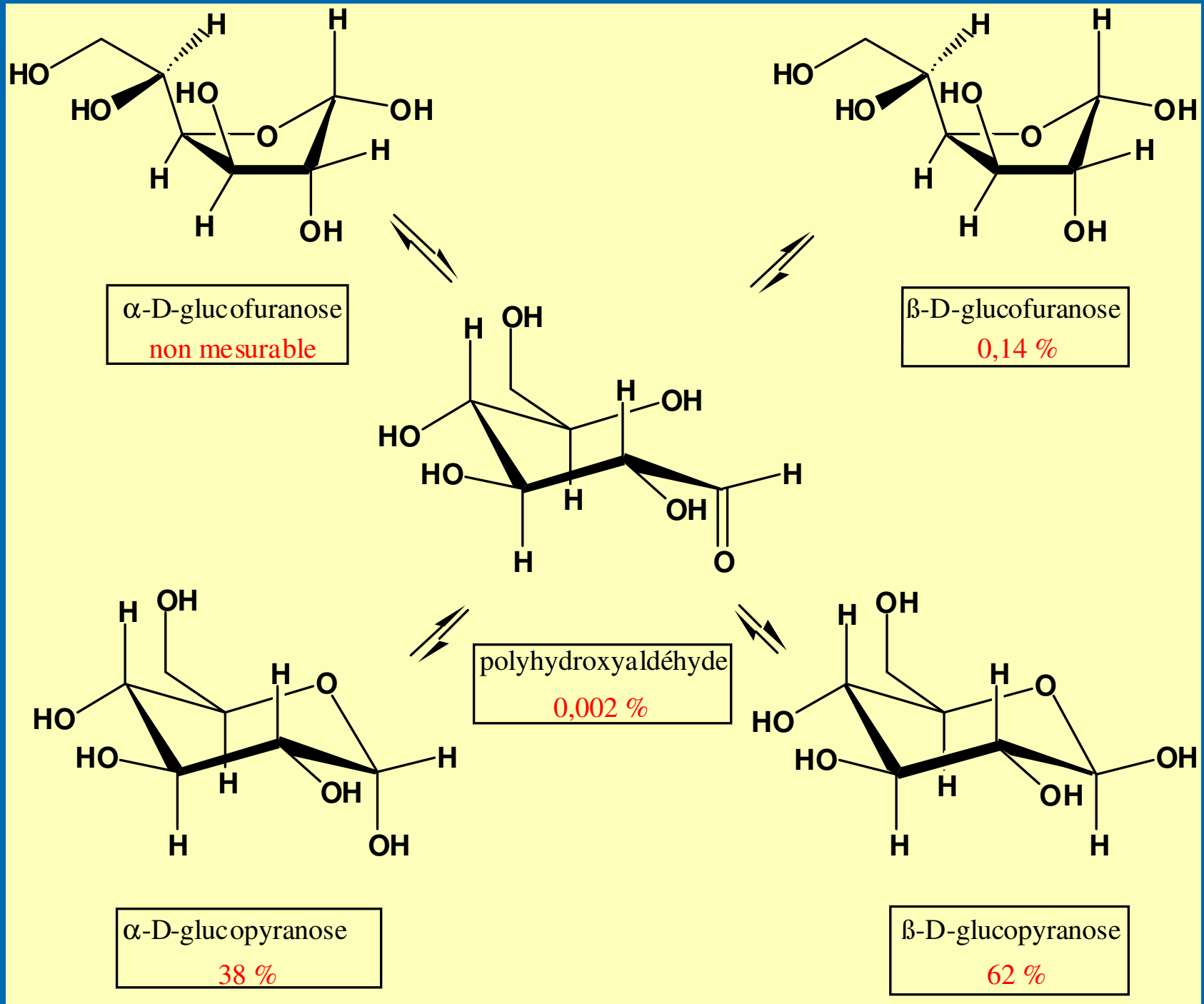
commerciallement, le D-glucose se vend sous le nom de **dextrose**

Mutarotation des glucides



Mutarotation des glucides





Répartition de quelques aldohexoses en leurs différents formes (%)

Aldoses Aldéhyde	Pyranose		Furanose		Linéaire
	α	β	α	β	
Glucose	38	62	-	0,14	0,002
Arabinose	60	35,5	2,5	2	0,03
Xylose	36,5	63	<1	-	0,02
Galactose	30	64	2,5	3,5	0,02

Oses simples : oses neutres

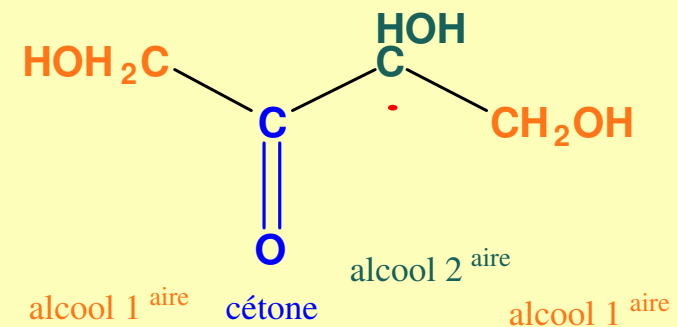
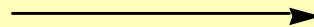
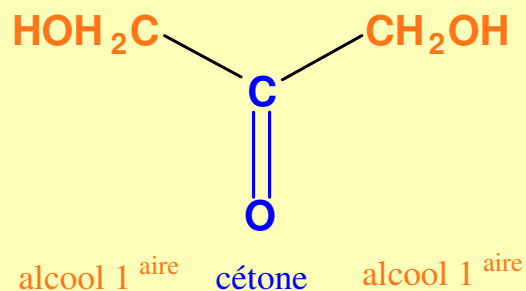


	aldéhyde aldose	cétone cétose
n = 3	aldotriose	cétotriose
4	aldotétrose	cétotétrose
5	aldopentose	cétopentose
6	<i>aldohexose</i>	<i>cétohexose</i>
7	aldoheptose	cétoheptose
8	aldooctose	cétooctose
9	aldononose	cétononose

Oses neutres : **cétoses**

La plus simple : 2,3dihydroxypropanone

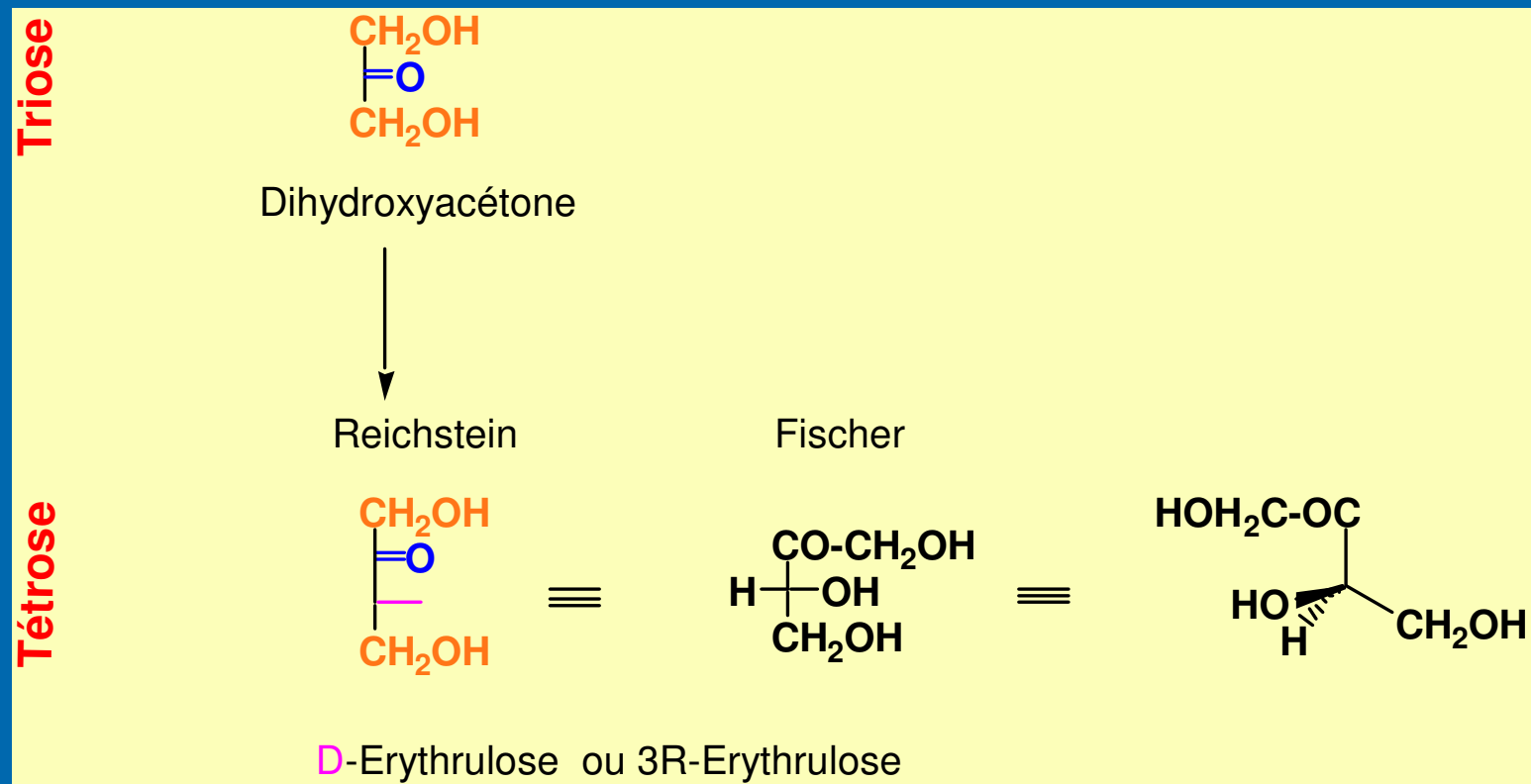
2,3 dihydroxypropanone = dihydroxyacétone



D et L érythrulose

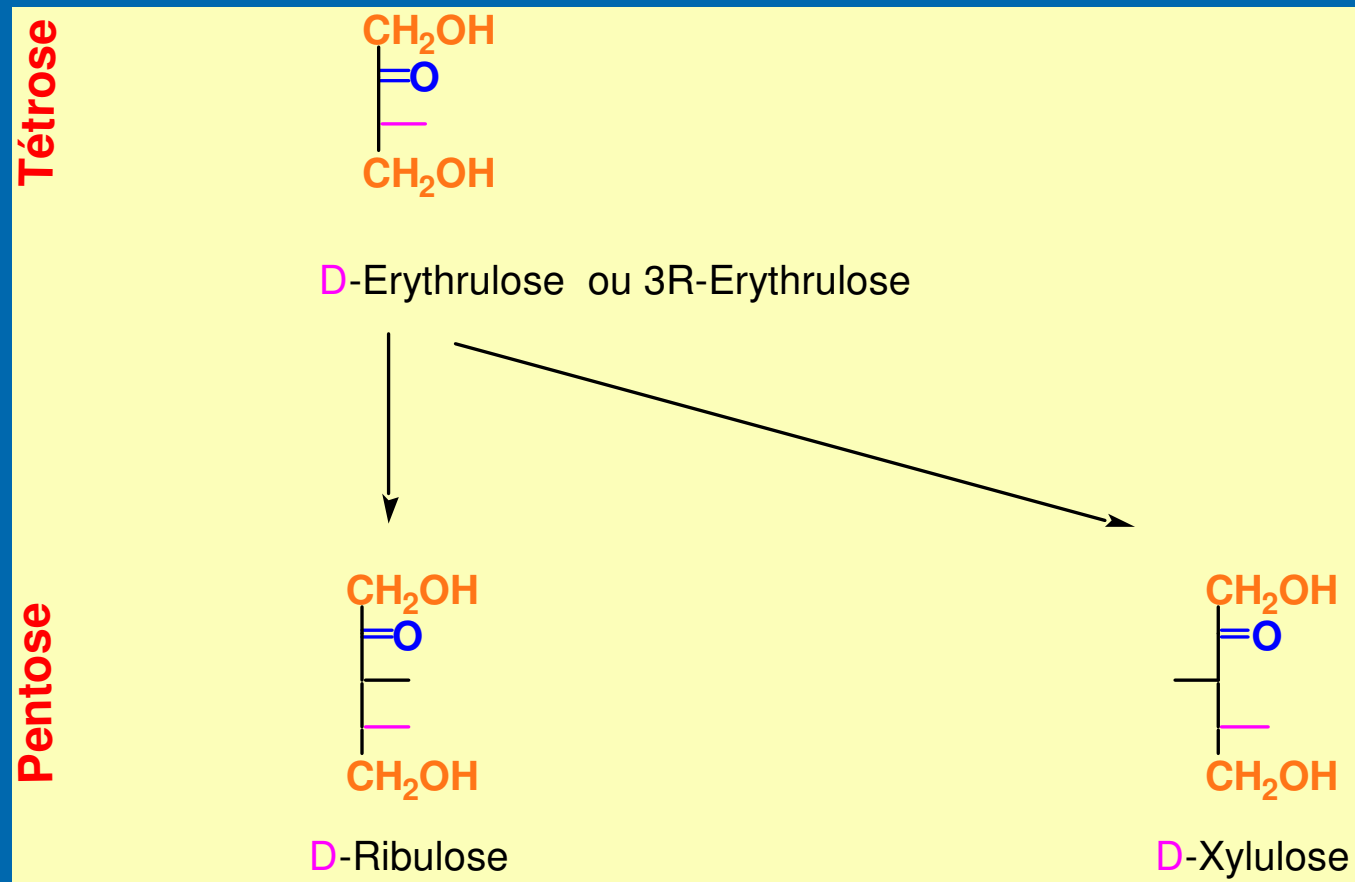
Oses neutres : **cétoses**

Filiation des D-cétoses



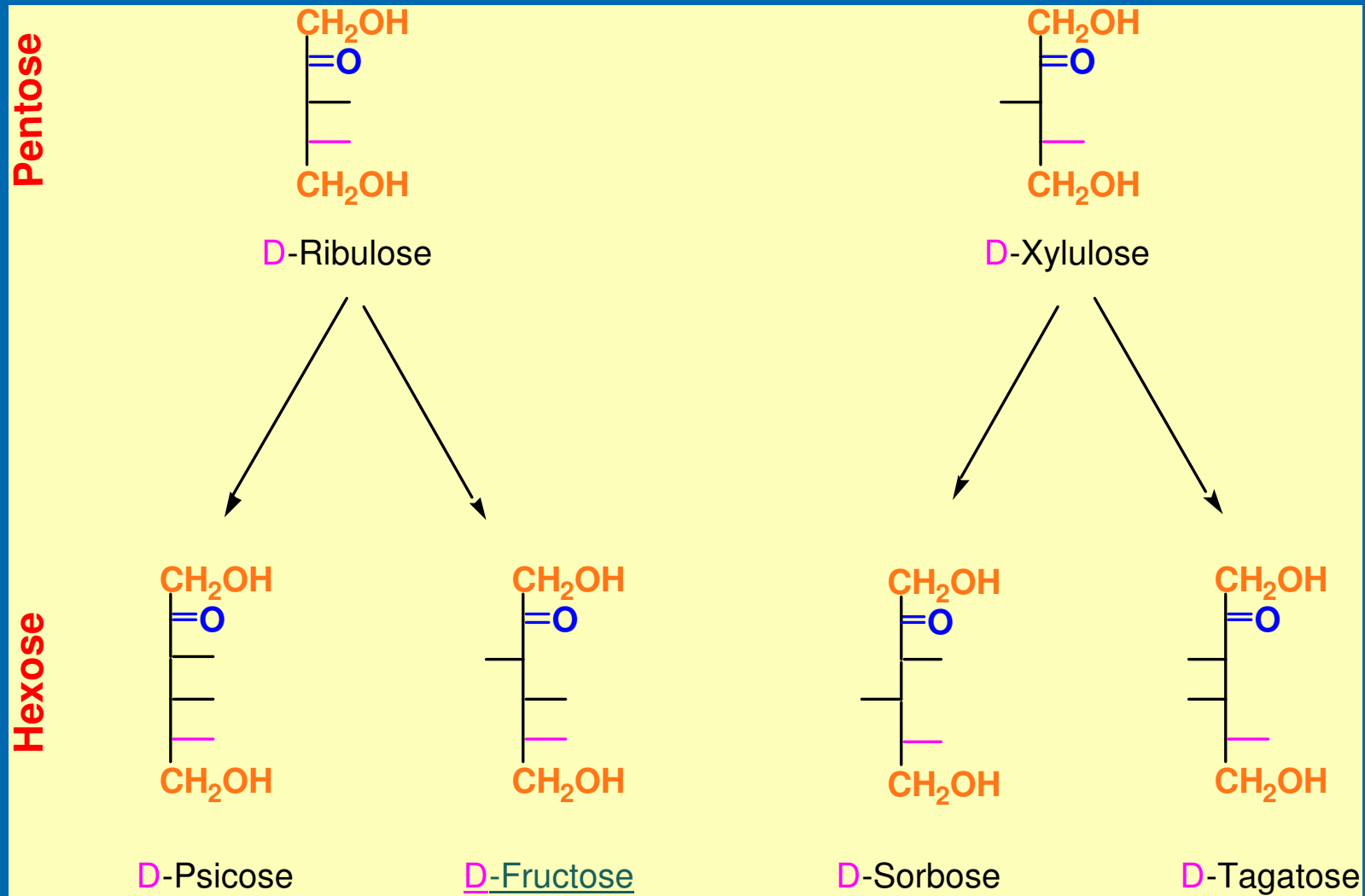
Oses neutres : **cétoses**

Filiation des D-cétoses



Oses neutres : **cétoses**

Filiation des D-cétoses

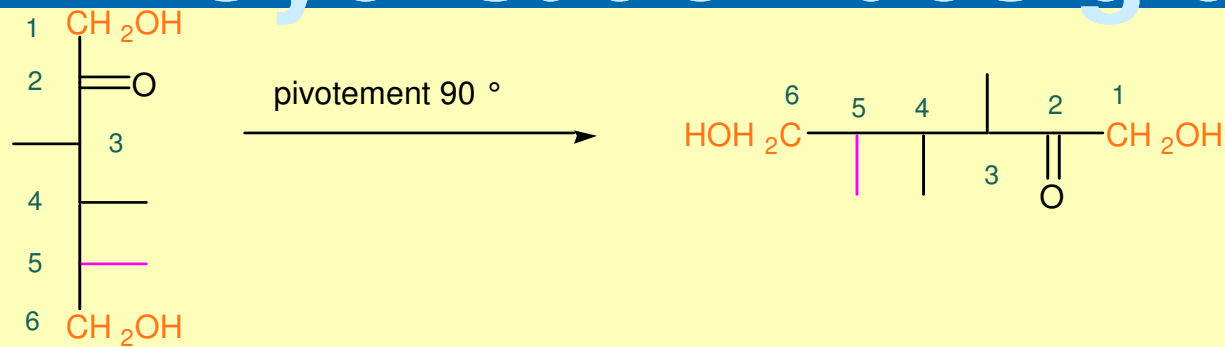


Oses neutres : **cétoses**

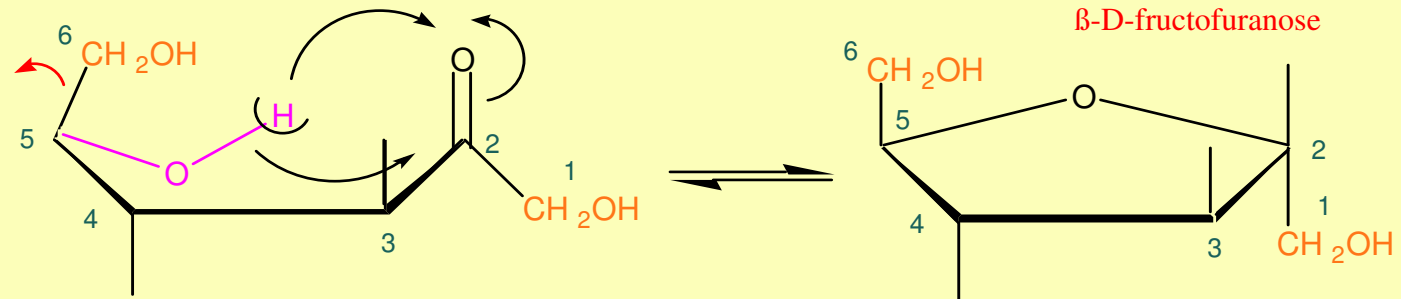
Stéréoisomérisie des D-cétoses

- Il y a donc 8 stéréoisomères pour les cétohexoses (4 de la série D et 4 de la série L), si on ne tient pas compte de la cyclisation
- Le D-fructose possède donc 1 énantiomère (le L-fructose) et 7 diastéréoisomères
- On parlera d'oses épimères pour caractériser deux oses se différenciant par la configuration absolue d'un seul carbone asymétrique
- Les cétooses peuvent être lévogyres ou dextrogyres. Si une cétoose « D » est dextrogyre, son énantiomère « L » est lévogyre.

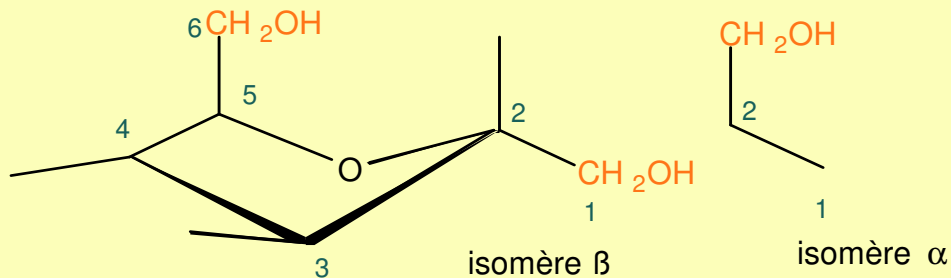
Cyclisation des glucides



D-Fructose



HAWORTH



D-fructofuranose

Oses neutres : **cétoses**

Cyclisation des cétooses

- La fonction cétonique réagit avec l'alcool secondaire le plus éloigné du carbonyle (soit celui qui sélectionne l'appartenance à la série « D » ou « L »). En conséquence, tous les glucides « D » auront la même configuration une fois cyclisés
- On obtient deux nouveaux stéréoisomères, α et β , dont les pourcentages relatifs sont fonction des encombrements stériques (pour le fructose, 99,.. % β et 0,.. % α)
- L'équilibre est fortement déplacé vers la formation des formes cycliques, ce qui entraîne la disparition du caractère oxydo-réducteur de la cétone

Oses neutres : **cétoses**

Cyclisation des cétooses (2)

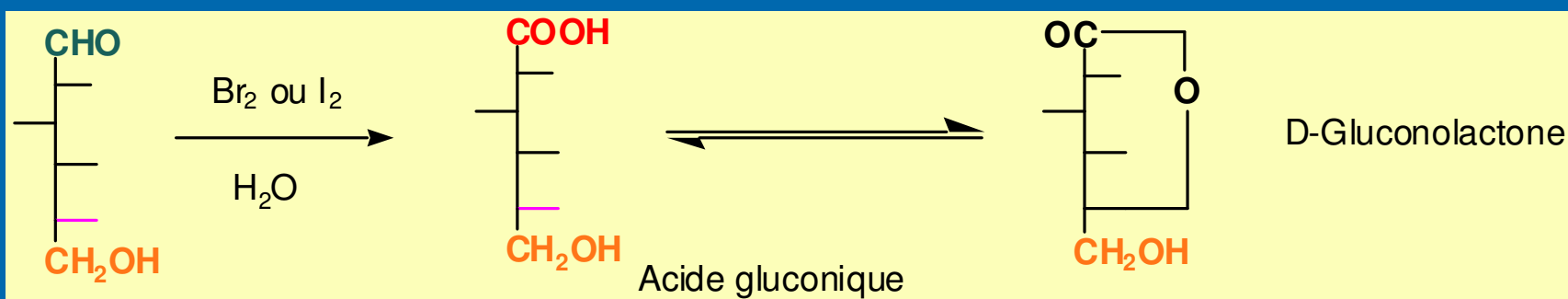
- Les cétooses se cyclisent essentiellement en forme furanique (référence au furane)
- Le nouveau carbone asymétrique est appelé carbone anomérique

Oses neutres : réactions chimiques

Réactions des aldéhydes et cétones (mais en partie et plus difficilement puisque la cyclisation entraîne la disparition de la fonction), et celles des alcools primaires et secondaires

A) Oxydation (pouvoir réducteur)

- Mise en évidence par utilisation de solutions alcalines de métaux (liqueur de Fehling)
- Action de l'eau de brome ou de l'eau iodée (oxydation douce)



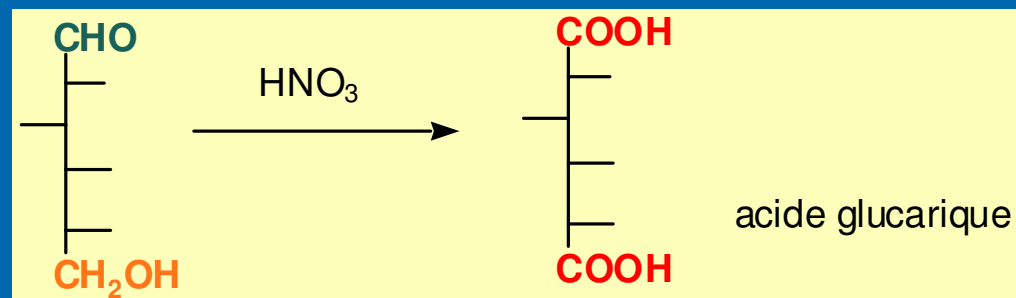
Oses neutres : réactions chimiques

(2)

Réactions des aldéhydes et cétones (mais en partie et plus difficilement puisque la cyclisation entraîne la disparition de la fonction), et celles des alcools primaires et secondaires

A) Oxydation (pouvoir réducteur)

- Mise en évidence par utilisation de solutions alcalines de métaux (liqueur de Fehling)
- Action de l'eau de brome ou de l'eau iodée (oxydation douce)
- Action de l'acide nitrique (oxydation forte)



Oses neutres : réactions chimiques

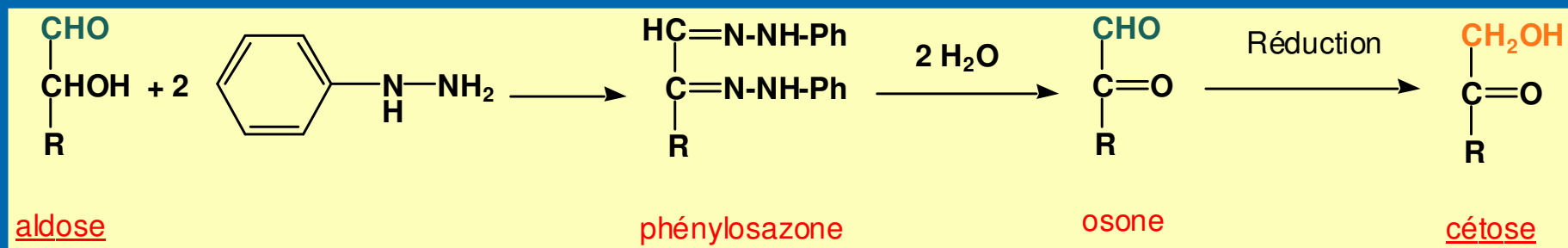
(3)

B) Réduction (pouvoir réducteur)

- Les hydrures donnent des alcools primaires avec les aldéhydes et des alcools secondaires avec les cétones

C) Action de la phénylhydrazine

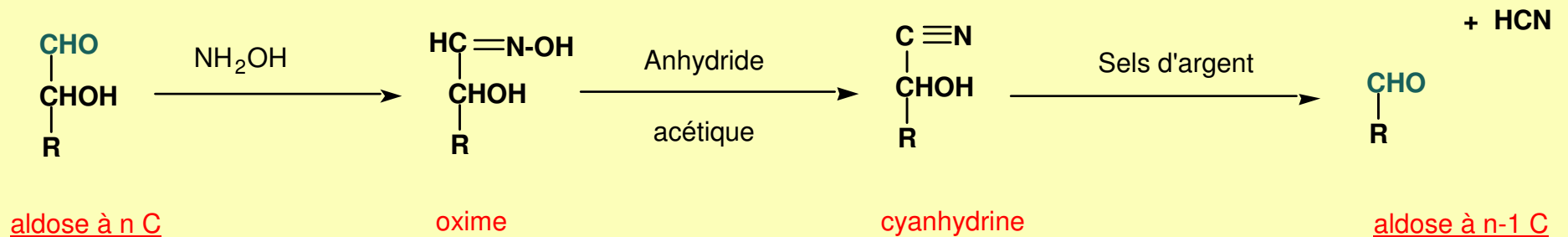
- Fait intervenir la fonction aldéhyde et la fonction alcool secondaire adjacente



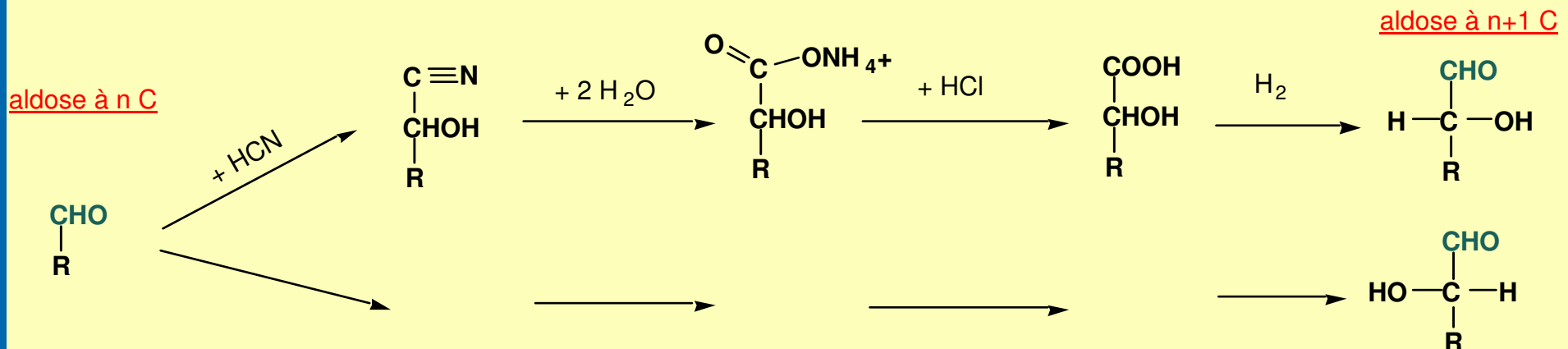
Oses neutres : réactions chimiques

(4)

d) Raccourcissement des chaines : dégradation de Wöhl



e) Allongement des chaines : réaction de Kiliani-Fischer

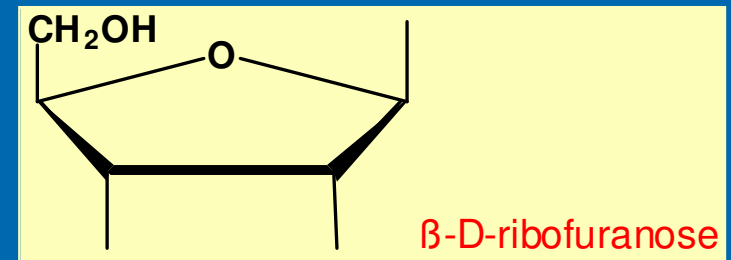
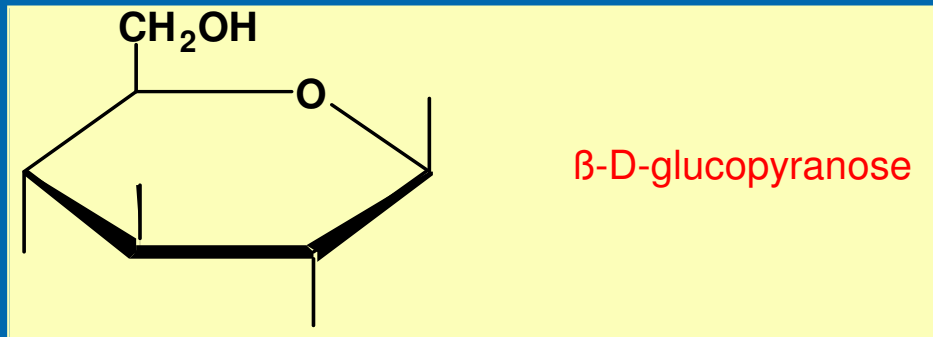


Glucides : classification

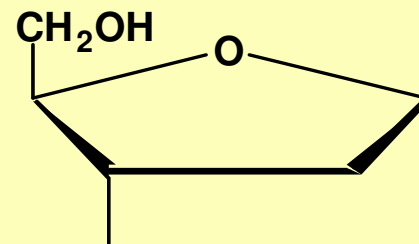
Oses (non hydrolysables)

- Oses neutres (ex. glucose)
- Désoses
- Osamines
- Acides uroniques
- Acide sialiques

Oses neutres, désoses



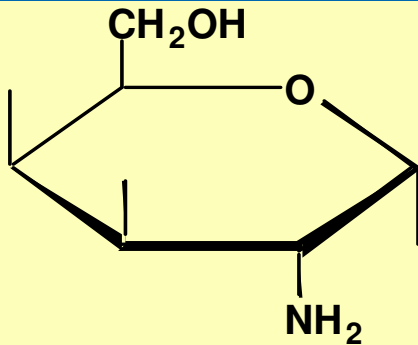
DESOSSES



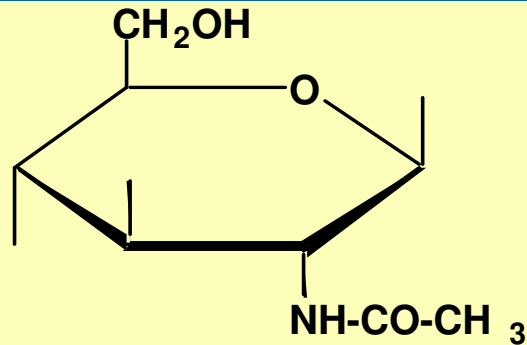
2-désoxy- β -D-ribofuranose

--> ADN

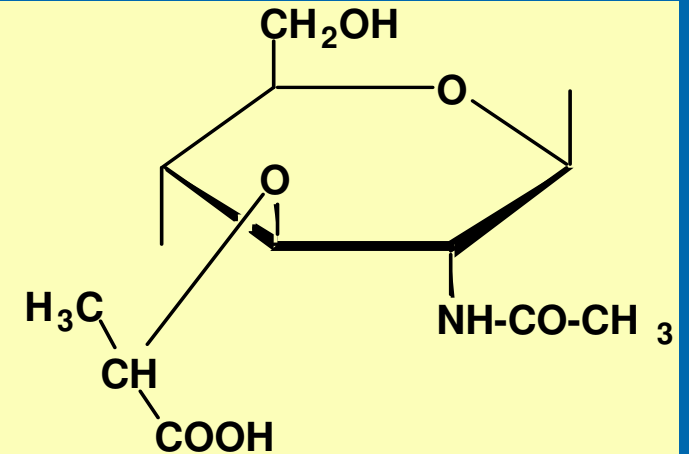
Oses neutres, osamines



D-galactosamine



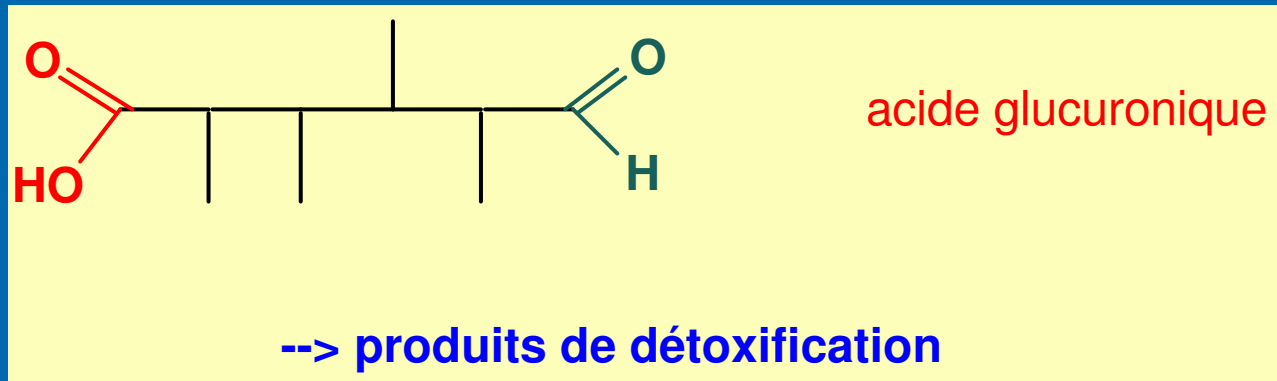
N-acétyl-β-D-glucosamine



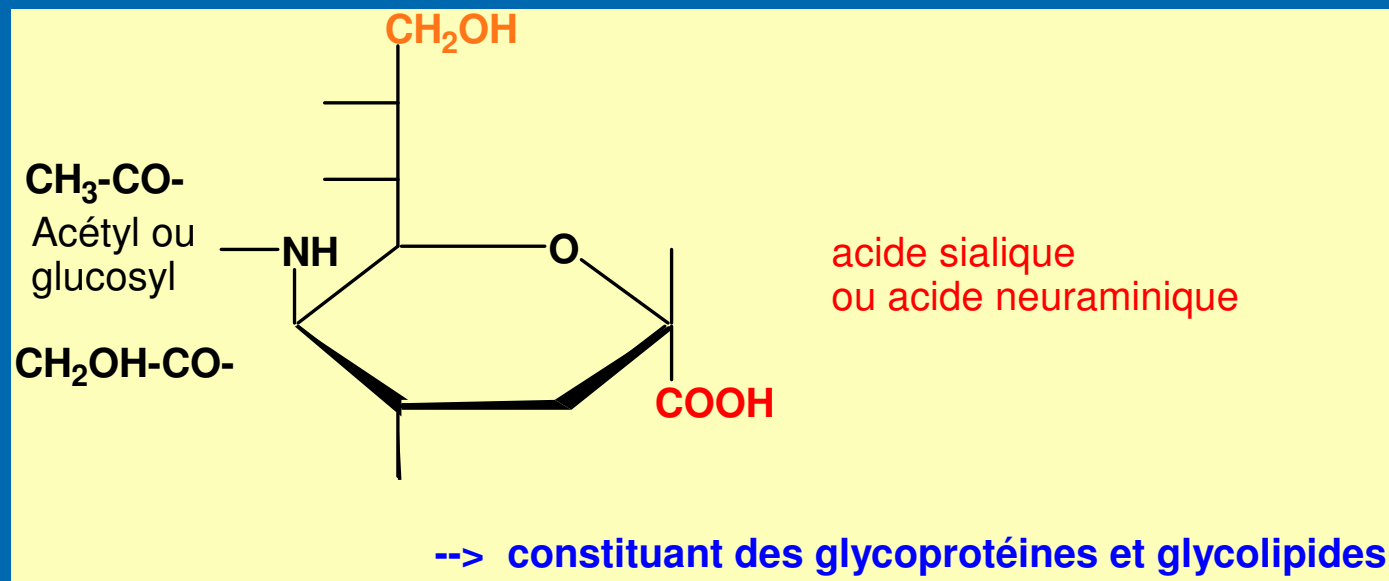
Acide N-acétyl-D-muramique
lactyl-N-acétyl-D-glucosamine

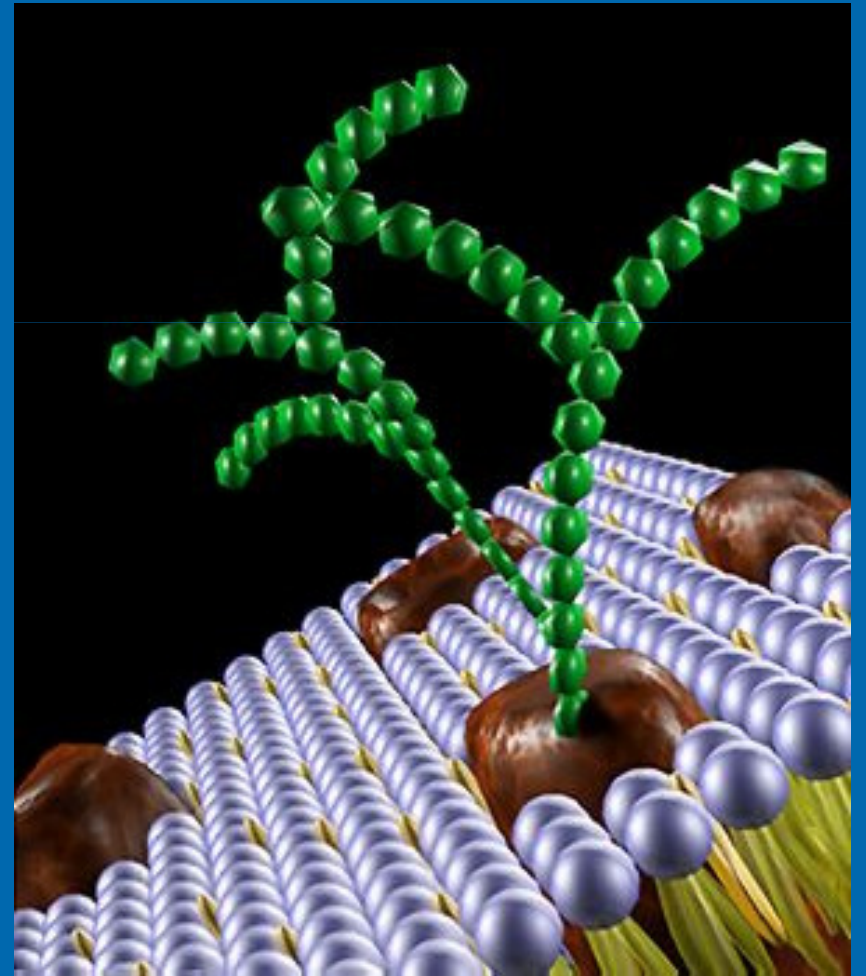
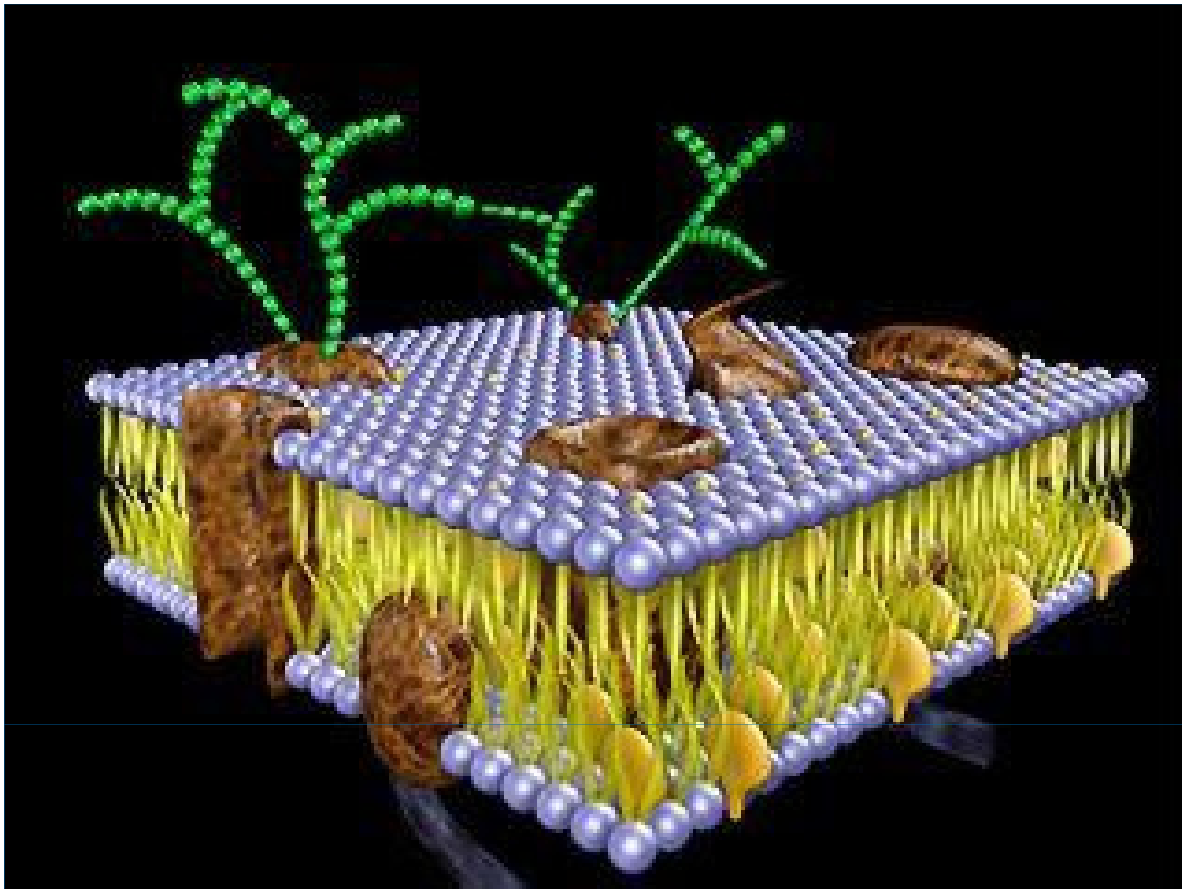
--> (poly)hétérosides

Acides uroniques



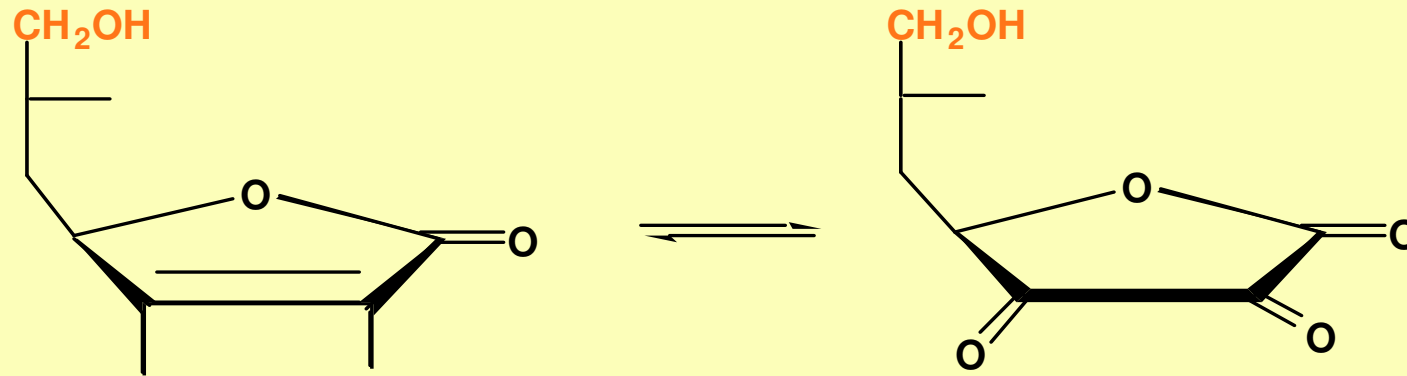
Acides sialiques



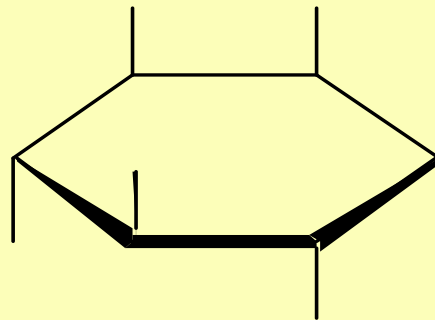


Composés dérivés des oses

Acide L-ascorbique (vitamine C)



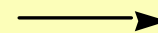
Polyacools (polyols)



myo-inositol

ou

D-glucose



D-glucitol (sorbitol)

Glucides : classification

Oses (non hydrolysables)

Osides (hydrolysables)

➤ Holosides (dont l'hydrolyse donne exclusivement des oses, unis par des liaisons glycosidiques)

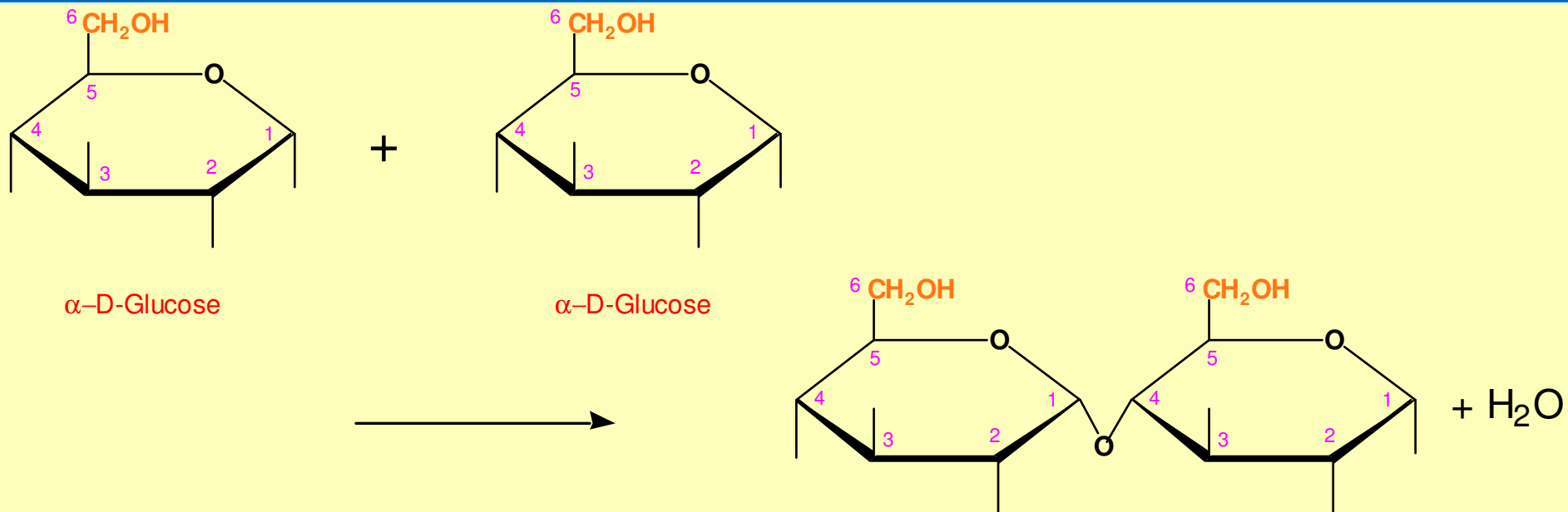
➤ Oligoholosides ou oligosaccharides (2-10 oses, ex. saccharose)

➤ Polyhosides ou polysaccharides (> 10 oses, ex. cellulose)

➤ Hétérosides (dont l'hydrolyse donne des oses et des hétéromolécules, ex. ADN)

Oligoholosides ou oligosaccharides

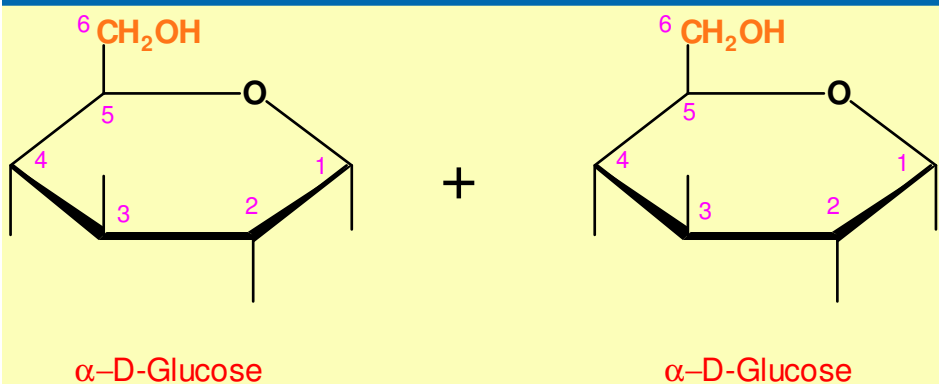
Formés par l'association de plusieurs oses reliés par des **liaisons glycosidiques** (entre le carbone anomérique d'un ose et le groupement hydroxyle d'un autre ose)



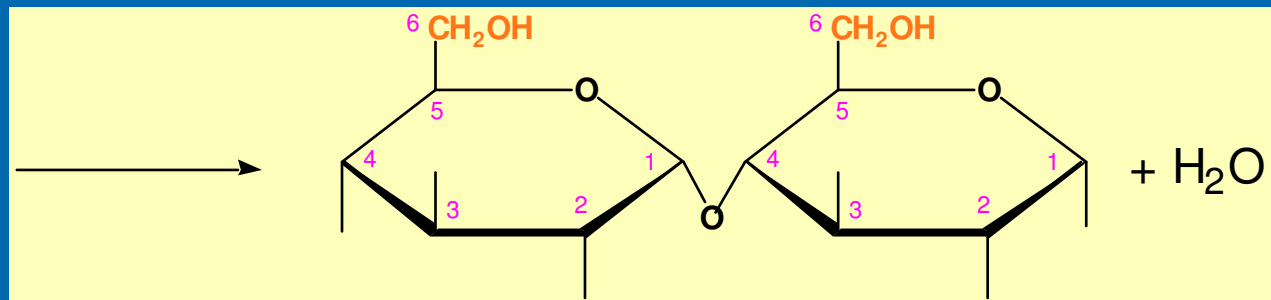
MALTOSE : réducteur (Hydrolyse de l'amidon)

Oligoholosides ou oligosaccharides (2)

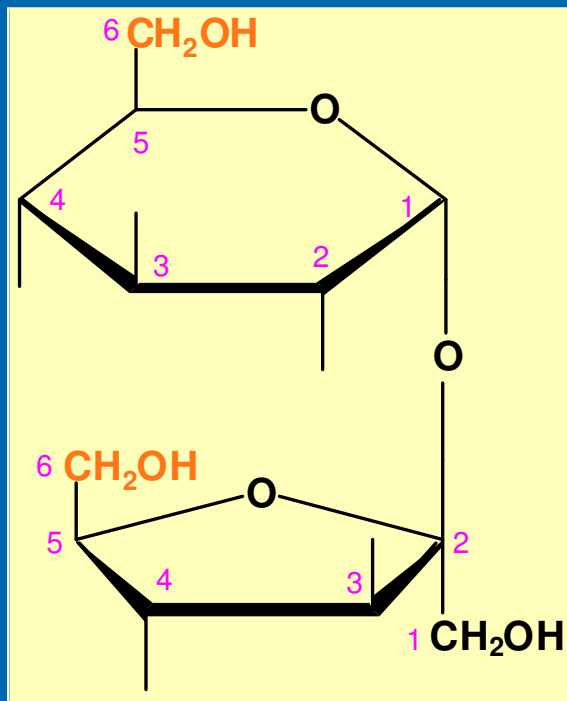
Les résidus osidiques dont le groupement réducteur (aldéhyde ou cétone) est engagé dans la liaison glycosidique prennent le nom des oses correspondants, auxquels on ajoute le suffixe **yl**. Le résidu osidique **terminal** dont le groupement réducteur est engagé dans la liaisons glycosidique prend le nom de l'ose avec le suffixe **ide**.



α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) α -D-glucopyranose



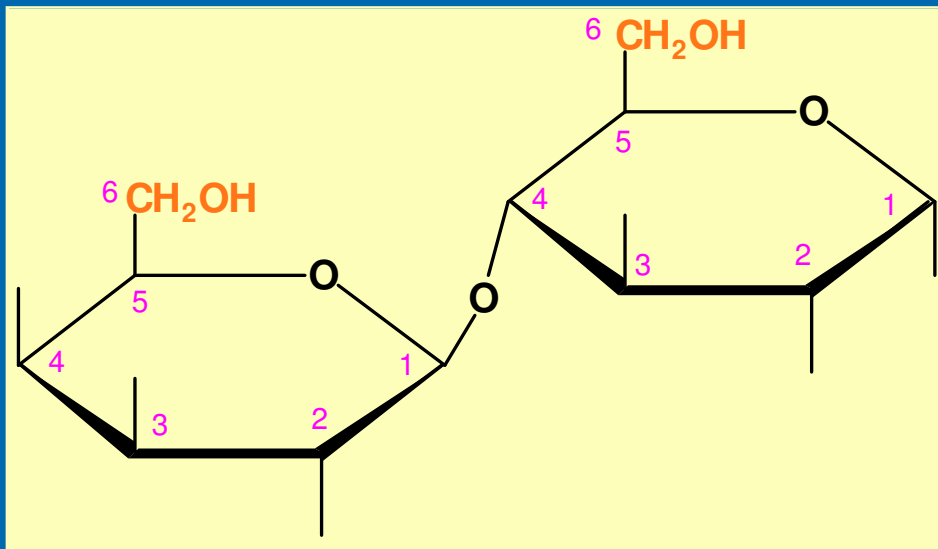
Oligoholosides ou oligosaccharides (3)



α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β -D-fructofuranoside

SACCHAROSE : non réducteur (sucre de table)

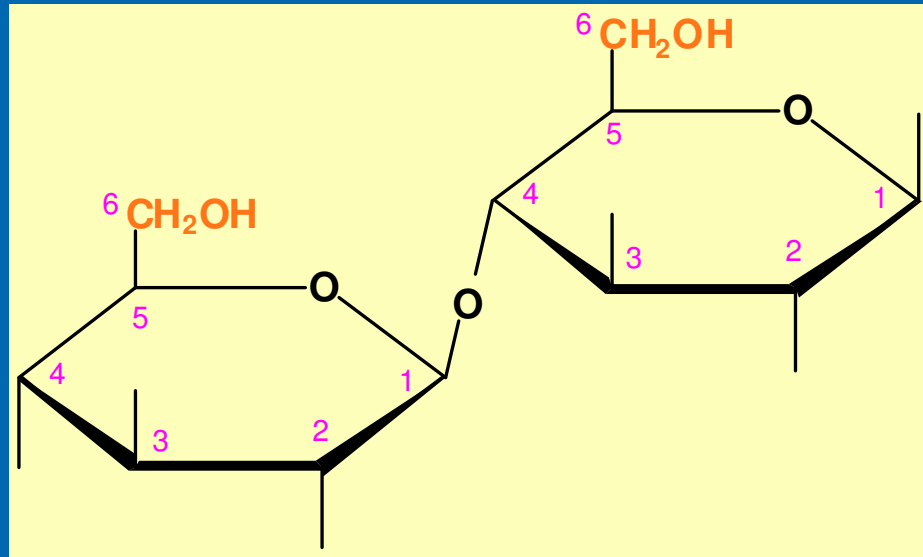
Oligoholosides ou oligosaccharides (4)



β-D-galactopyranosyl (1 → 4) α-D-glucopyranose

LACTOSE : réducteur (glucide du lait)

Oligoholosides ou oligosaccharides (5)

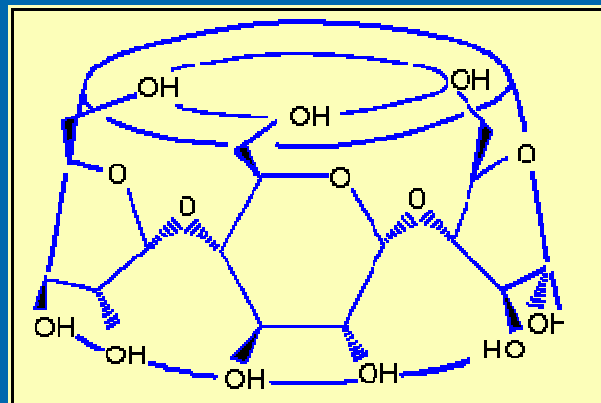
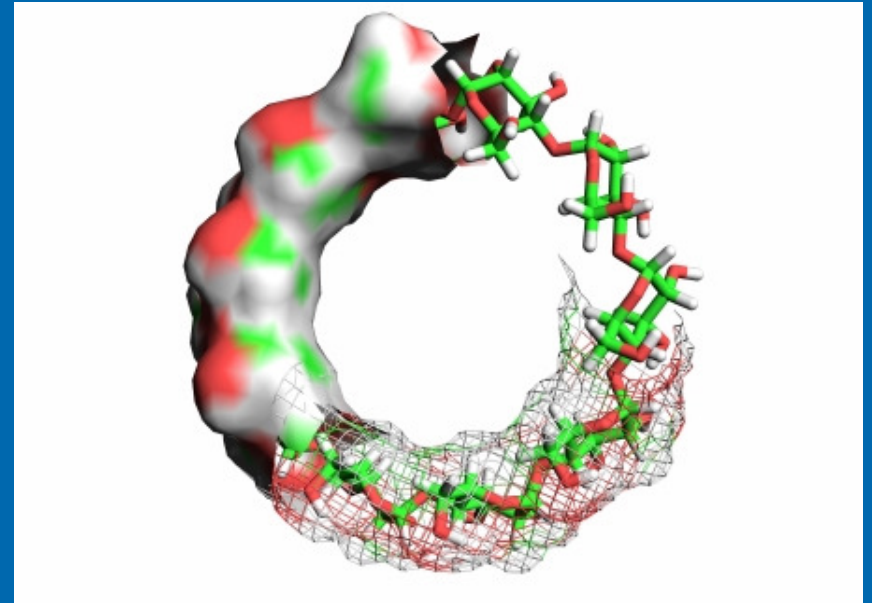
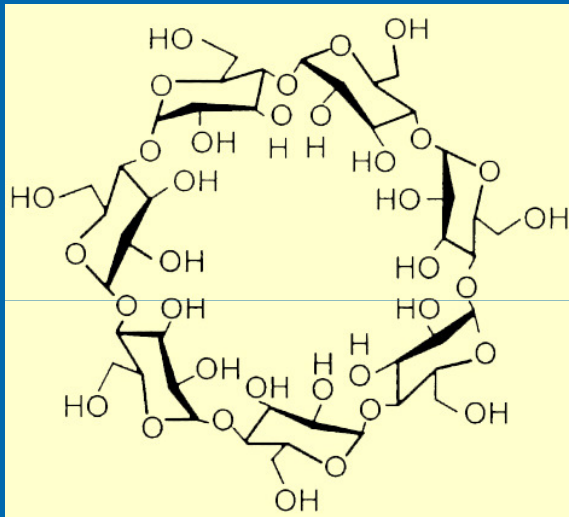


β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) β -D-glucopyranose

CELLOBIOSE : réducteur

Oligoholosides ou oligosaccharides (6)

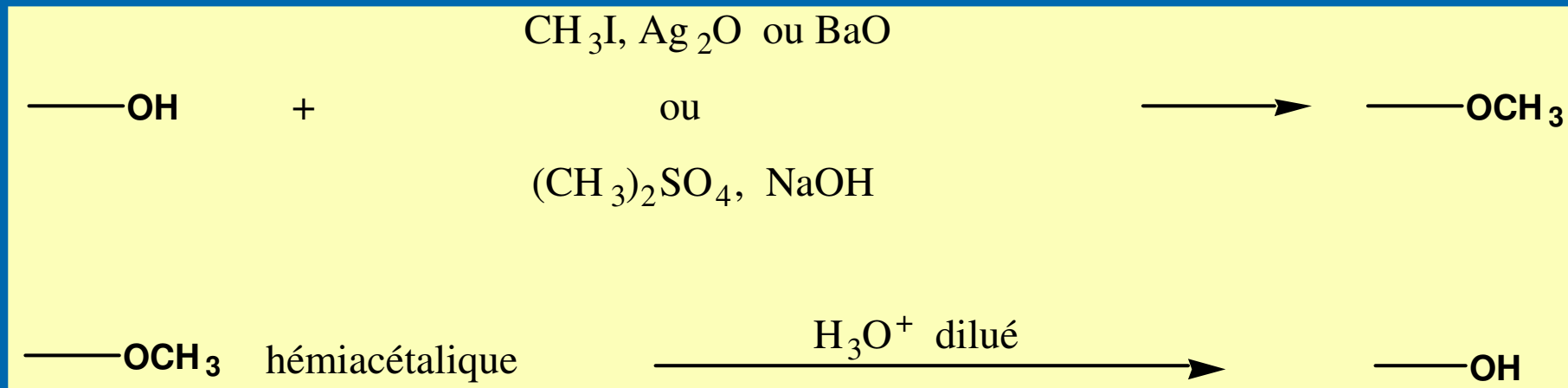
Cyclodextrines



Méthylation des glucides

Réaction de substitution nucléophile des alcools par l'iodure de méthyle ou le sulfate de méthyle (formation d'étheroxydes méthylés)

Utilité : détermination des structures des oligo et polyholosides



Quand tous les hydroxyles sont substitués, on parle de méthylation exhaustive ou de perméthylation

Glucides : classification

Oses (non hydrolysables)

Osides (hydrolysables)

➤ Holosides (dont l'hydrolyse donne exclusivement des oses, unis par des liaisons **glycosidiques**)

➤ Oligoholosides ou oligosaccharides (2-10 oses, ex. saccharose)

➤ Polyhosides ou polysaccharides (> 10 oses, ex. cellulose)

➤ Hétérosides (dont l'hydrolyse donne des oses et des hétéromolécules, ex. ADN)

Polyholosides ou polysaccharides

Macromolécules issues de la polycondensation (polymérisation) d'oses (très souvent le même)

Polymères de réserve

- Le plus d'oses dans le volume le plus petit possible
- Hélice ouverte, liaisons α 1 \rightarrow 4, et α 1 \rightarrow 6
- Glycogène : α -D-glucopyranose fortement ramifié (tous les 10 résidus en moyenne)
- Amidon : 20-30 % amylose (α -D-glucopyranoses, non ramifiés)
+
70-80 % amylopectine (α -D-glucopyranoses, ramifiés tous les 30 résidus en moyenne)

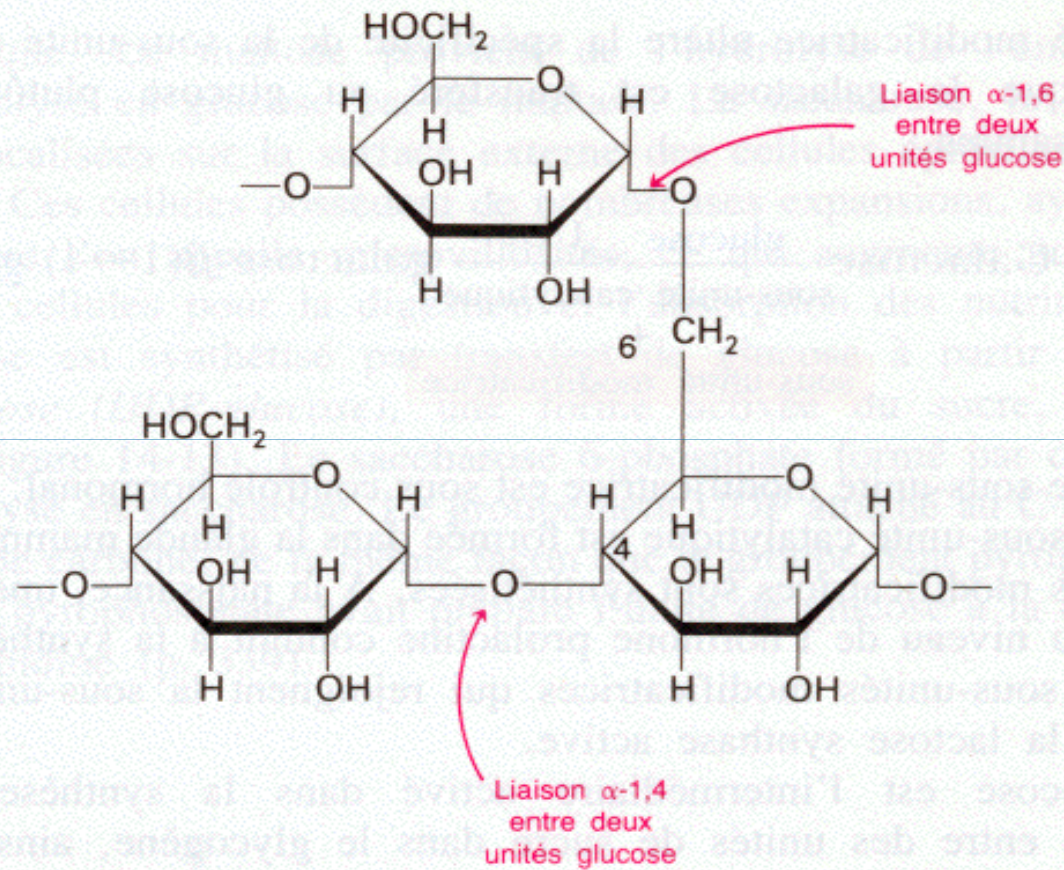


Figure 14-15

Une ramification du glycogène formée par une liaison α -1,6-glycosidique.

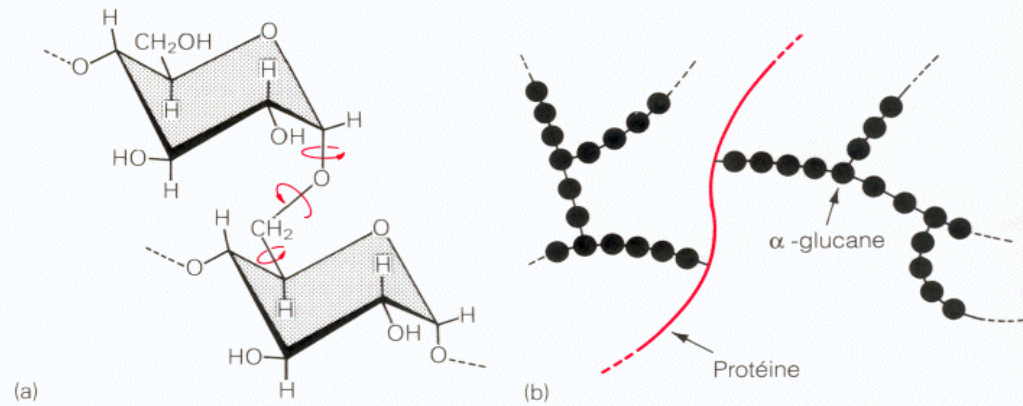
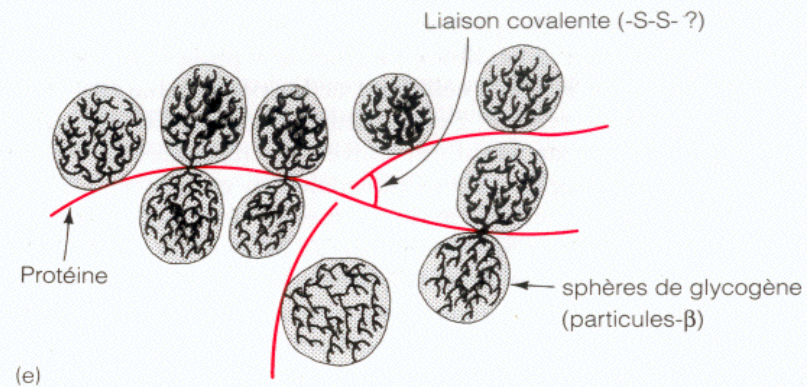
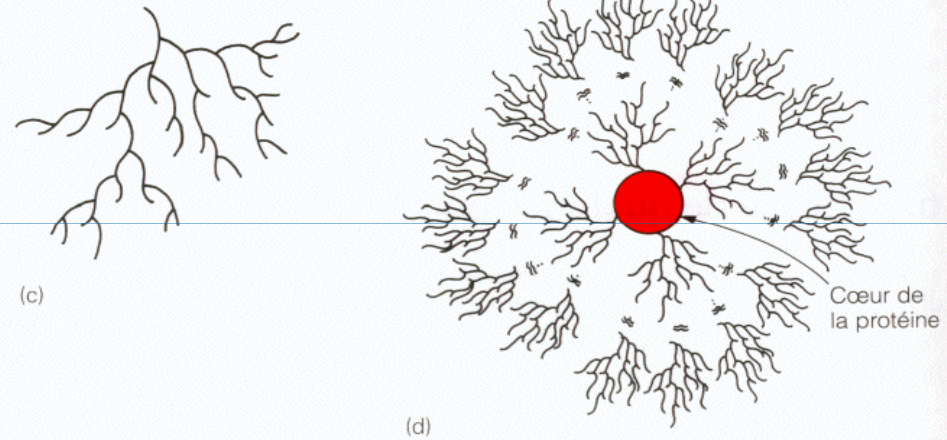
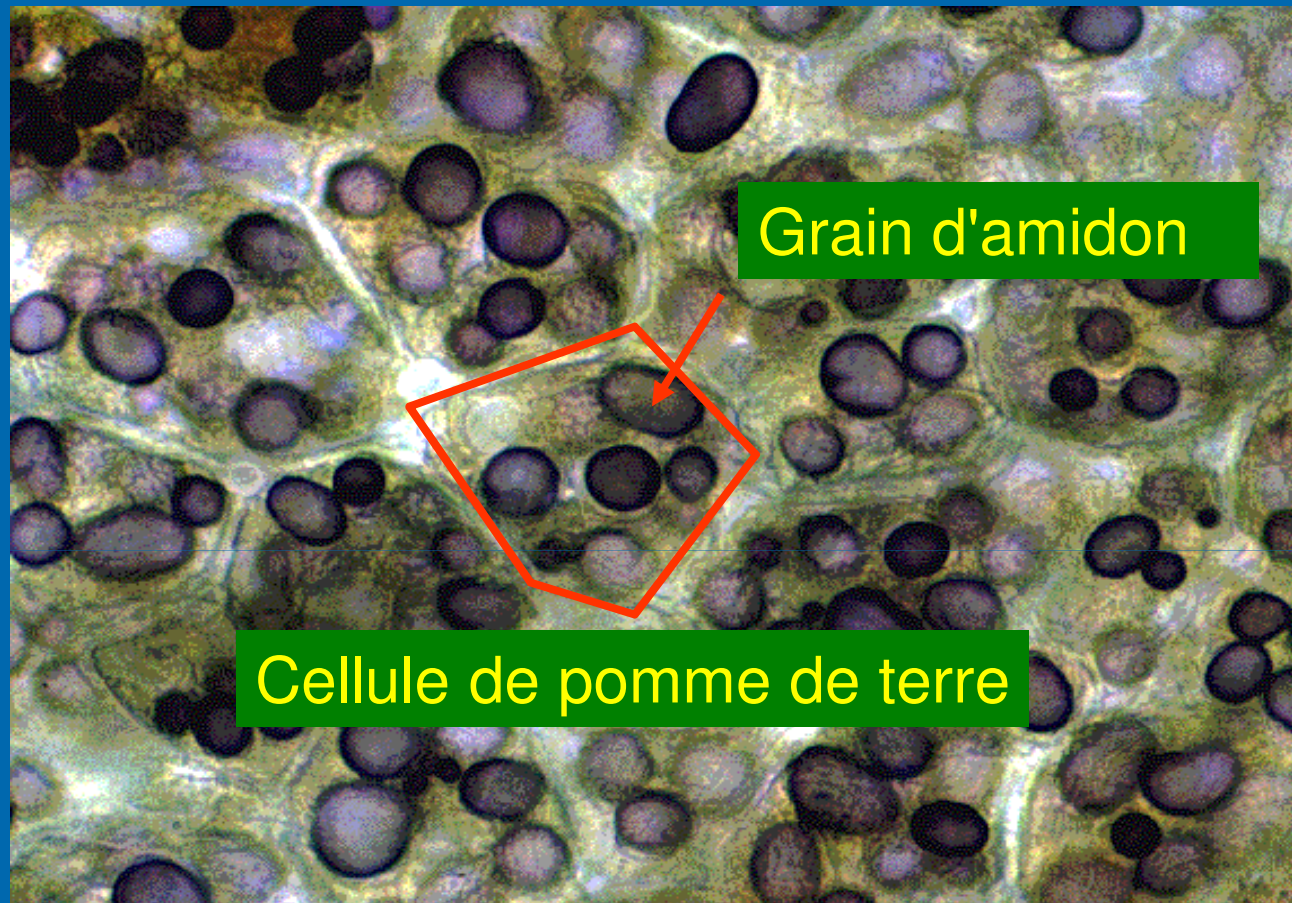


Fig. 6.10. — Aspects de la structure du glycogène à différentes échelles : (a) la liaison glycosidique $\alpha(1-6)$ conférant une flexibilité accrue à la molécule ; (b) structure du glycogène au centre de la molécule, là où les chaînes de glucanes (●●●●●) sont rattachées à la protéine (~) ; (c) branchements répétés des chaînes de glucane tout au long de la molécule ; (d) section transversale d'une particule- β de glycogène ; (e) un modèle possible de l'agencement des molécules de protéine qui relient les sphères de glycogène.





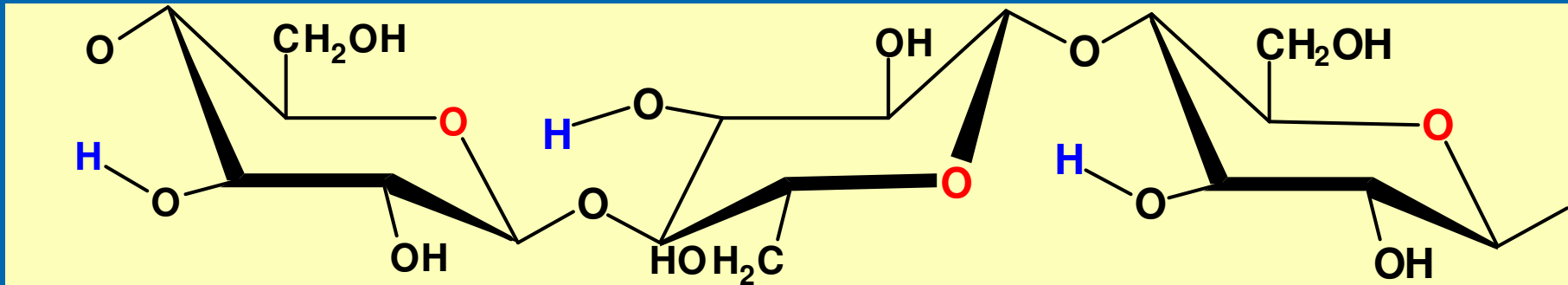
Petits sacs remplis d'amidon dans les cellules d'une pomme de terre. L'amidon a ici été coloré en bleu par de l'iode.

Polyholosides ou polysaccharides

Macromolécules issues de la polycondensation (polymérisation) d'oses (très souvent le même)

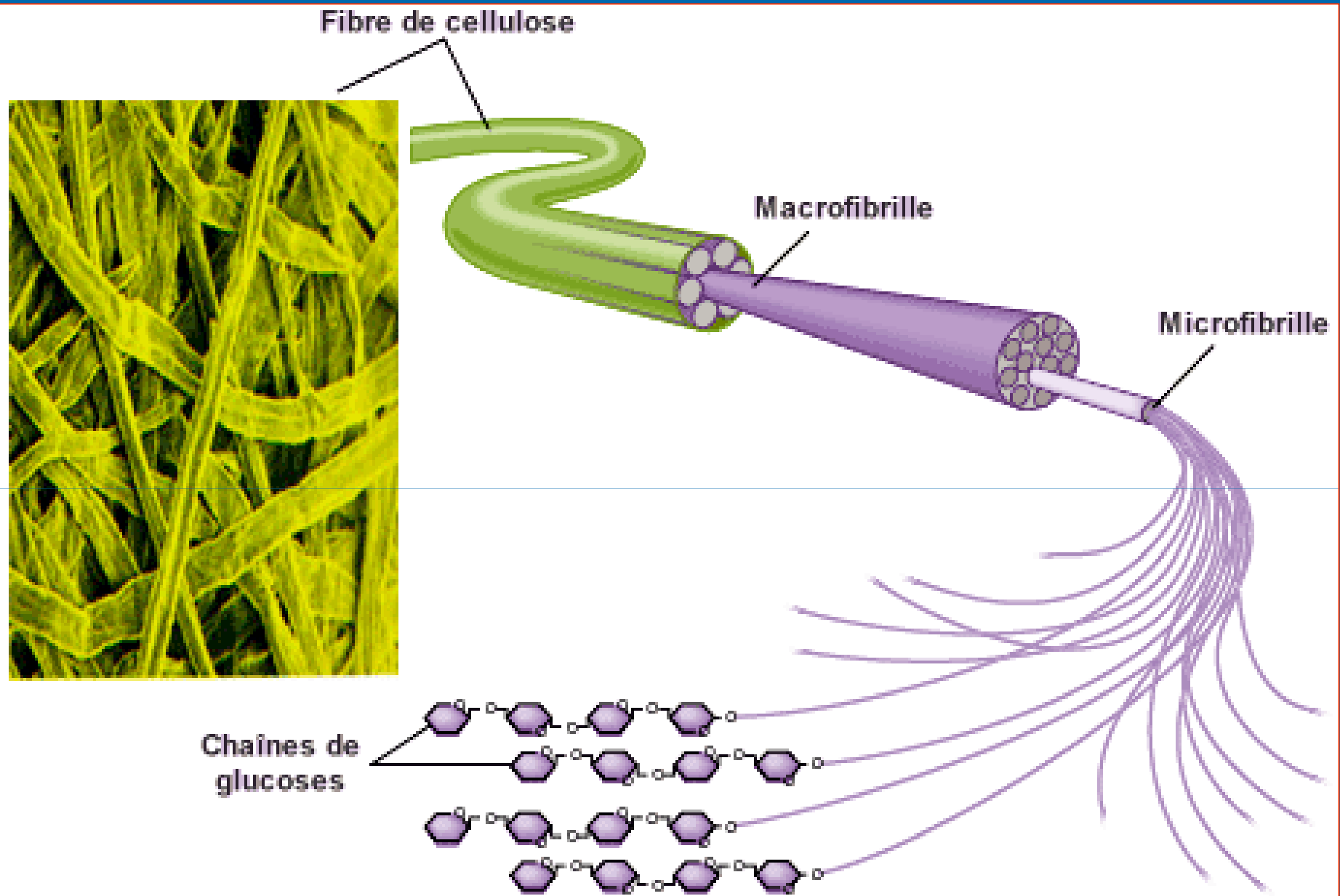
Polymères de soutien

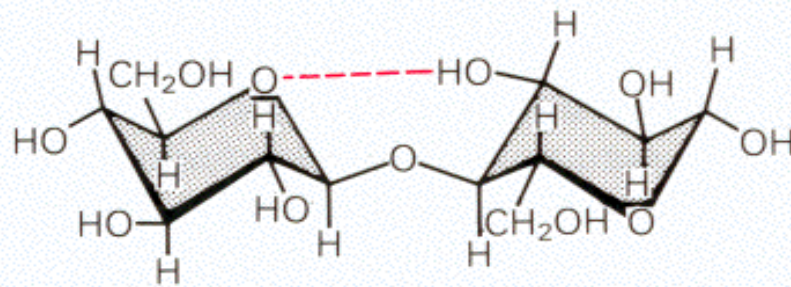
- Structure fibrillaire, à brin linéaire, le plus résistant possible
- Sans ramification, liaisons β 1 \rightarrow 4
- Cellulose : β -D-glucopyranose
- Chitine : N-acétylglucosamine



Cellulose (liaisons β -1,4)

Représentation schématique montrant la conformation de la cellulose. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène entre les unités glucose adjacentes sur le même brin. Dans les fibrilles de cellulose, des liaisons hydrogène s'établissent entre différents brins.

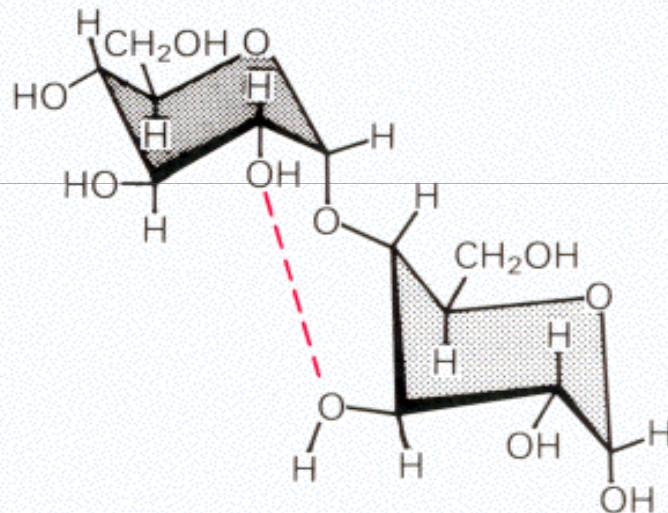




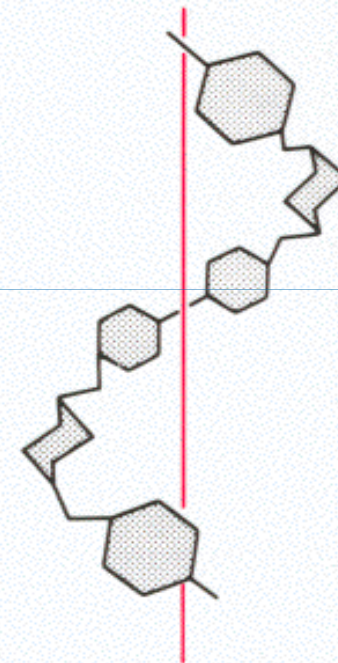
(a) Cellobiose



(c) Cellulose



(b) Maltose



(d) Amylose

Fig. 6.8. — Exemples de liaisons physiques entre résidus voisins (ici des liaisons hydrogène $O \cdots H-O$) contribuant à stabiliser la molécule dans une conformation particulière : (a) la cellobiose $Glc\beta(1-4)Glc$; (b) le maltose $Glc\alpha(1-4)Glc$. La conformation obtenue en prolongeant la molécule à l'identique : (c) fragment de cellulose ; (d) fragment d'amylose, étirée pour en faire mieux voir la conformation. La molécule réelle est plus compacte.

Glucides : classification

Oses (non hydrolysables)

Osides (hydrolysables)

➤ Holosides (dont l'hydrolyse donne exclusivement des oses, unis par des liaisons **glycosidiques**)

➤ Oligoholosides ou oligosaccharides (2-10 oses, ex. saccharose)

➤ Polyhosides ou polysaccharides (> 10 oses, ex. cellulose)

➤ Hétérosides (dont l'hydrolyse donne des oses et des hétéromolécules, ex. ADN)

Hétérosides

Glycolipides et cérébrosides (sphingolipides)

Glycoprotéines

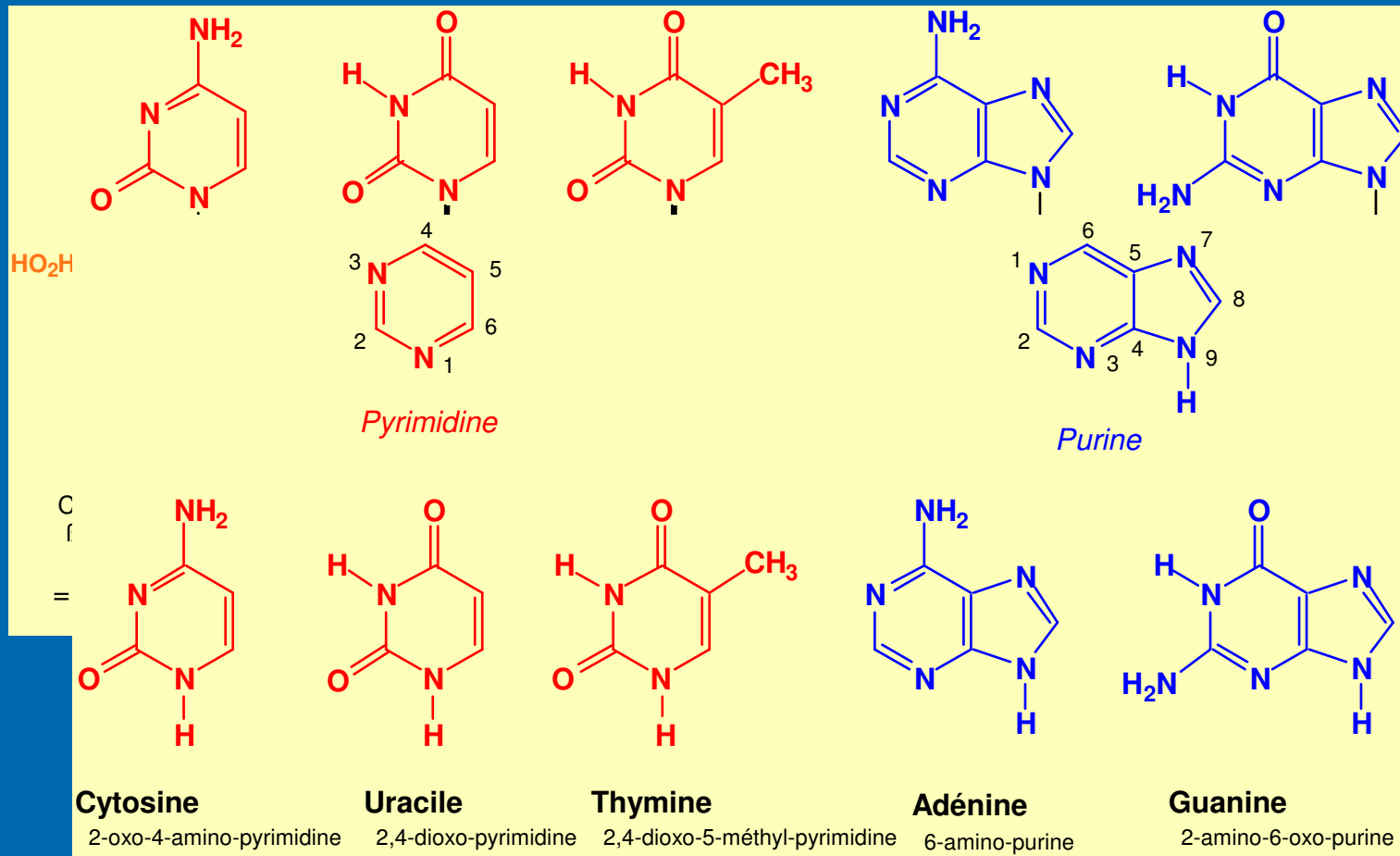
- protéines liées de manière covalente avec des glucides
- glucides : oses, osamines, acides uroniques ou sialiques
- nombreuses hormones
- antigènes spécifiques des membranes cellulaires
- la plupart des protéines du lait, des larmes, du sang, de la salive,... sont glycosylées

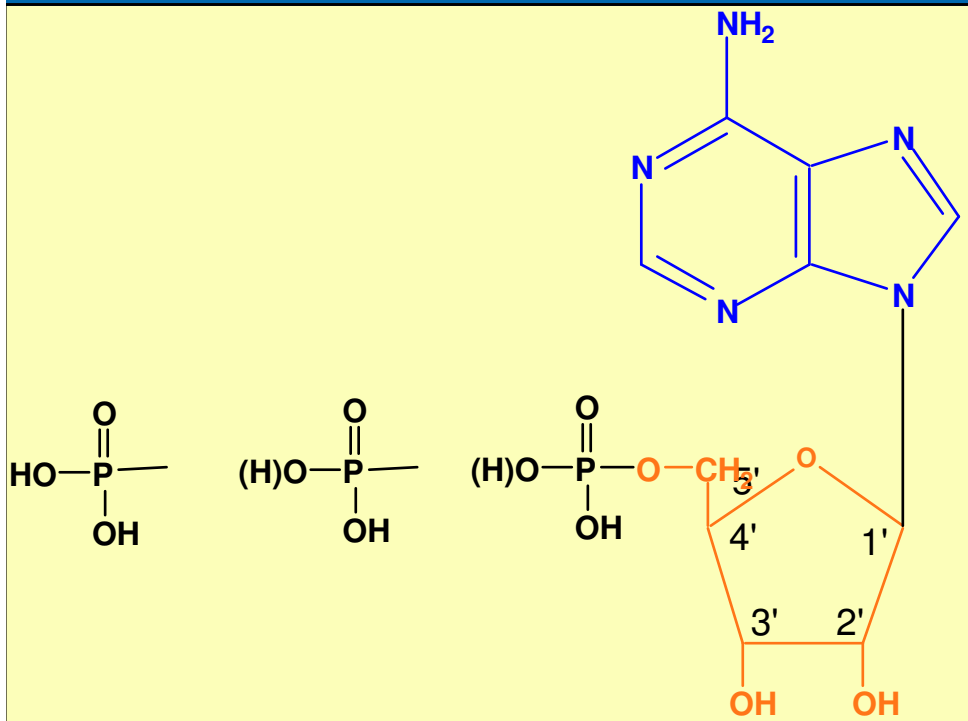
Hétérosides

Glycolipides

Glycoprotéines

Acides nucléiques (ADN et ARN)

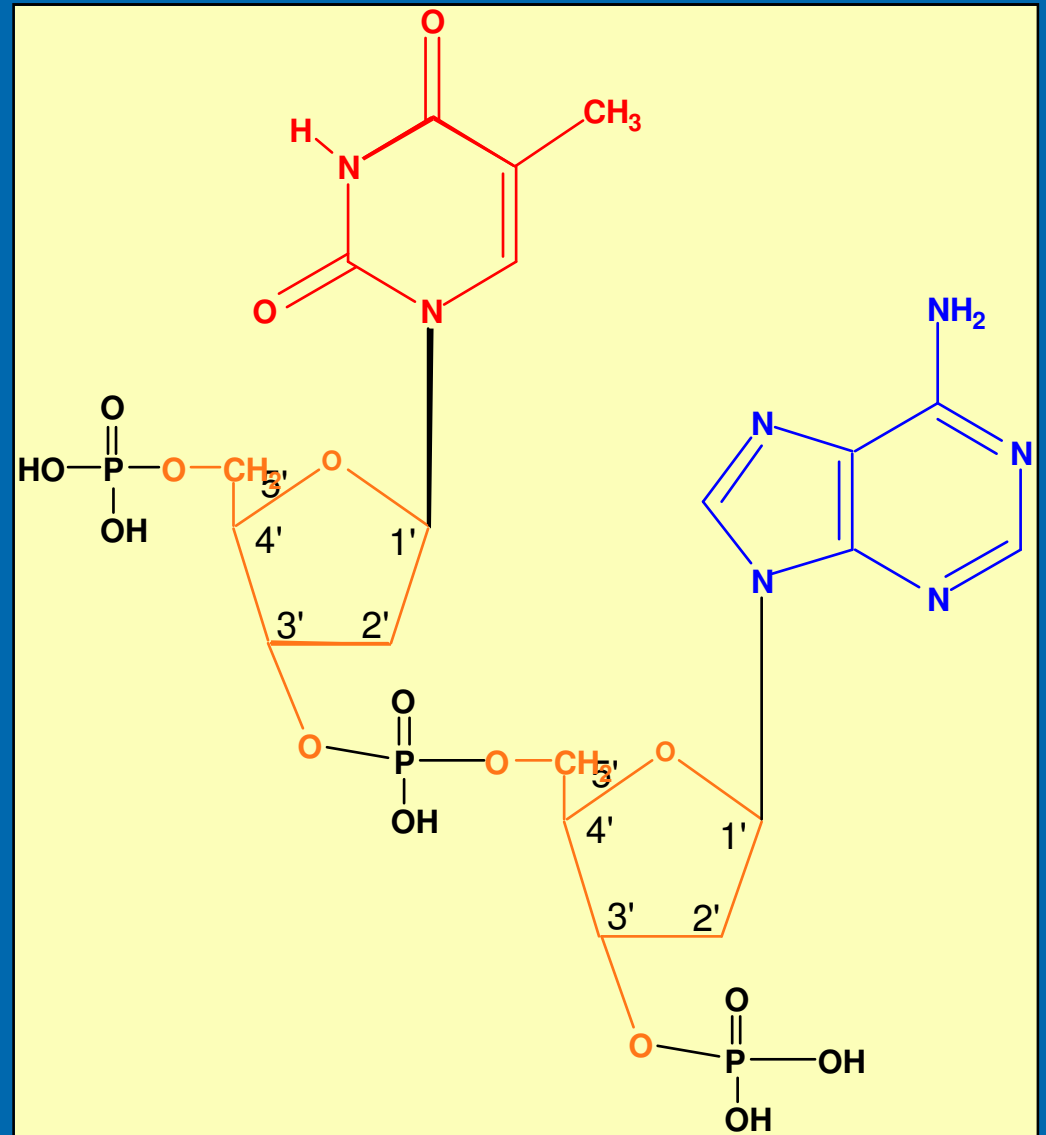




Adénosine-5'-monophosphate (AMP)
ou acide adénylique

Adénosine-5'-diphosphate (ADP)

Adénosine-5'-triphosphate (ATP)



Phosphate-5'-thymidine-3'-phosphate-5'-adénosine-3'phosphate

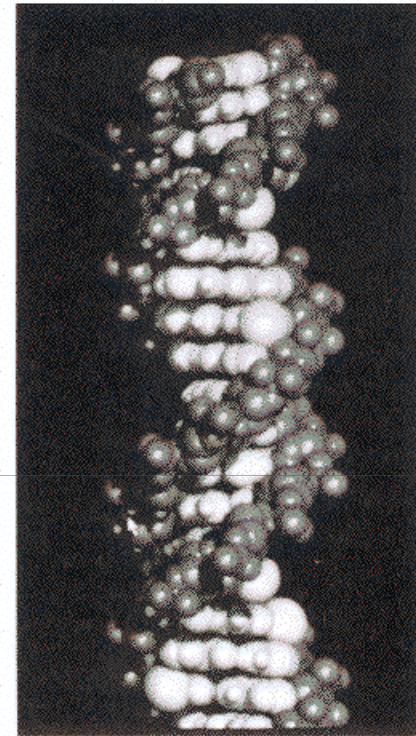
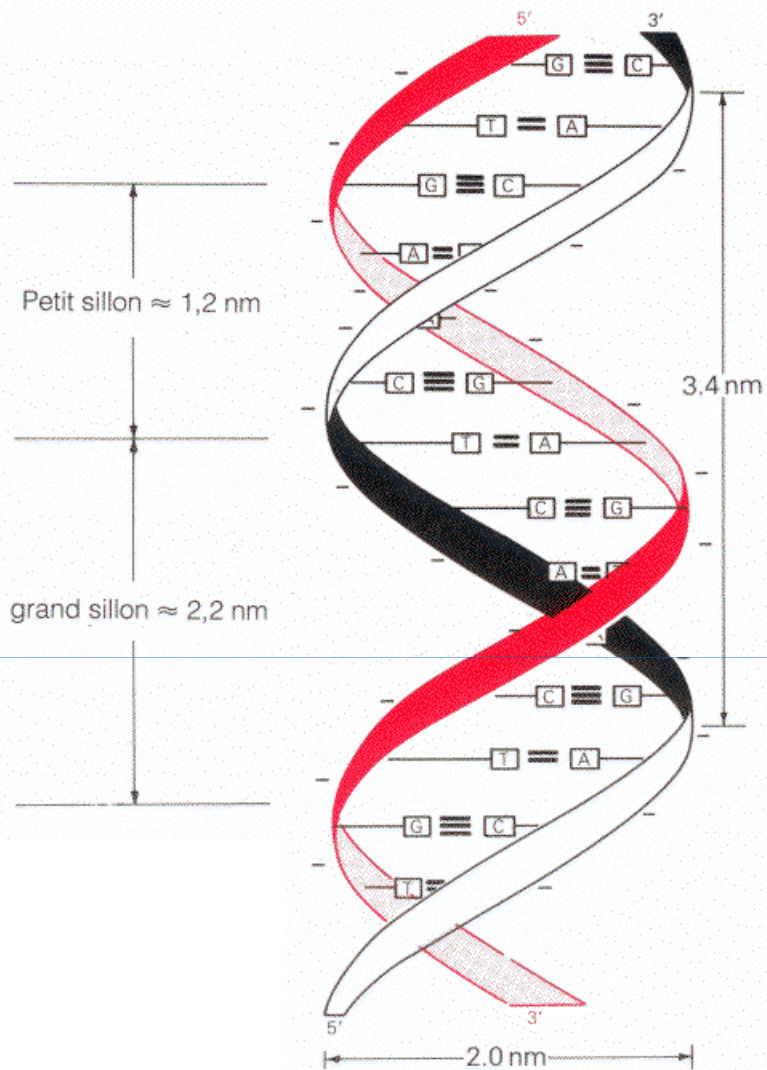
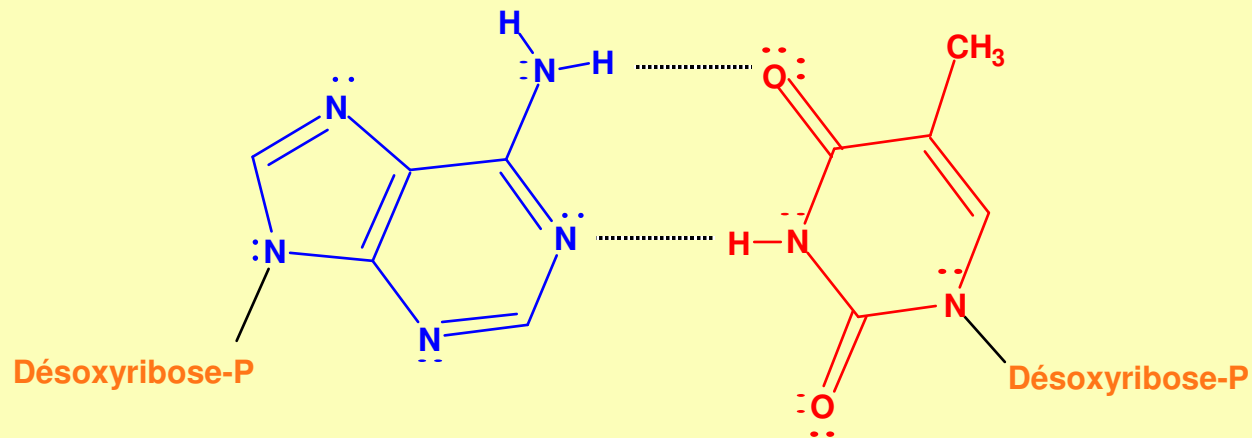


Fig. 8.10. — (a) Représentation schématique d'un fragment de double hélice d'ADN-B. (b) La même structure, dessinée par ordinateur. Crédit photographique : Dr. C. Freeman, Polygen, University of York.

Adénine - thymine (A=T) ou adénine - uracile (A = U)

ADN

ARN



Guanine - cytosine (C = G)

ADN et ARN

