

CHAPITRE DES GLUCIDES



Généralités

Classification

Principales fonctions biologiques

I. Les oses

A. Structure linéaire

B. Structure cyclique

- Principales propriétés des oses
- Propriétés dues aux groupements réducteurs
- Propriétés liées aux fonctions hydroxyles
- Etudes de quelques oses et dérivés

II. Les osides

- **Les oligoholosides**
 - ❖ **Les diholosides**
 - ❖ **Les triholosides**
- **Les polyholosides**
- **Les hétérosides**
- **Les hétéropolyosides**

GENERALITES

Les glucides sont présents partout dans la biosphère et représentent en poids la classe prépondérante parmi les molécules organiques.

La plus grande part des glucides amassés provient de la photosynthèse, processus qui incorpore le CO₂ dans les glucides. Ce sont des :

1-constituants majeurs de la biomasse : Biomolécules les plus abondantes du monde végétal

- ☛ **Production de cellulose : milliards de tonnes/an**
- ☛ **Production d'amidon, de saccharose : millions de tonnes/an**

2- carburants cellulaires : 40 à 50% de calories apportées par l'alimentation humaine

Ils représentent un élément fondamental de l'alimentation (riz et pain).

Les glucides constituent un ensemble de substances dont les unités de base sont les sucres simples appelés oses ou monosaccharides.

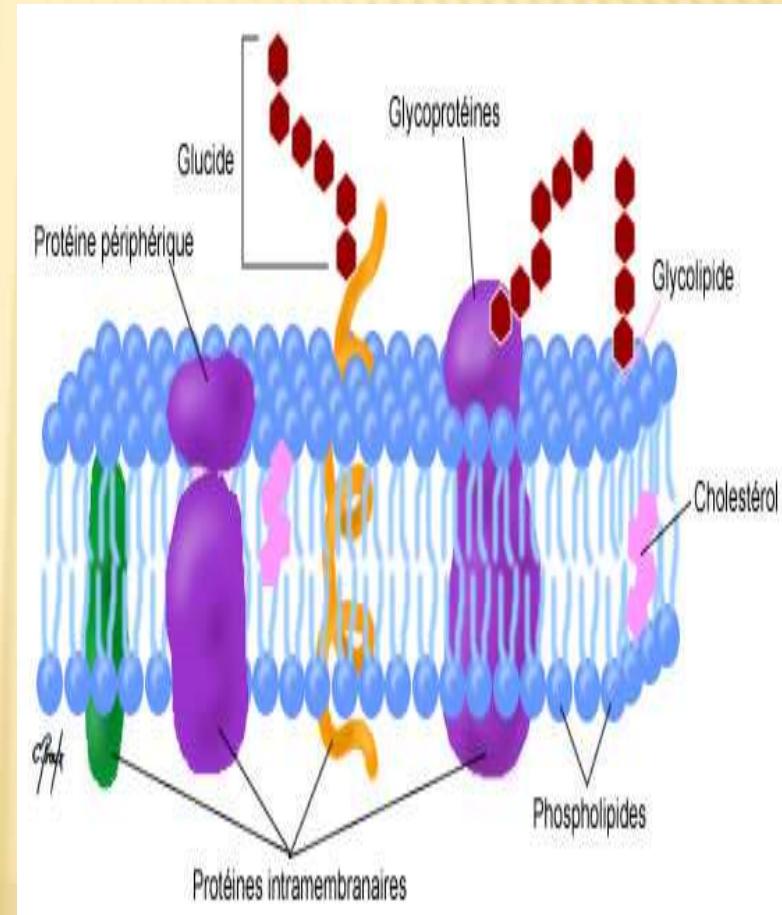
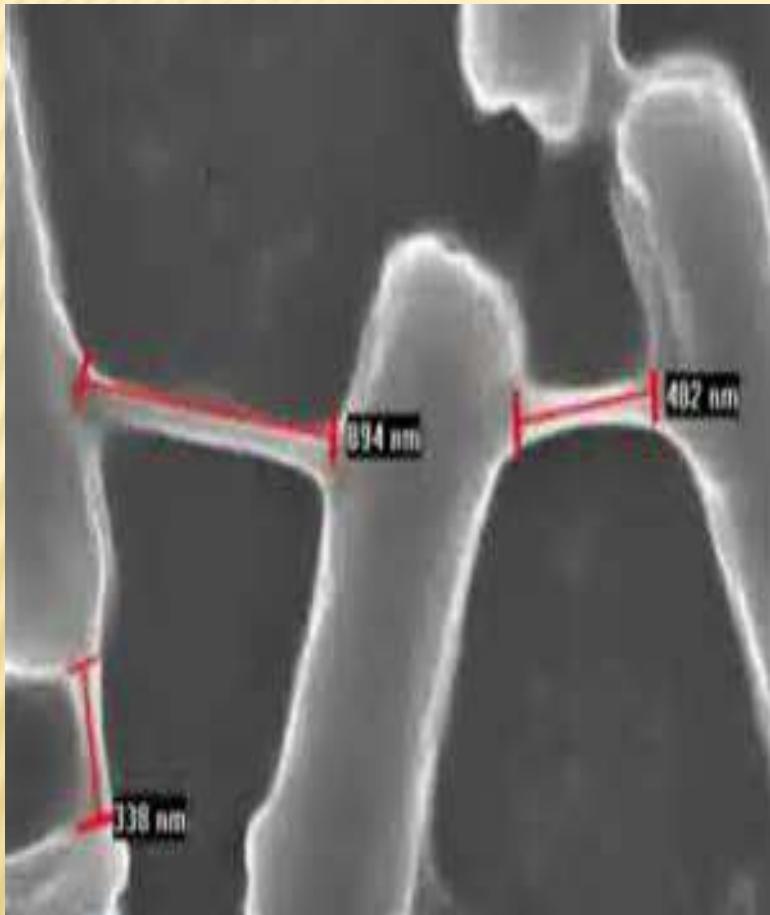
Les oses ont été définis comme des aldéhydes ou des cétones polyhydroxylées. Ce sont des composés hydrosolubles et réducteurs.

Principales fonctions biologiques

- ils servent de réserve énergétique sous forme polymérisée : amidon et glycogène. L'amidon est la forme principale d'accumulation de l'énergie photosynthétique dans la biosphère.
- ils jouent un rôle d'élément de structure de la cellule: les mucopolysaccharides chez les animaux supérieurs, la cellulose chez les végétaux.
- ils interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules: les polyosides des groupes sanguins, les polyosides antigéniques des bactéries.

Enfin, ils font partie intégrante de la structure de nombreuses macromolécules biologiques fondamentales telles que les glycoprotéines, les acides nucléiques (ribose et désoxyribose), les coenzymes et les antibiotiques.

Principales fonctions biologiques



CLASSIFICATION DES GLUCIDES

Ce sont des composés polyfonctionnels qui ont pour formule globale **C_n(H₂O)_n**, d'où le nom d'hydrates de carbones. Ils sont détaillés en plusieurs classes :

➤ Selon leur degré de polymérisation

1-Les sucres, ou monosaccharides, ou oses. Ce sont des molécules de petites tailles, élément des glucides de grandes tailles.

2-Les Osides, ces derniers sont décomposables par hydrolyses en donnant des oses.

→ Holosides ou homosaccharides composés d'oses uniquement

→ Hétérosides ou hétérosaccharides composés d'oses et de molécules dites **aglycones** relevant d'autres fonctions chimiques

les holosides sont classés selon leur taille en:

- les **oligosaccharides** sont des polymères de 2 à 10 ou 20 résidus d'oses, les plus communs étant les **disaccharides**
- les **polysaccharides** sont composés de plus de 10 ou 20 unités

I. Les oses

Les aldoses ont une structure fonctionnelle commune dans leur forme linéaire. Il s'agit d'une chaîne d'alcools secondaires ayant à une extrémité un aldéhyde et à l'autre extrémité un alcool primaire.

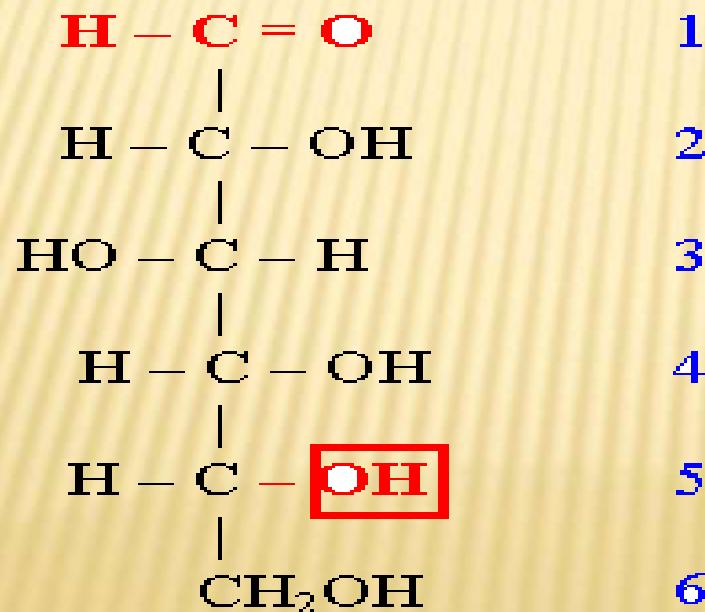
Les cétooses ont une fonction cétone dans la chaîne les autres carbones étant porteur d'une fonction alcool primaire ou secondaire selon la position dans la chaîne.

STRUCTURE

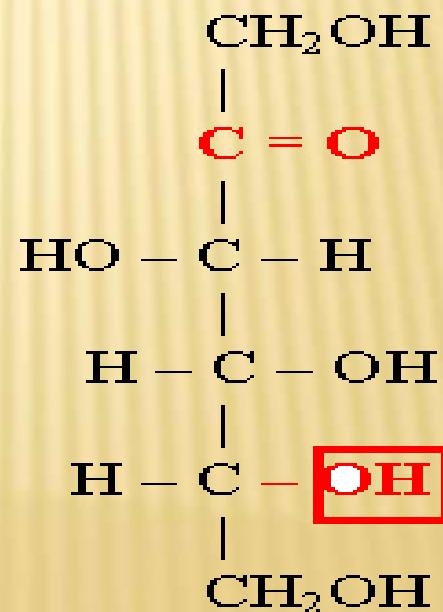
A. Structure linéaire

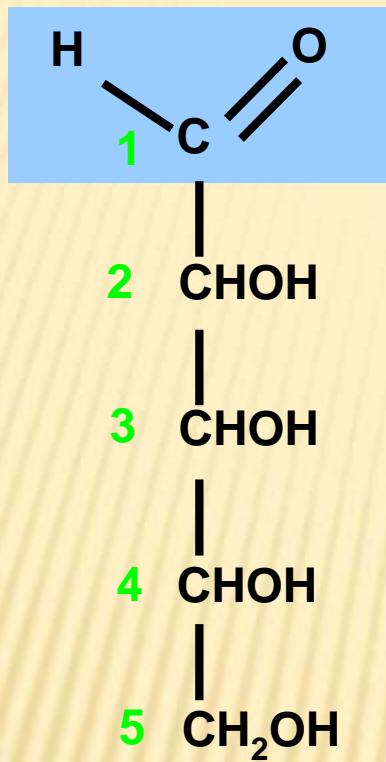
Nomenclature

D Aldohexose

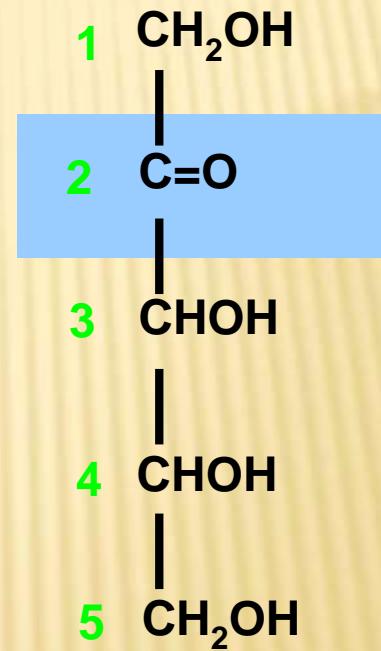


D Cétohexose





Aldopentose

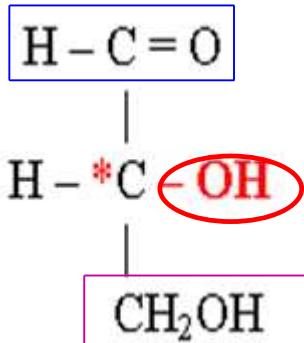


Cétopentose

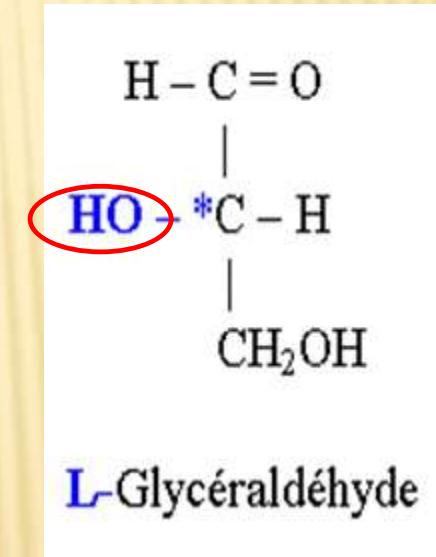
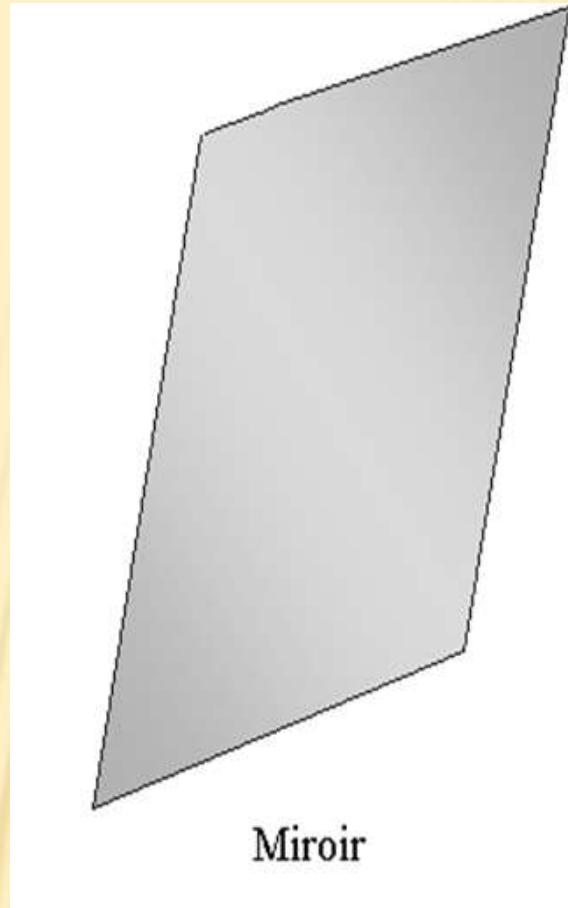
Structure du Glycéraldéhyde

Le glycéraldéhyde possède un carbone dont les quatre substituants sont des groupes différents, il s'agit donc d'un carbone asymétrique ou chiral.

Le glycéraldéhyde peut donc exister sous deux formes différentes (image l'une de l'autre dans un miroir et donc non superposables) qui correspondent à des configurations opposées autour du carbone chiral: les 2 composés sont appelées énantiomères.



D-Glycéraldéhyde

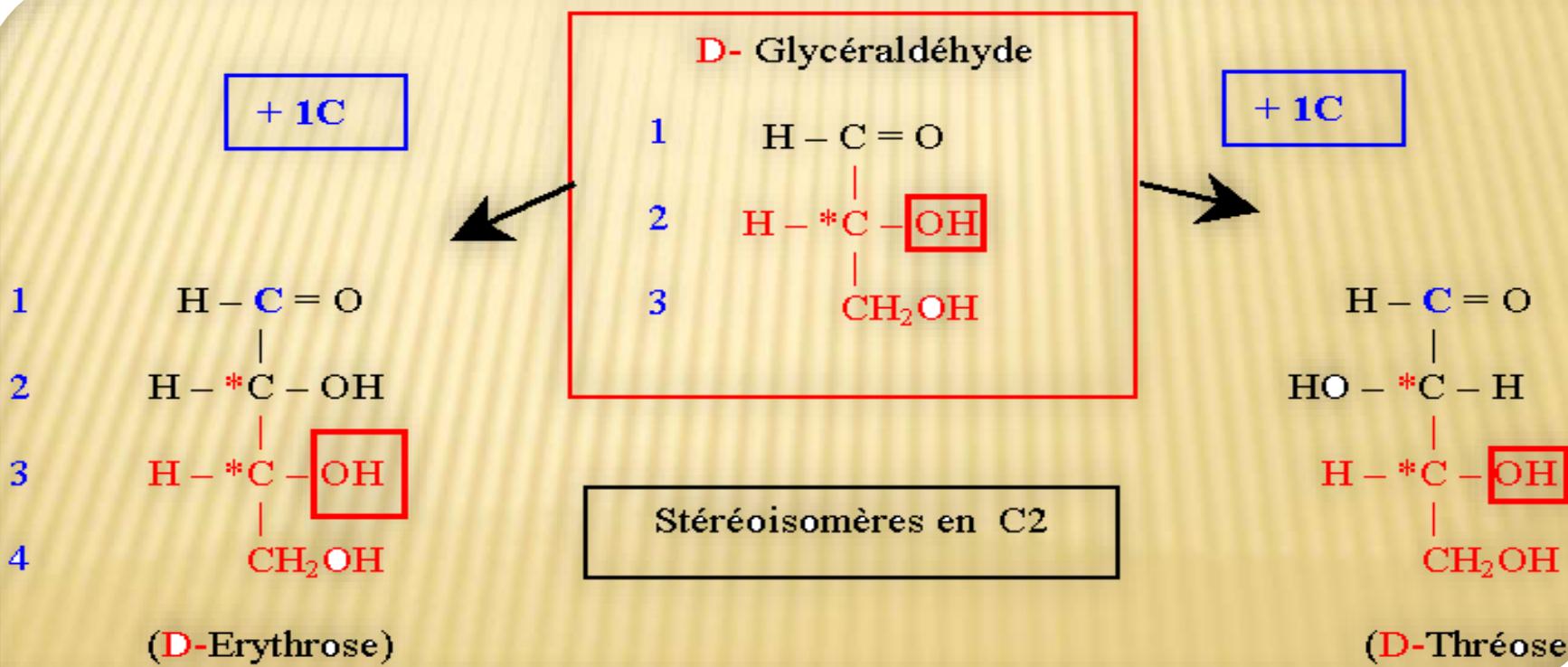


L-Glycéraldéhyde

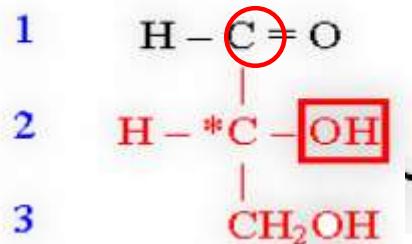
Un Triose → Deux Tétroses

Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères

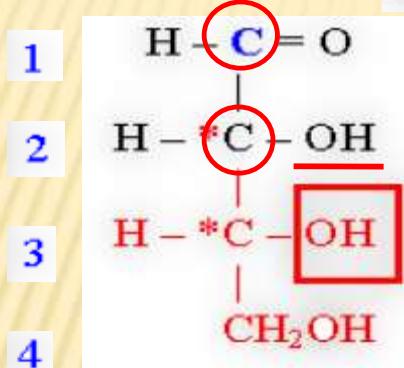
(Triose → 2Tétroses → 4Pentoses → 8 Hexoses)



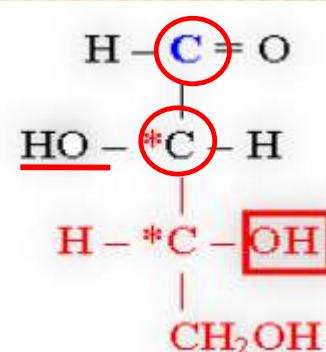
D- Glycéraldéhyde



+ 1C



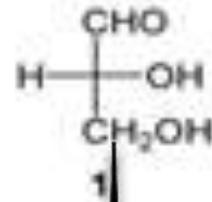
+ 1C



D-Erythrose

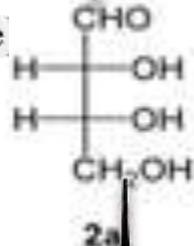
D-Thréose

Epimères

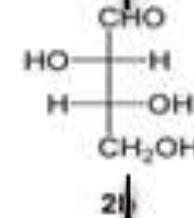


D- Glycéraldéhyde

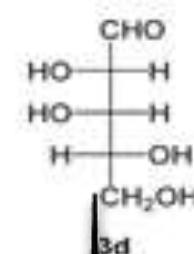
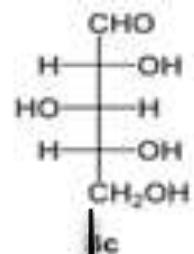
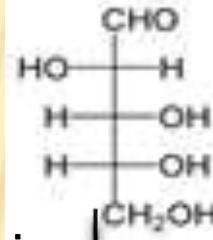
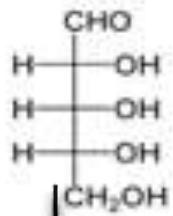
D-Erythrose



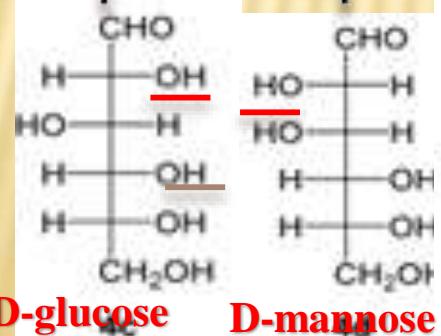
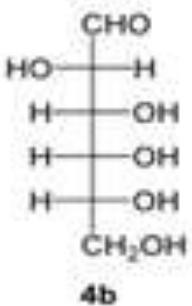
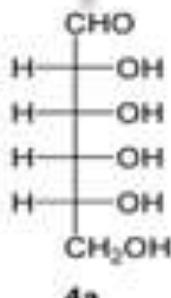
D-Thréose



D-ribose



D-arabinose

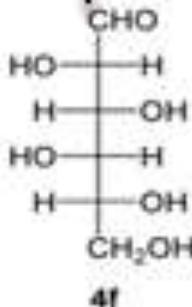
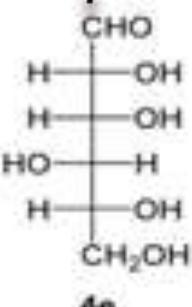


D-glucose

4c

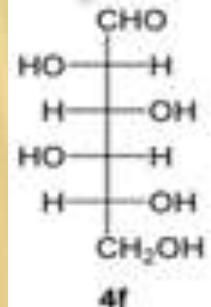
D-mannose

4d



D-galactose

4f



4g

Epimères

On appelle épimères des stéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone chiral

le D-mannose et le D-galactose sont des épimères du D-glucose mais ne le sont pas entre eux.

Stéréoisomérie – Chiralité

Séries D & L des oses

Tous les aldoses peuvent être synthétisés à partir du glycéraldéhyde.

A chaque addition, il existe 2 possibilités : Tous les aldoses peuvent être synthétisés à partir du glycéraldéhyde.

Dans la projection de FISCHER, tous les oses dont l'hydroxyle porté par l'avant dernier carbone est à droite sont de la série D..

Quand on passe d'un ose à l'ose supérieur, un groupe H-C-OH chiral est ajouté entre le carbone terminal qui porte la fonction alcool primaire et le carbone carbonyle adjacent.

A chaque addition, il existe 2 possibilités :

- pour un aldose à n carbones, il existe donc 2^{n-2} stéréoisomères ;
- dans le cas des cétooses, que l'on peut rattacher à la dihydroxyacétone qui ne possède pas de carbone chiral, on obtient 2^{n-3} stéréoisomères.

On peut citer l'exemple du **glucose** : c'est un ose à 6 carbones ou hexose. Il existe donc 16 stéréoisomères, 8 de la série D et 8 de la série L.

Les sucres naturels sont en grande majorité de la série D.

On appelle **diastéréoisomères**, des stéréoisomères non énantiomériques, c'est-à-dire qui ont plusieurs carbones chiraux de configuration différentes.

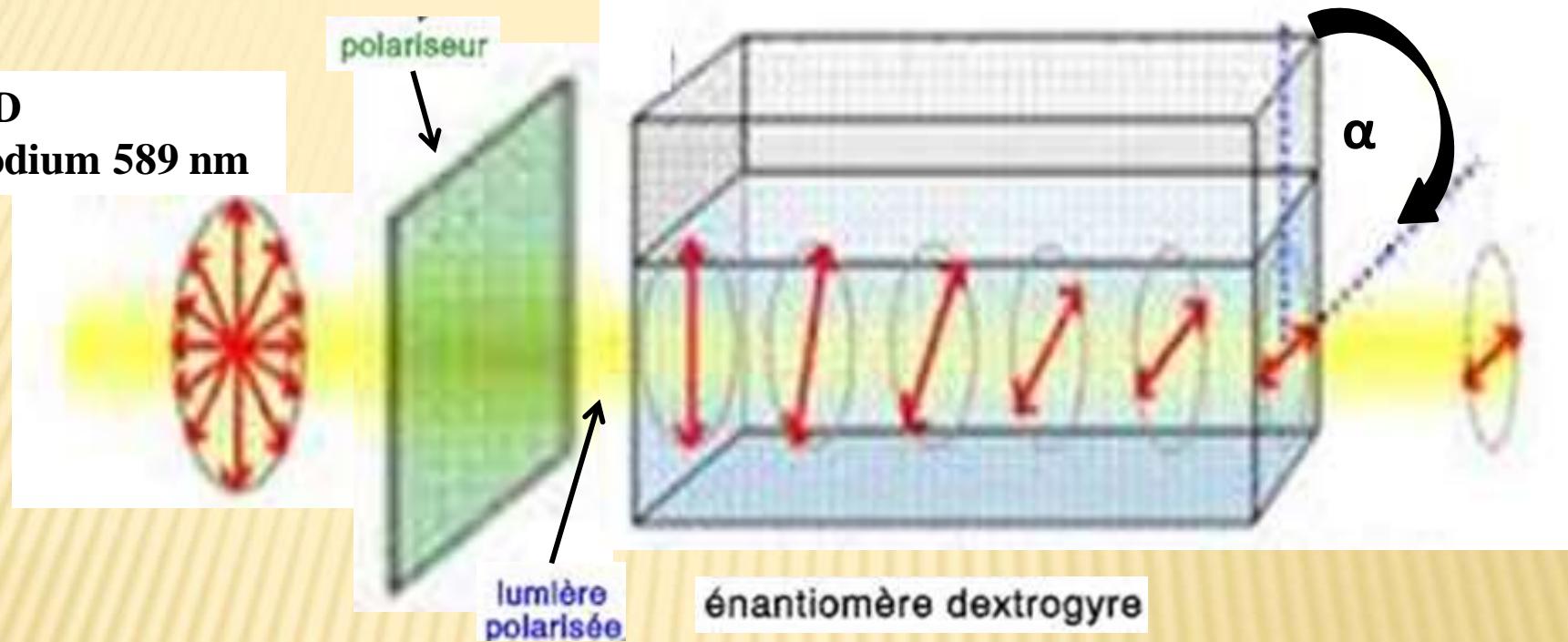
Rappel

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]^{20}_D$ est mesuré avec un appareil qui s'appelle un **polarimètre**.

On le définit en précisant la température, la longueur d'onde à laquelle est effectuée la mesure (il s'agit en général de la raie D du sodium 589 nm).

Le montage est le suivant:

raie D
du sodium 589 nm



Biot en tira les conclusions quantitatives suivantes dites **Loi de Biot**

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} L_c$$

$\alpha > 0$ vers la droite, le composé est dit dextrogyre et noté (+) (d)

Avec $[\alpha]$: Pouvoir rotatoire spécifique mesuré en degrés

$\alpha < 0$ vers la gauche le composé est dit lévogyre noté (-) ou (l).

l : largeur de la cuve (trajet optique) en dm

c : concentration de substance active en g/ml.

L'angle α est compté positivement vers la droite (cas de la figure, observateur face au rayon sortant).

$\alpha < 0$ vers la gauche le composé est dit lévogyre noté (-) ou (l).

Une substance faisant tourner le plan de polarisation de la lumière est dite "douée d'un pouvoir rotatoire", ou encore optiquement active.

Deux **antipodes** optiques ou deux **énantiomères** purs ont des pouvoirs rotatoires spécifiques égaux en valeur absolue et de signes opposés (optiquement purs).

Deux isomères optiques possèdent les mêmes propriétés chimiques et beaucoup de propriétés physiques (point d'ébullition, de fusion, indice de réfraction, conductivité électrique etc.) identiques.

Cette loi est additive, c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire d'un mélange est la somme des pouvoirs rotatoires des composés qui constituent ce mélange.

Lorsqu'on a autant de molécules dextrogyres que de molécules lévogyres le mélange est optiquement inactif, il est appelé mélange **racémique . ($[A(+)] = [A(-)]$).**

Epimères

On appelle épimères des stéréoisomères qui ne diffèrent par la configuration que d'un seul carbone chiral: exemple:

le D-mannose et le D-galactose sont des épimères du D-glucose mais ne le sont pas entre eux.

- L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (**épimérase**).
- Le Galactose est épimère en 4 du Glucose. L'absence d'**épimérase** empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la **galactosémie congénitale** du nouveau-né.

B. Structure cyclique

Objections de la structure linéaire des oses

La structure linéaire ou structure à chaîne ouverte des oses ne rend pas compte de toutes leurs propriétés dès que le nombre des atomes est supérieur à 4.

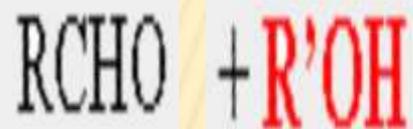
1. Formation d'Acétal

En premier lieu les propriétés **réductrices** qui ne sont pas tout à fait celles des aldéhydes et des cétones :

Par exemple si on traite du glucose avec du méthanol, on ne fixe pas 2 molécules d'alcool pour former un acétal comme avec un aldéhyde, mais on ne fixe qu'une seule molécule de méthanol pour former un hémiacétal ;

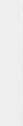
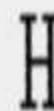
C'est un premier indice que la fonction aldéhydique des oses n'est pas aussi réductrice que les aldéhydes vrais.

Aldose ou Cétose



Aldéhyde

Alcool



Hémiacétal

Acétal

2. Mutarotation

En second lieu, selon le mode de solubilisation du glucose on obtient 2 solutions appelées respectivement **α et β -glucose** :

Ces deux solutions dévient la lumière polarisée mais se distinguent par leur pouvoir rotatoire spécifique [α]_D²⁰ mesuré sur des solutions **fraîches** ;

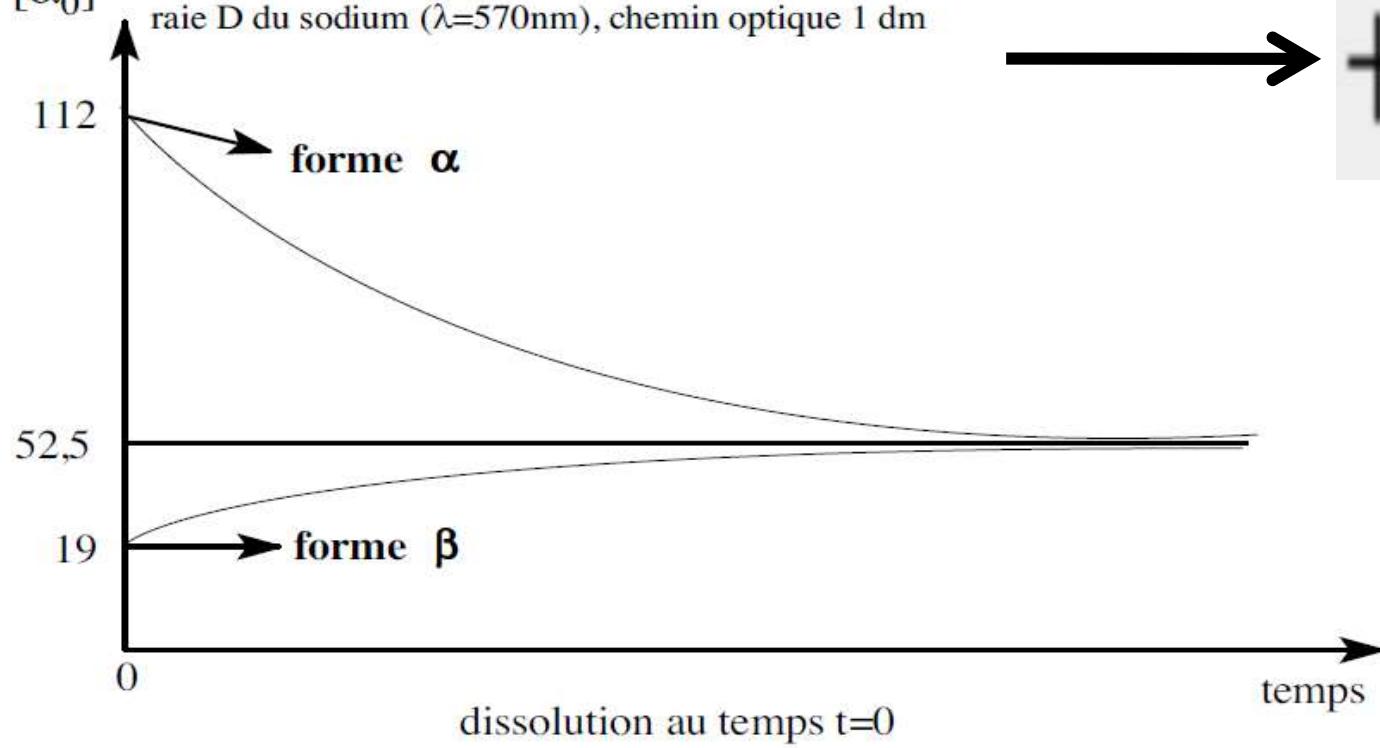
cependant, si on laisse vieillir ces solutions, leur pouvoir rotatoire évolue pour se stabiliser à une valeur identique de + 52.5°. Ce phénomène a été appelé **mutarotation** par Lowry (1889).

α D Glucose + 112°

β D Glucose + 18°7

[α_0] pouvoir rotatoire à 20°C, concentration de 1g/ml,
raie D du sodium ($\lambda=570\text{nm}$), chemin optique 1 dm

+ 52°7



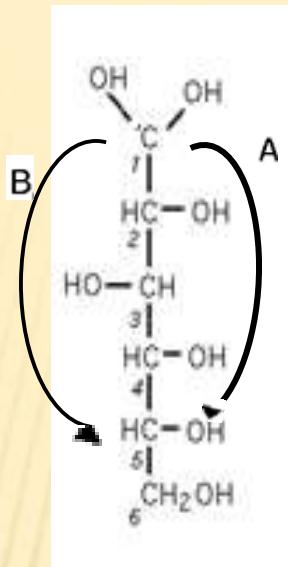
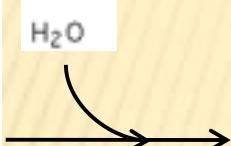
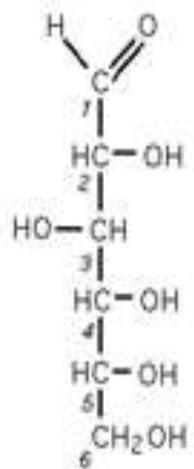
La transformation d'un anomère en l'autre (le cycle s'ouvre par hydratation, le groupement OH bascule par rotation du C1 autour de la liaison C1-C2, puis le cycle se referme par déhydratation) s'accompagne d'une variation de l'activité optique

lorsque l'équilibre est atteint, les 2 formes α et β sont présentes en solution dans les rapports respectifs suivants : 1/3 et 2/3.

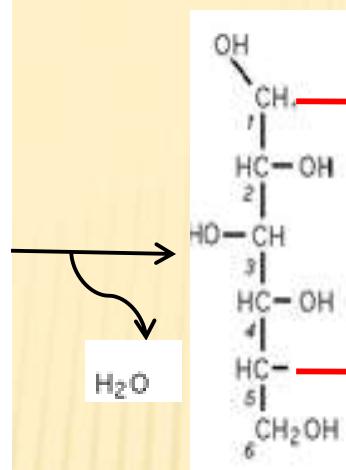
Mécanisme de cyclisation et représentation de Norman HAWORTH.

Le phénomène de **mutarotation** implique l'existence d'un **carbone asymétrique supplémentaire**.

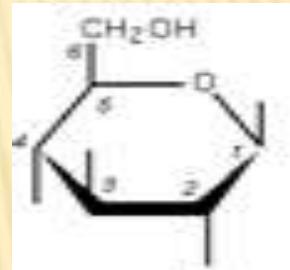
Par ailleurs, la formation d'hémiacétal implique que la fonction réductrice a déjà établit une liaison avec un alcool.



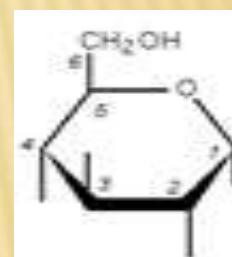
FISCHER



TOLLENS



B D glucopyranose



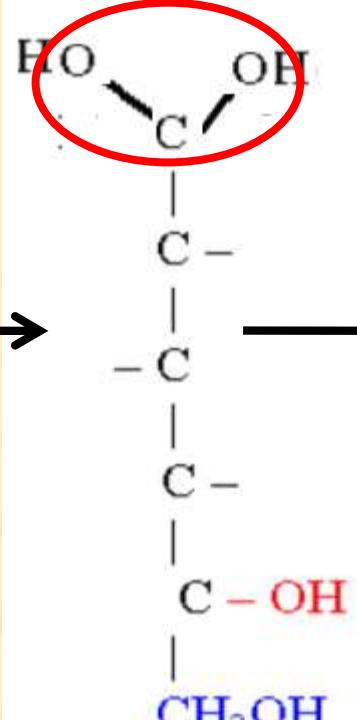
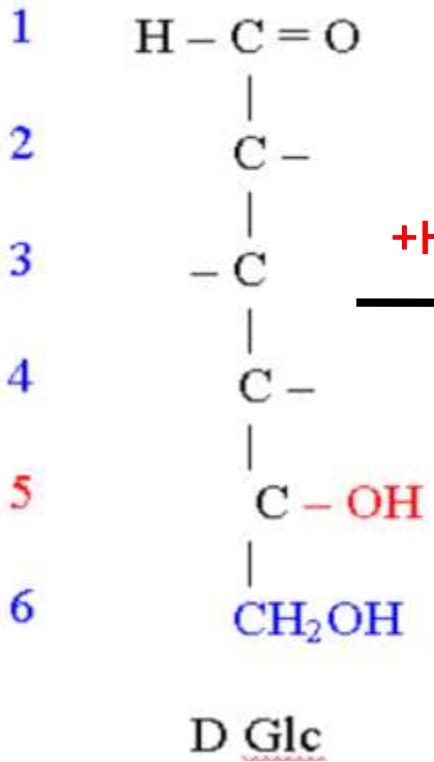
aD glucopyranose

HAWORTH

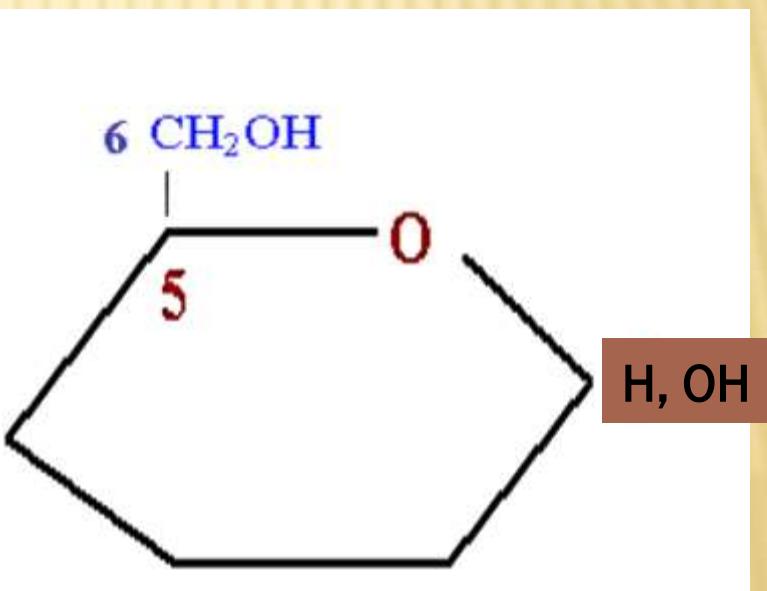
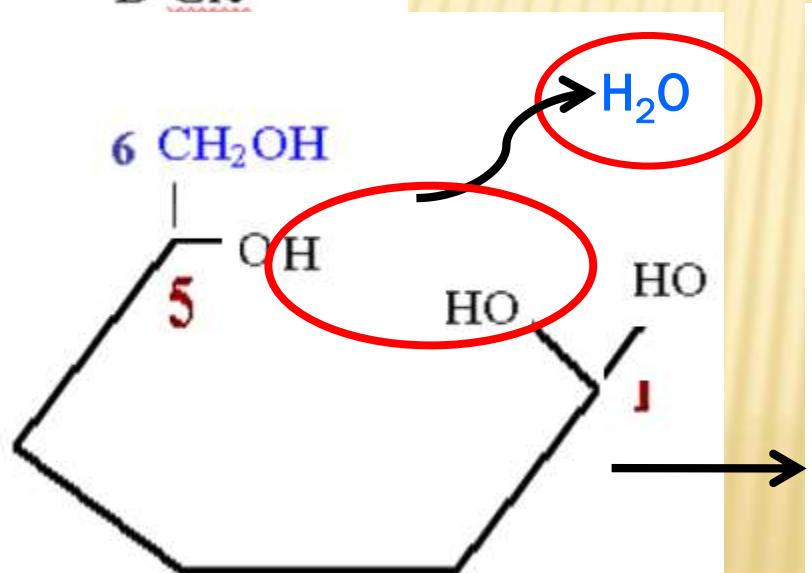
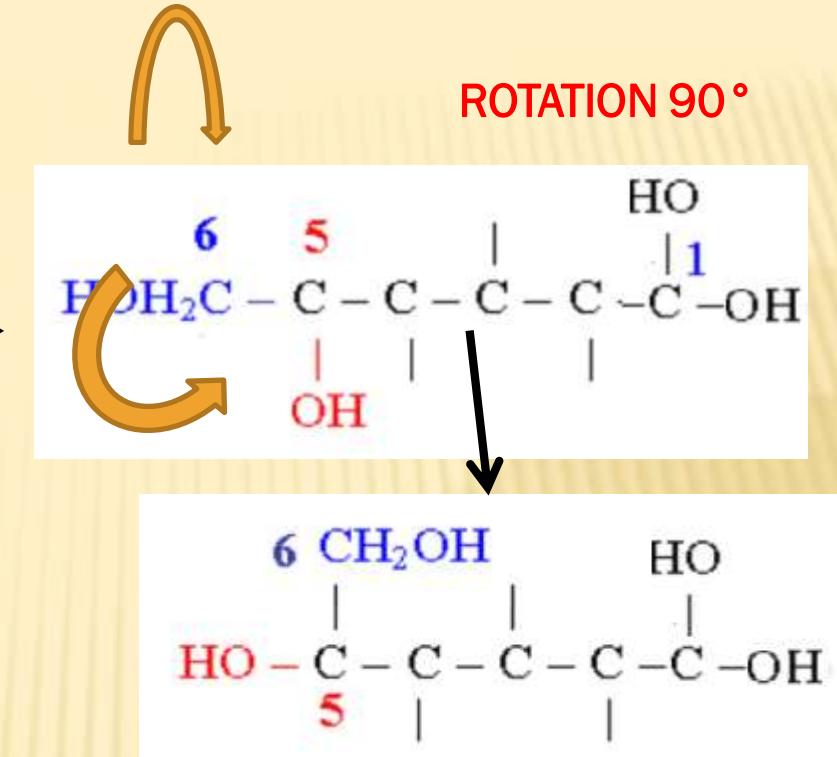
le radical aldéhydique est hydraté au préalable, ce radical se combine avec la fonction alcool du C4 ou C5, avec perte d'une molécule d'eau (**hémi-acétalisation intra moléculaire**), la liaison se faisant par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène: pont oxydique.

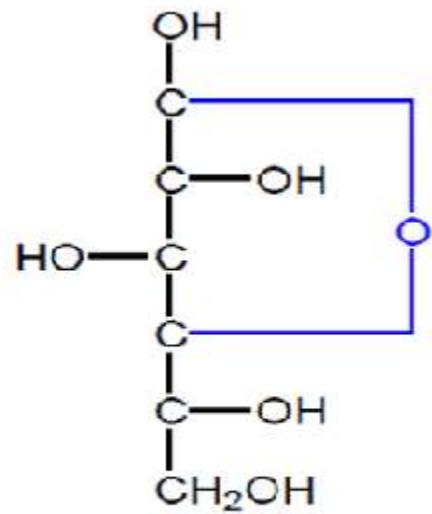
C'est en 1884 que **Bernhard TOLLENS** a fourni l'explication par la structure **CYCLIQUE** des oses

puis compléter par **HAWORTH**

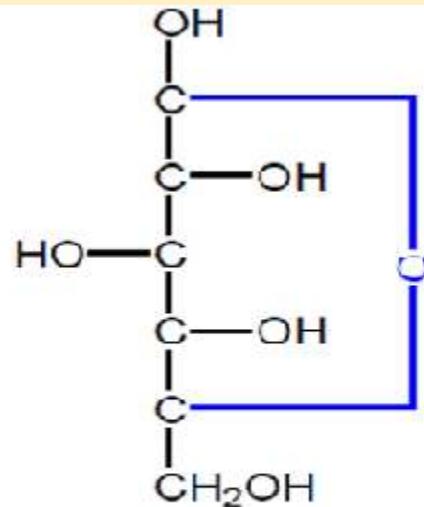


+H₂O

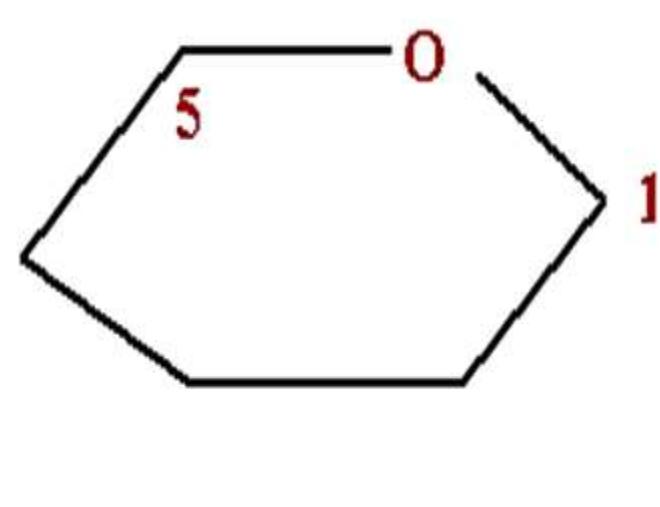
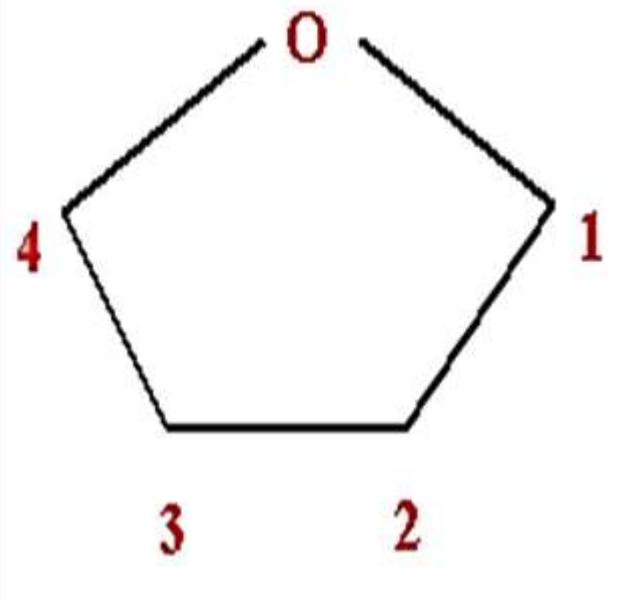




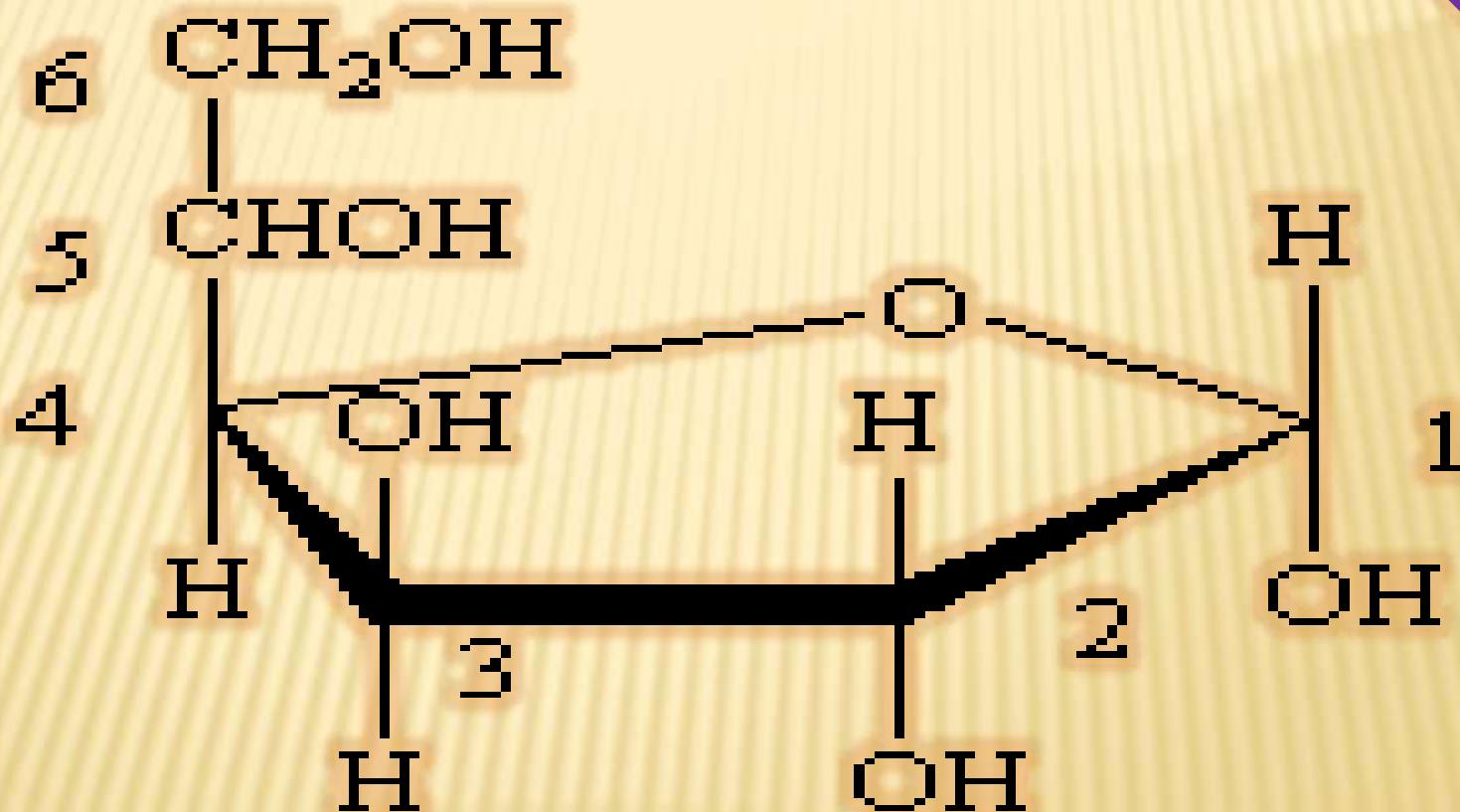
Furanose (point 1-4)
ou cycle furanique

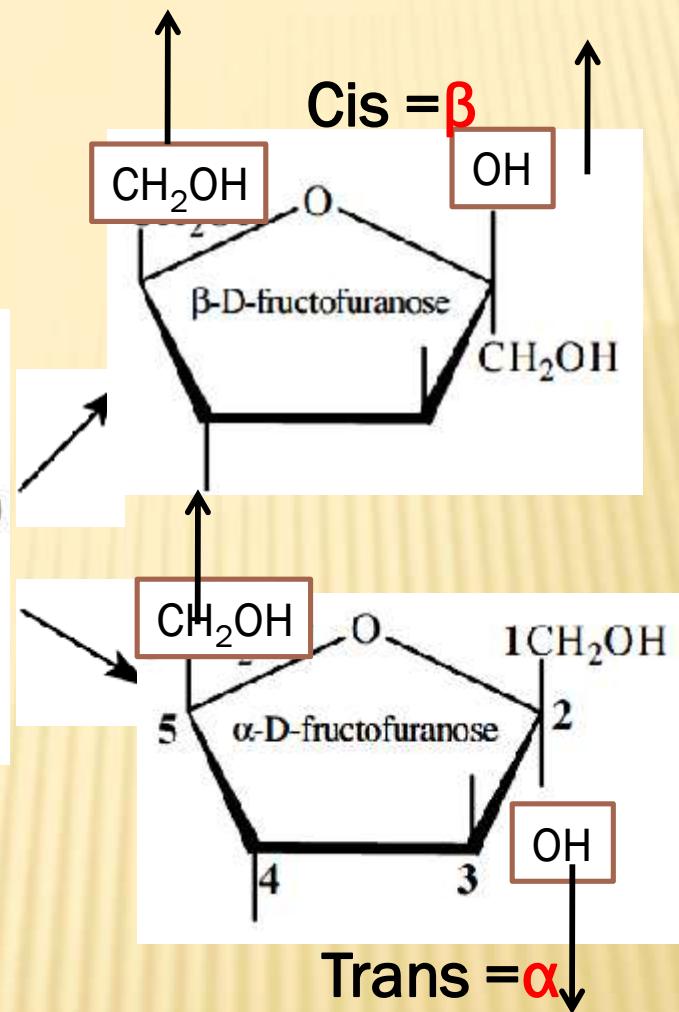
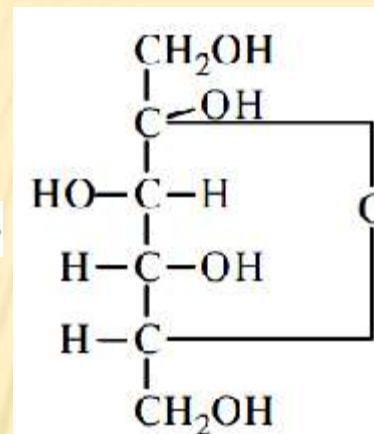
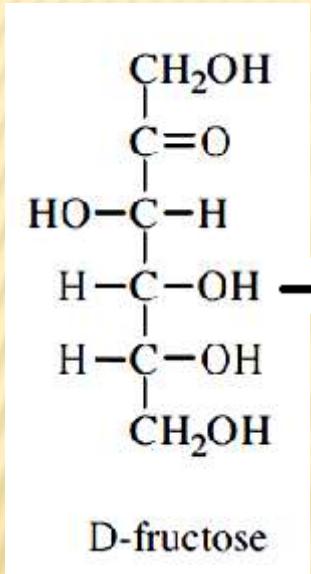


Pyranose (point 1-5)
ou cycle pyranique

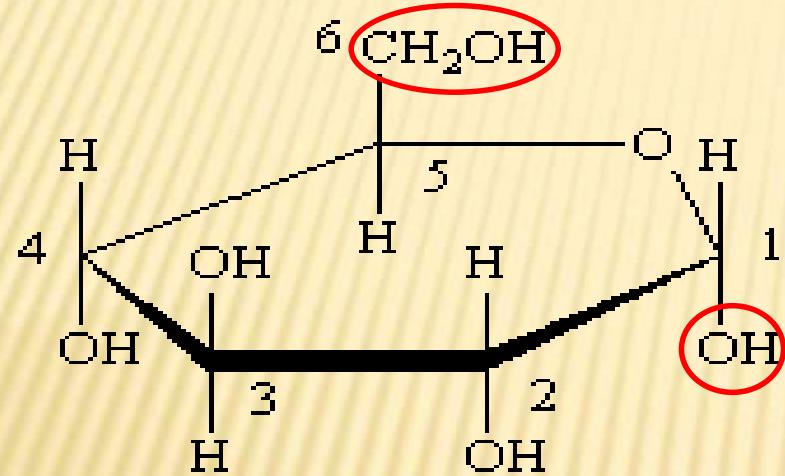


Voici selon Haworth l' α -D-glucofuranose:

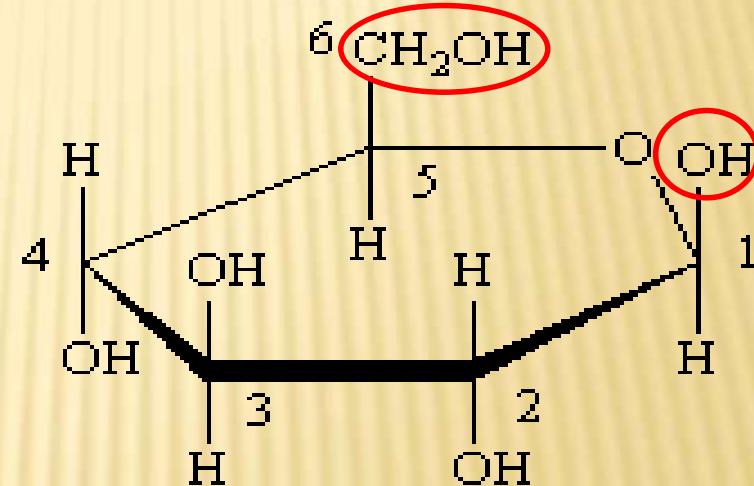


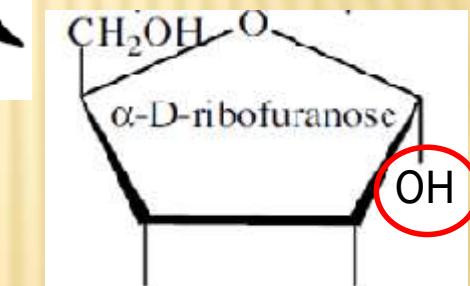
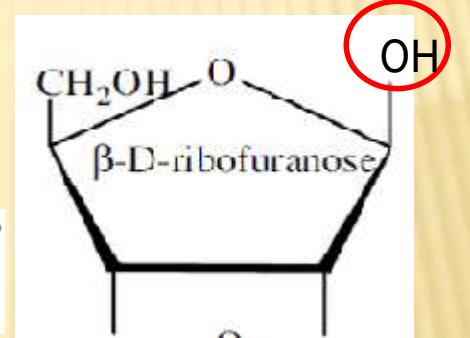
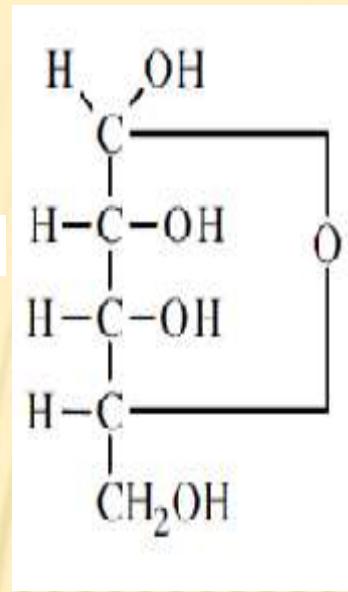
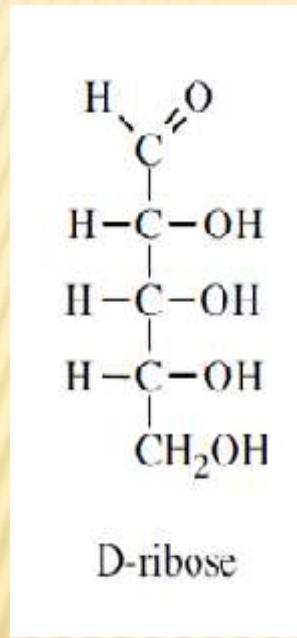


α -D-glucose



B-D-glucose





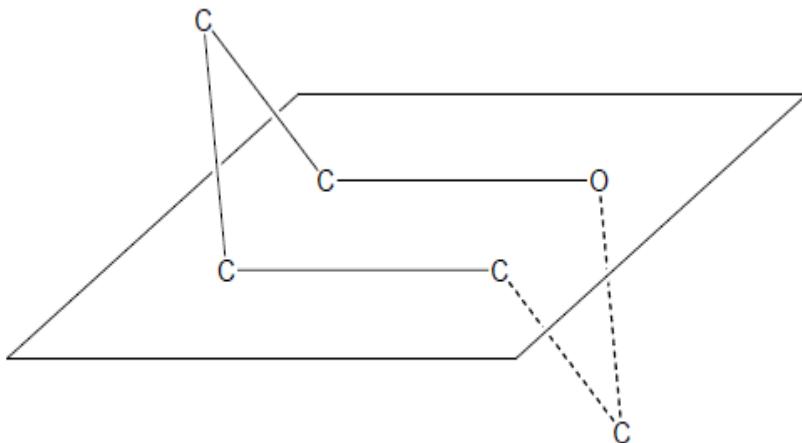
Conformation spatiale

Les cycles peuvent prendre deux formes différentes dans l'espace :

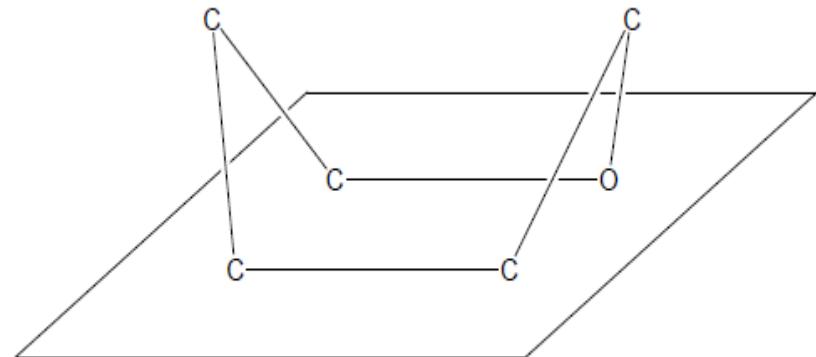
la forme chaise ou la forme bateau.

Ceci est dû principalement à des problèmes liés d'une part aux contraintes créées par les liaisons et leurs angles, et d'autre part par l'encombrement stérique des atomes.

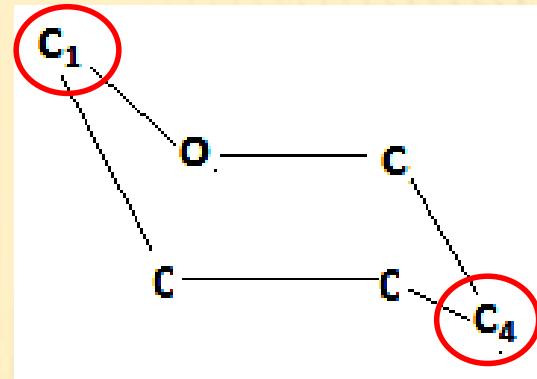
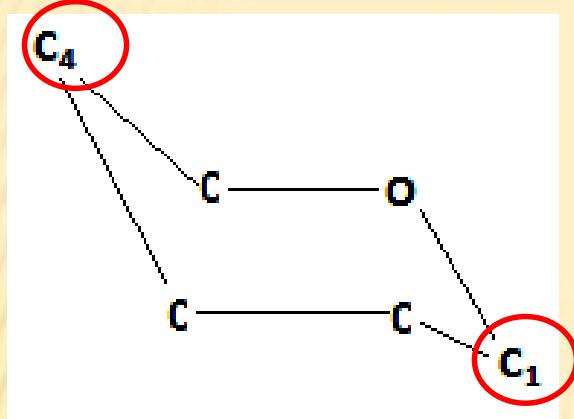
On admet que la configuration en chaise est la plus stable, et que c'est de cette façon que sont les oses en solution.



chaise



bateau



$$^4\text{C}_1 = \text{C}1$$

$$^1\text{C}_4 = \text{1C}$$

La forme stable

Dans le cas du glucopyranose, c'est essentiellement la forme chaise qui existe.

La forme chaise étant la plus stable et présente deux types de conformation spatiale, le C1 et le 1C, le C1 étant la plus stable.

Détermination de l'emplacement du pont oxydique

Il existe plusieurs possibilités de formation d'un pont oxydique entre le groupement carbonyle et l'un des hydroxyles de la chaîne, cela dépend de la nature de l'ose.

Deux méthodes sont utilisées pour résoudre ce problème

- Méthode de méthylation de **HAWORTH**
- Méthode à l'acide périodique de **MALAPRADE et FLEURY**

L'acide périodique a la propriété de couper la liaison covalente entre deux atomes de carbone porteurs de fonctions α glycol (OH) libre.



Alcool secondaire

Ac.formique

Alcool primaire

Aldéhyde formique

CHOH

Alcool secondaire

HCOOH

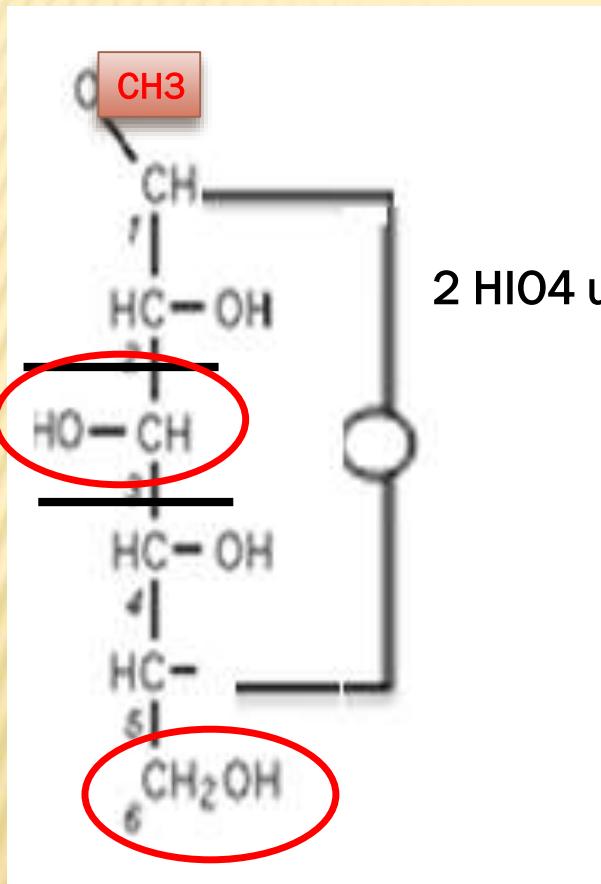
Ac.formique

-CH₂OH

Alcool primaire

H-CHO

Aldéhyde formique



2 HIO_4 utilisés



1HCOOH

+

zéro HCHO

L'acide périodique (HIO_4) a la propriété de couper la liaison covalente entre deux atomes de carbone porteurs de fonctions α glycol (OH) libre.

Principales propriétés des oses

- Certains oses (fructose) ou osides (saccharose) ont un goût sucré.
- Les oses sont très hydrosolubles en raison de leurs nombreuses fonctions alcooliques.
- Les aldoses sont réducteurs par leur fonction hémiacétalique (pseudoaldéhydique). Les cétooses sont très peu réducteurs

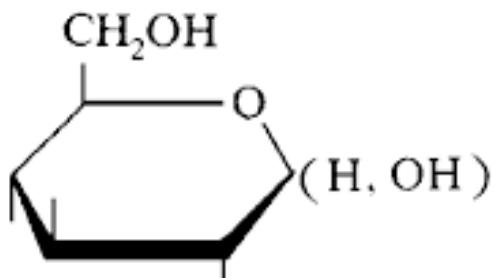
Propriétés dues au groupement réducteur

1. Oxydation

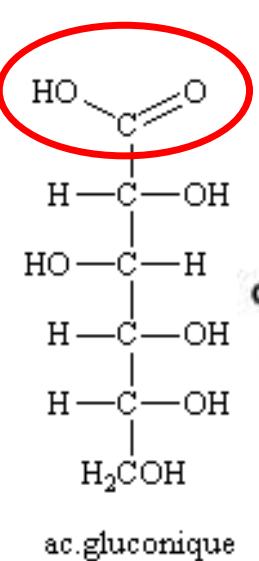
a) Par oxydation **douce** des aldoses avec **Br₂** ou **I₂** en milieu alcalin, on obtient les acides aldoniques :

- le glucose donne **l'acide gluconique**
- le mannose donne **l'acide mannonique**
- le galactose donne **l'acide galactonique**

Oxydation douce

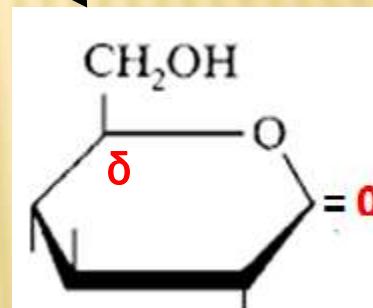
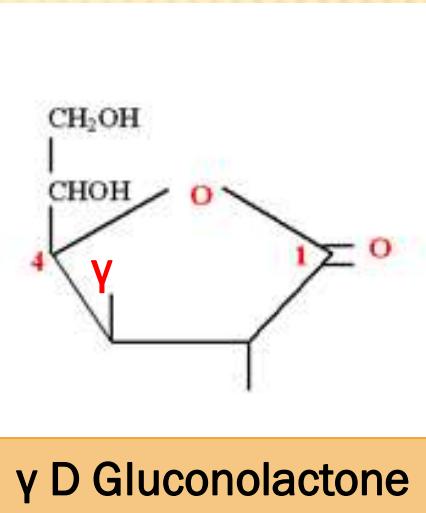


Br_2 ou I_2

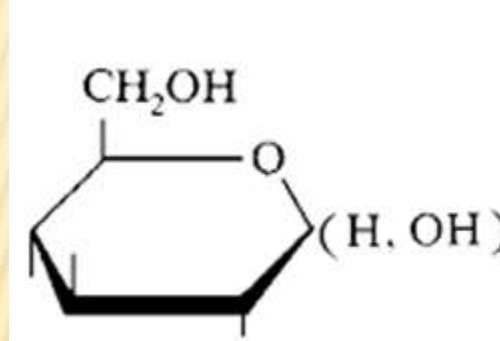


Cyclisation en 1 - 4

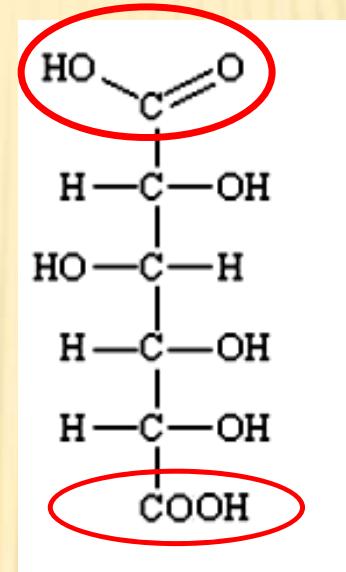
- H_2O



Oxydation puissante par l'acide nitrique

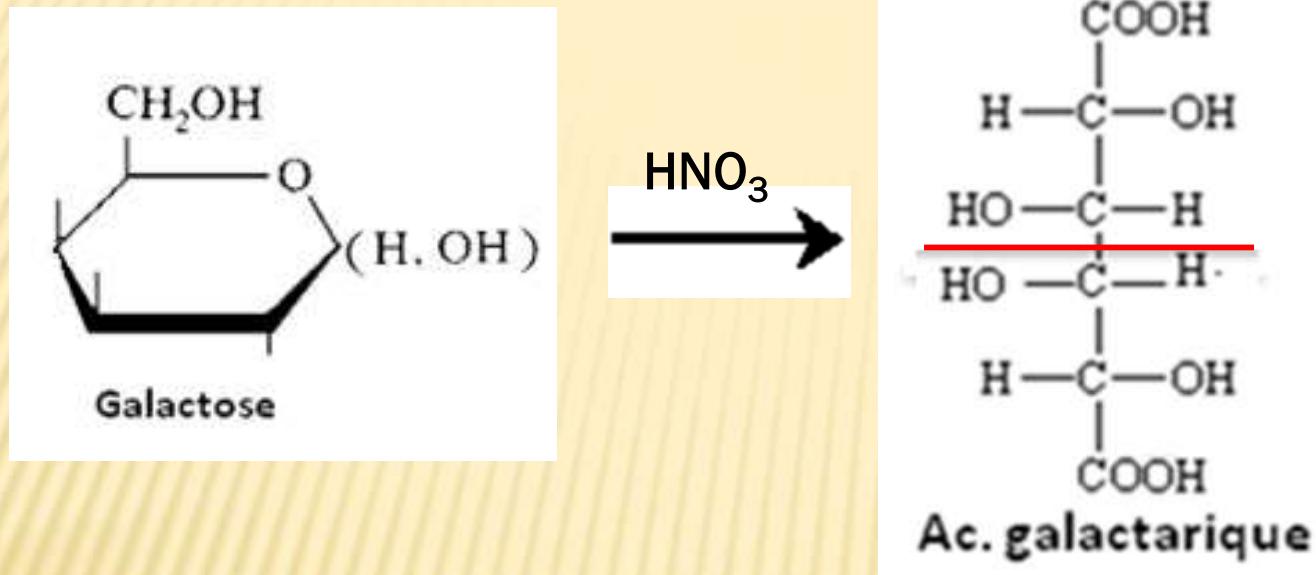


D- glucose



Ac. glucarique

Par oxydation plus poussée avec l'acide nitrique à chaud on obtient les acides aldariques qui sont des diacides possédant une fonction carboxylique sur le carbone 1 et le carbone 6:



Les cétooses sont dégradées dans ces conditions. La chaîne est rompue au niveau de la fonction cétone. On obtient un mélange d'acides carboxyliques.

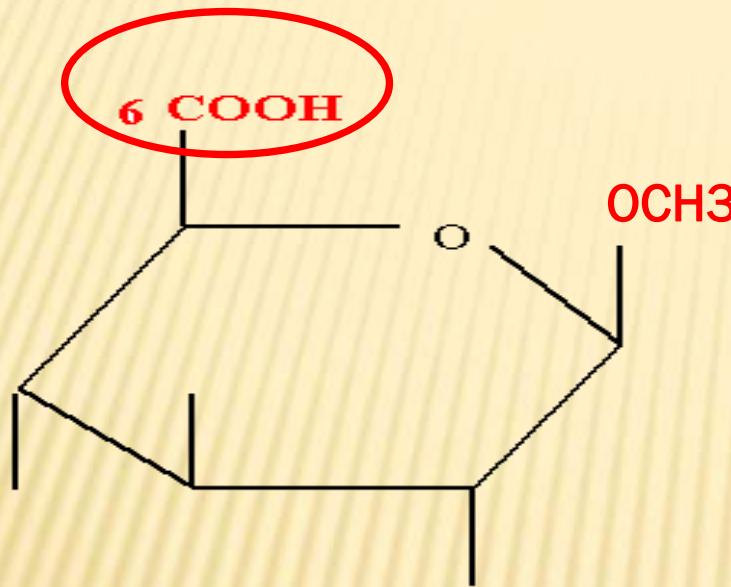
La réaction est stoechiométrique et permet le dosage spécifique des aldoses car les cétooses ne sont pas oxydés dans ces conditions.

b) Par oxydation plus poussée avec l'acide nitrique à chaud on obtient les acides aldariques qui sont des diacides possédant une fonction carboxylique sur le carbone 1 et le carbone 6:

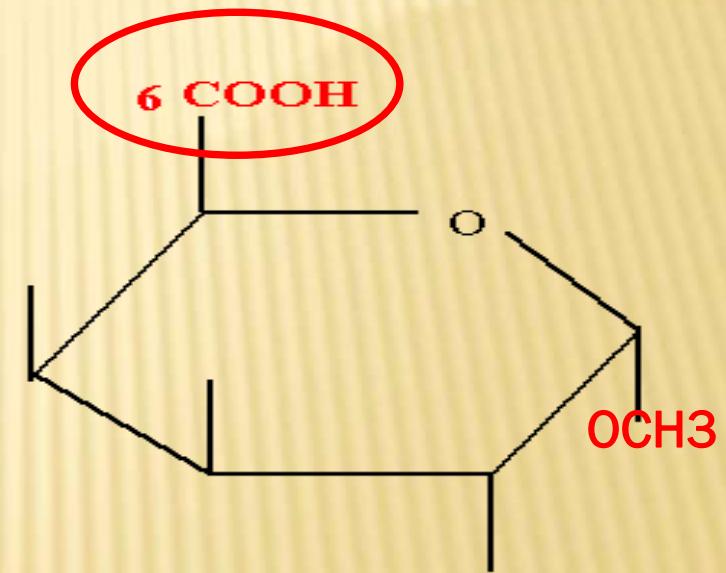
- le glucose donne l'**acide glucarique**
- le galactose donne l'**acide galactarique** présentant un plan de symétrie, ce qui le rend inactif sur la lumière polarisée.

**Enfin, si la fonction aldéhyde est protégée pendant l'oxydation,
on obtient les acides uroniques oxydés uniquement sur la
fonction alcool primaire :**

Acide β D Glucuronique



Acide α D Galacturonique



C'est la glucuronoconjugaison

➤ Leur rôle biologique est essentiel dans la détoxification hépatique.

Réduction

Les réactions de réduction se font par voie enzymatique ou par voie chimique : soit par hydrogénéation catalytique, soit par action d'un borohydrure alcalin tel que LiBH_4 ou NaBH_4 .

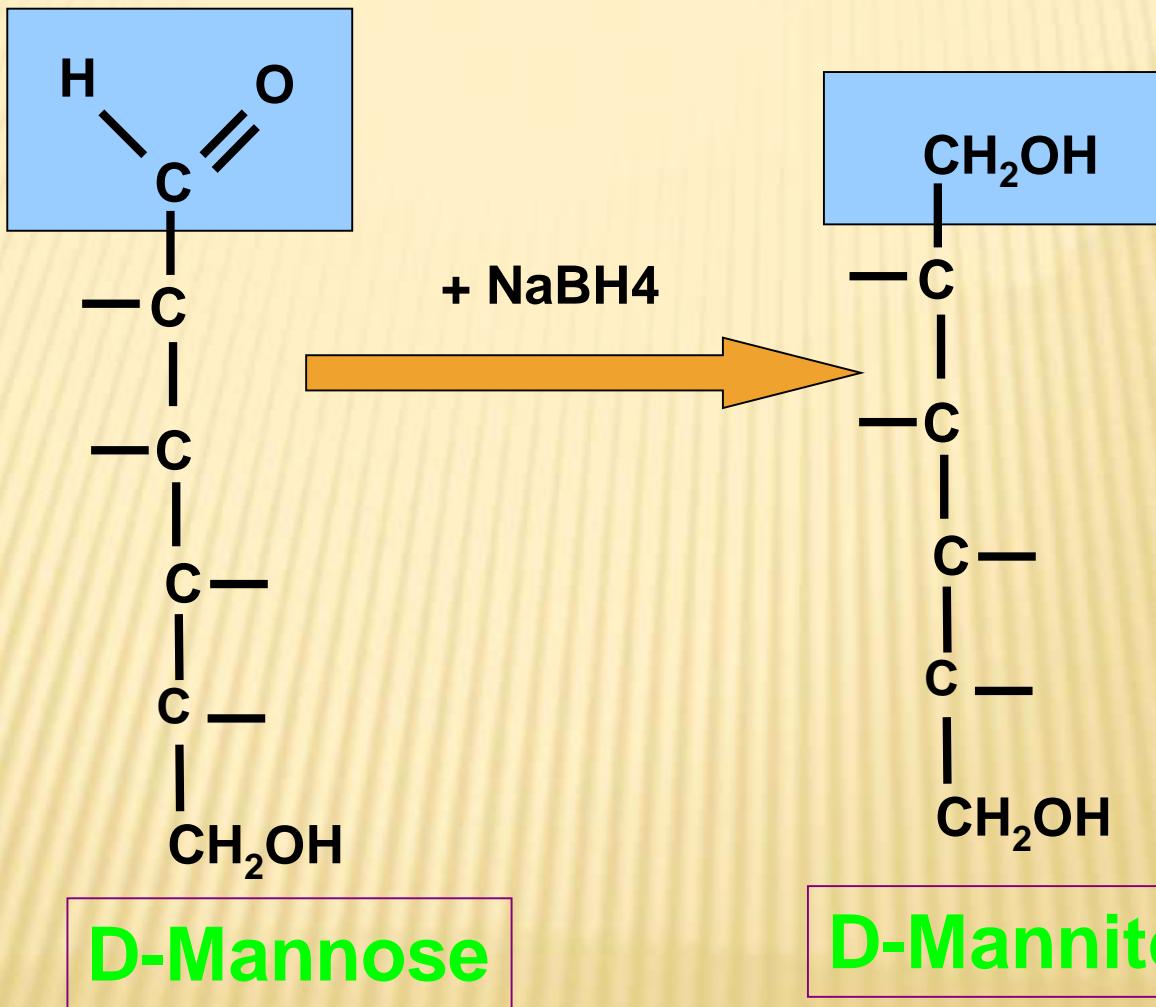
- on obtient le polyalcool correspondant à l'aldose de départ.
- en ce qui concerne les cétooses, on obtient 2 polyalcools épimères. Ainsi le fructose et les deux aldoses correspondantes le glucose et le mannose donnent deux alcools épimères en C2, le sorbitol et le mannitol.

Réduction

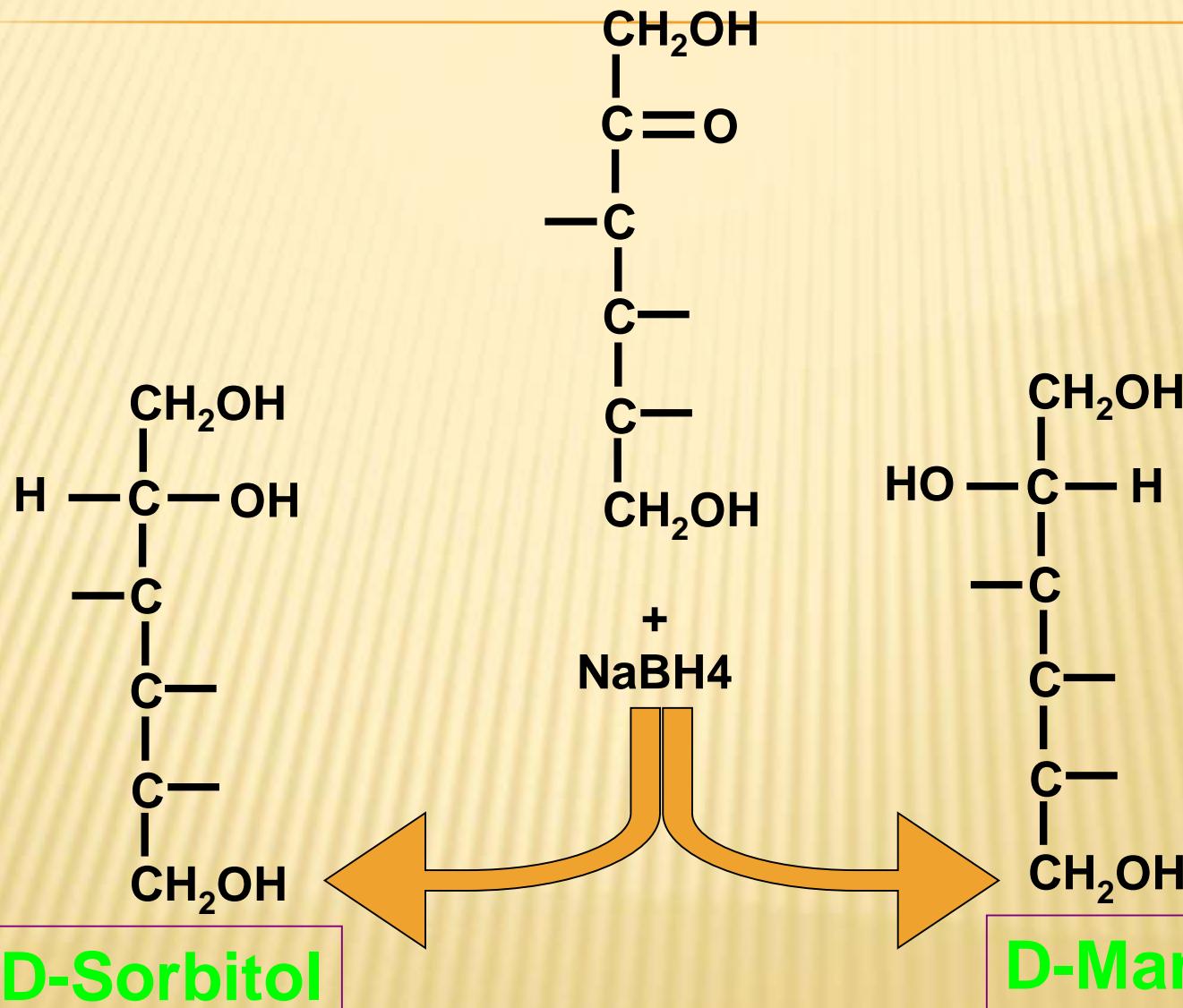
- Glucose  Glucitol (ou Sorbitol)
- Galactose  Galactitol (ou Dulcitol)
- Mannose  Mannitol
- Ribose  Ribitol

Les réactions de réduction se font par voie enzymatique ou par voie chimique (soit par hydrogénéation catalytique, soit par action d'un borohydrure alcalin tel que LiBH_4 ou NaBH_4).

EXEMPLE DU D-MANNOSE (ALDOSE)



EXEMPLE DU FRUCTOSE (CÉTOSE)



EXEMPLE DU FRUCTOSE (CÉTOSE)

Le Fructose donne 2 polyols car la réduction du C= O entraîne la formation d'un *C asymétrique :

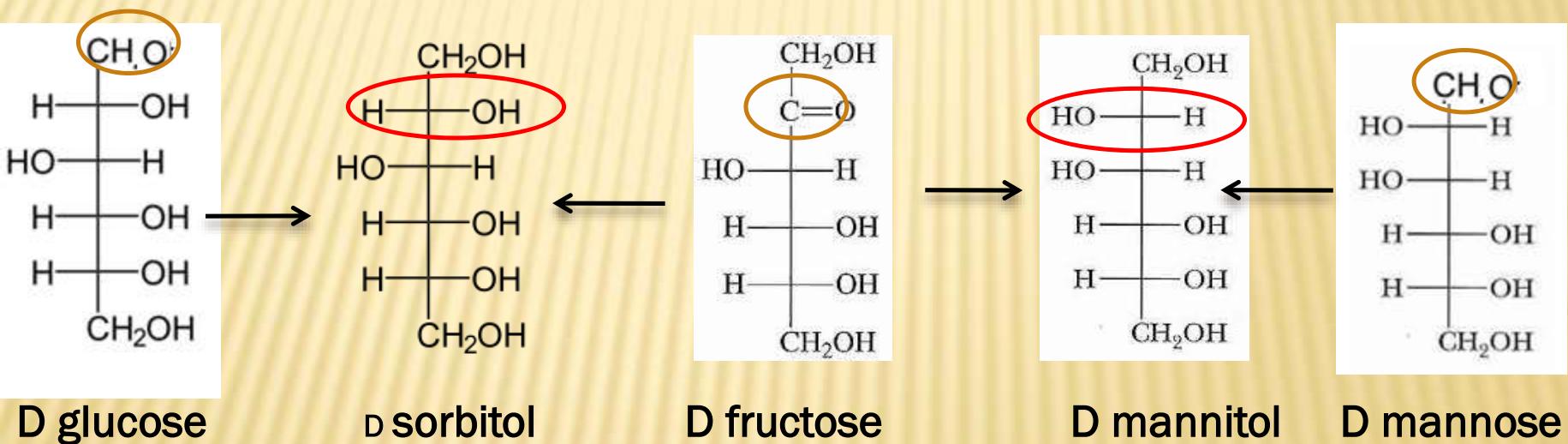
Sorbitol Isomère avec OH en C2 à droite

Fru

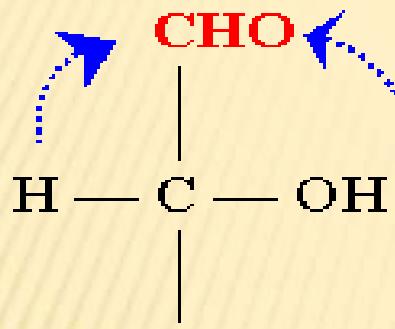


Mannitol Isomère avec OH en C2 à gauche

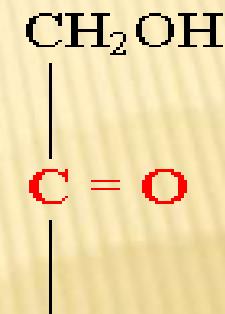
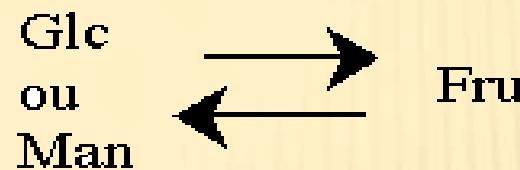
le fructose et les deux aldoses correspondants le glucose et le mannose donnent deux alcools épimères en C2, le sorbitol et le mannitol



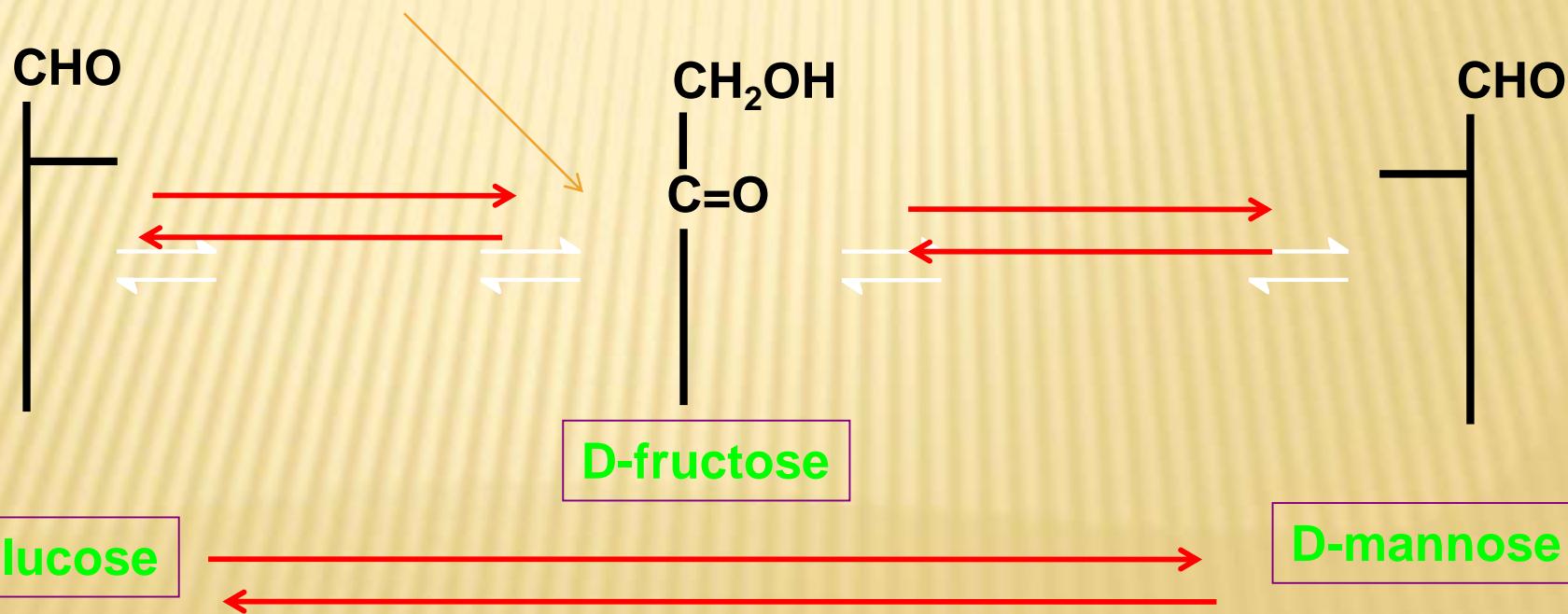
Inter conversion



Aldose



Cétose



Glc



Mannose

Comme nous l'avons vu précédemment, une épimérisation en 4 peut se faire par voie enzymatique grâce à une épimérase :

Glc



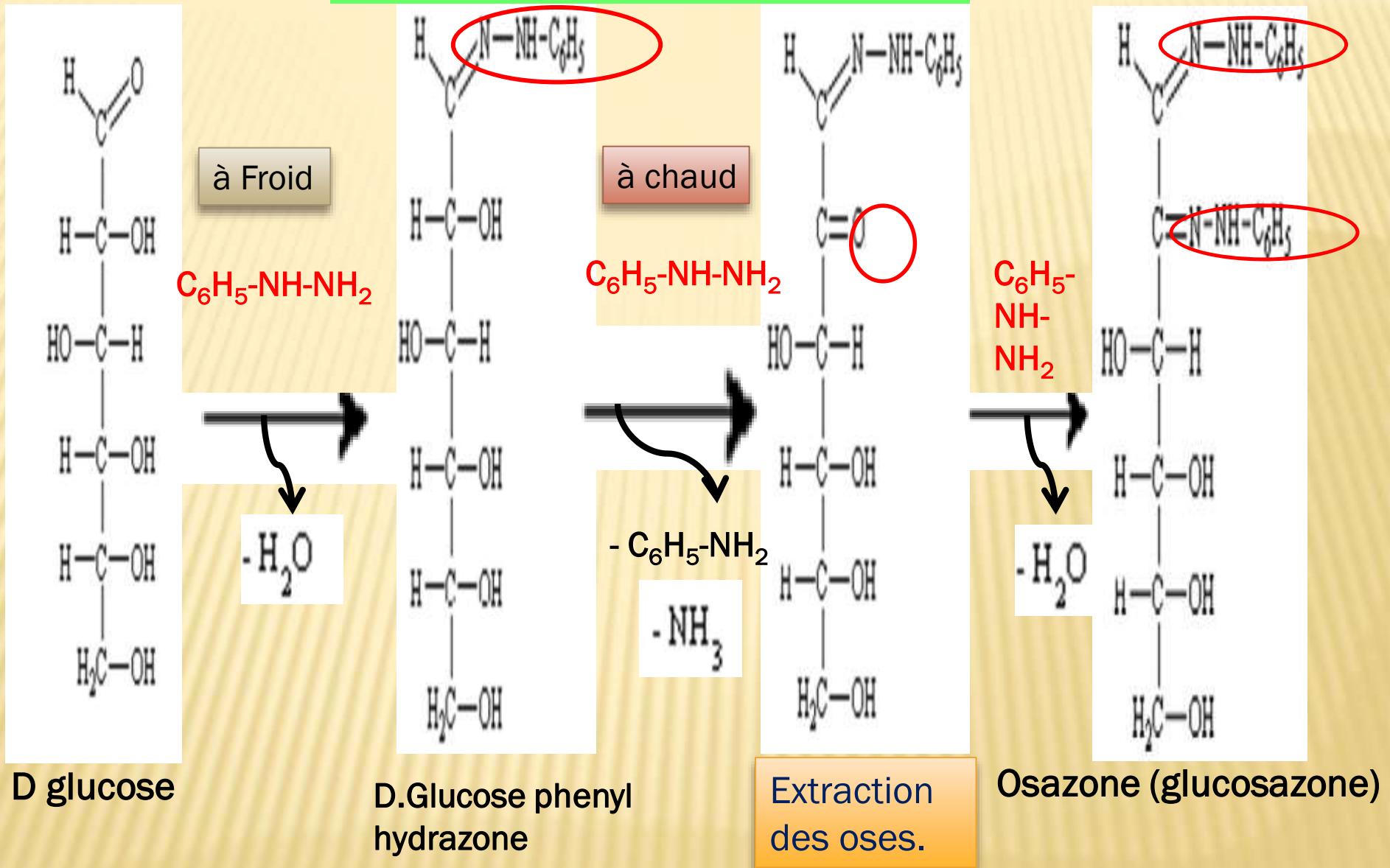
Galactose

➤ Le Galactose est épimère en 4 du Glucose. L'absence d'**épimérase** empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la *galactosémie congénitale* du nouveau-né.

b) action de la Phénylhydrazine

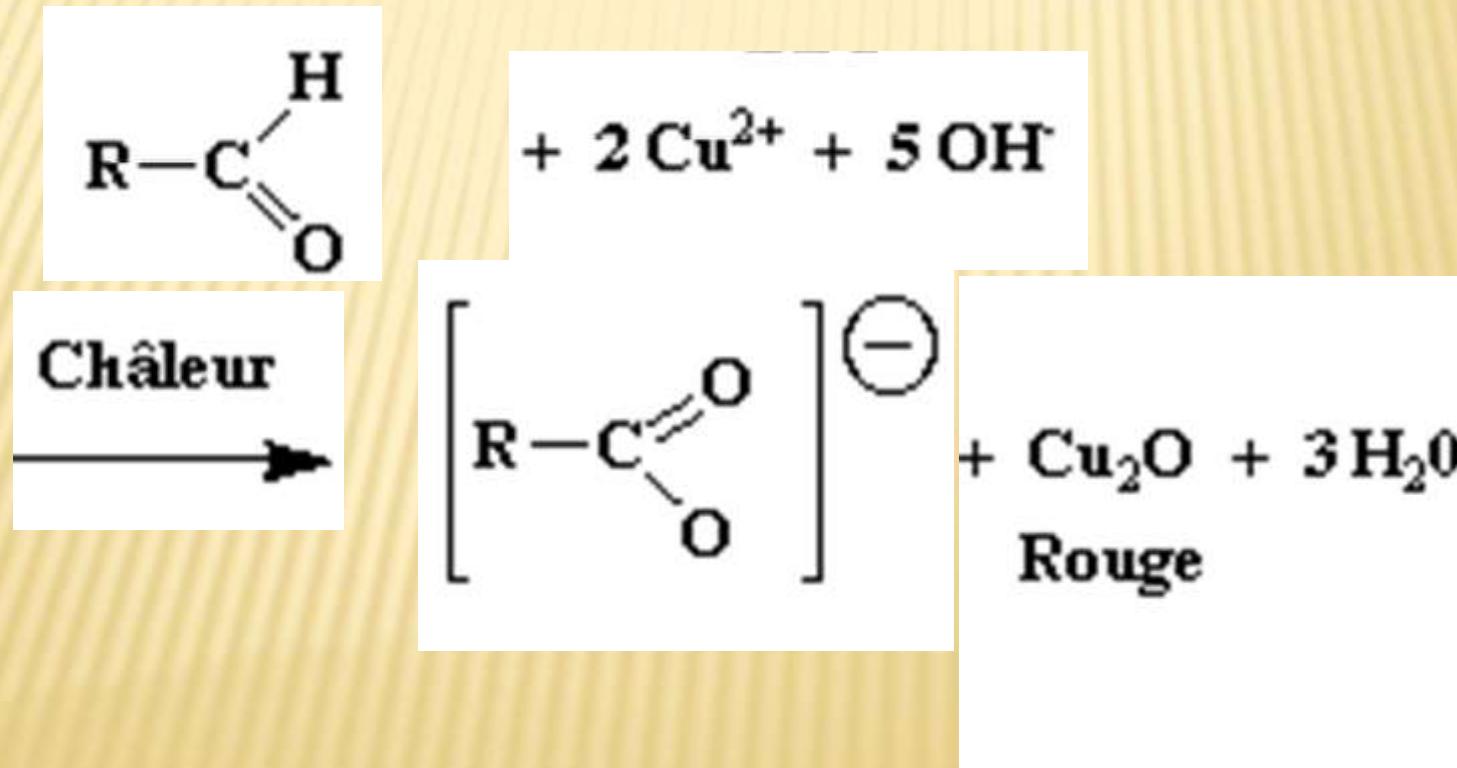
Comme sur les aldéhydes, la phénylhydrazine donne une phényl hydrazone, mais la réaction s'étend à l'alcool secondaire du carbone voisin, si on ajoute deux moles de phénylhydrazine supplémentaires. Le mécanisme complexe n'est pas développé ici. Le produit obtenu est une double phényl hydrazone, appelée osazone, sur chacun des deux premiers carbones, on récupère une mole d'aniline, une d'ammoniac et une d'eau.

Action de la Phénylhydrazine



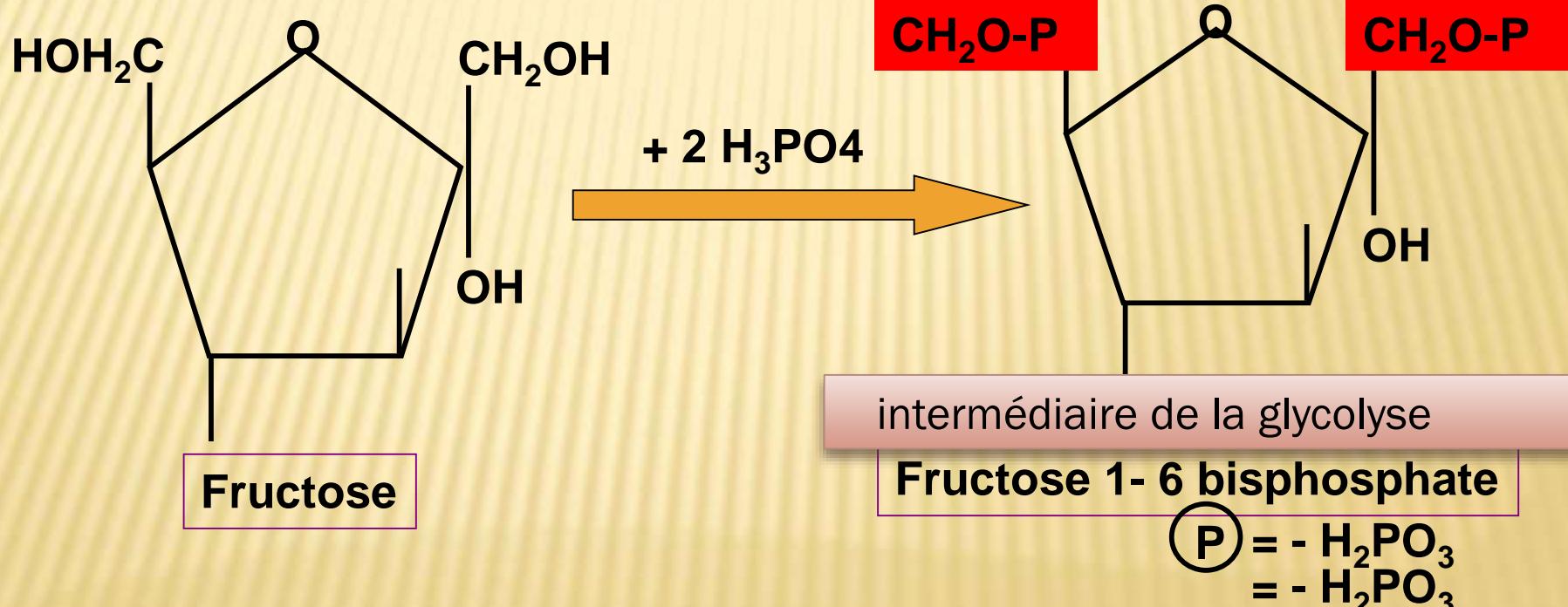
L'osazone cristallise facilement, ce qui simplifie la purification par recristallisation à fin d'analyse d'un sucre impur.

Les ions Cu^{2+} contenus dans la liqueur de Fehling et responsables de la couleur bleue sont transformés en ions Cu^+ par le sucre réducteur . Ces ions s'associent avec l'oxygène pour former de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) qui donne un précipité rouge brique. La liqueur de Fehling se décolore progressivement. Le dosage est terminé lorsque la couleur bleue a disparu.

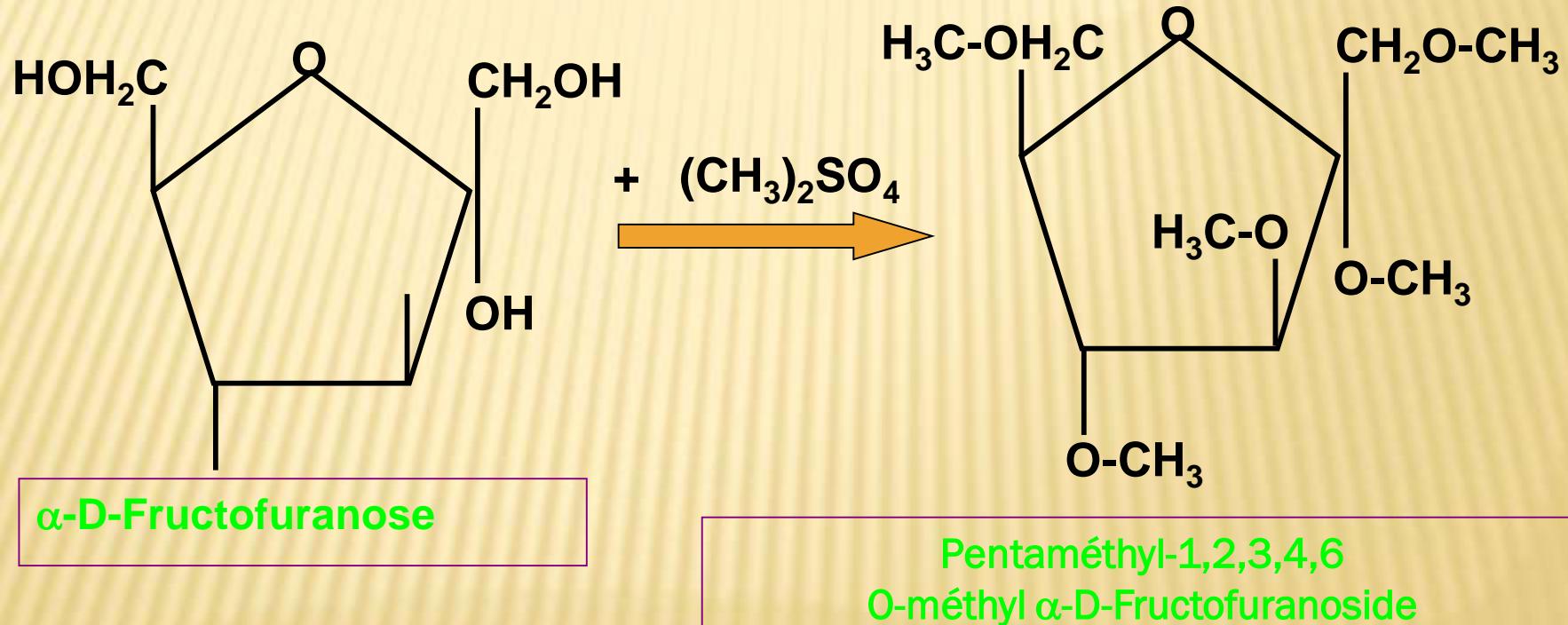


ESTERIFICATION

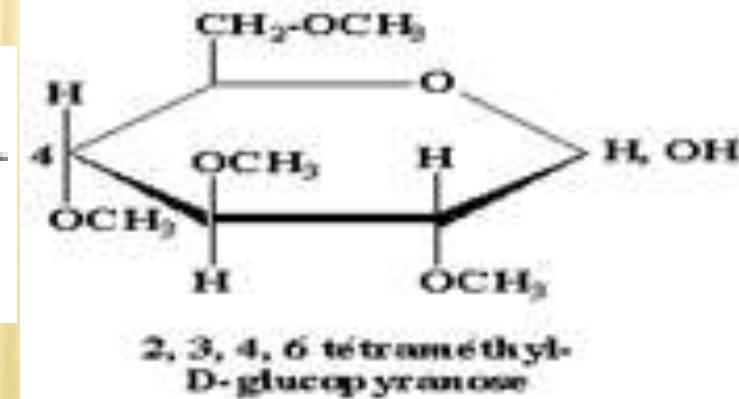
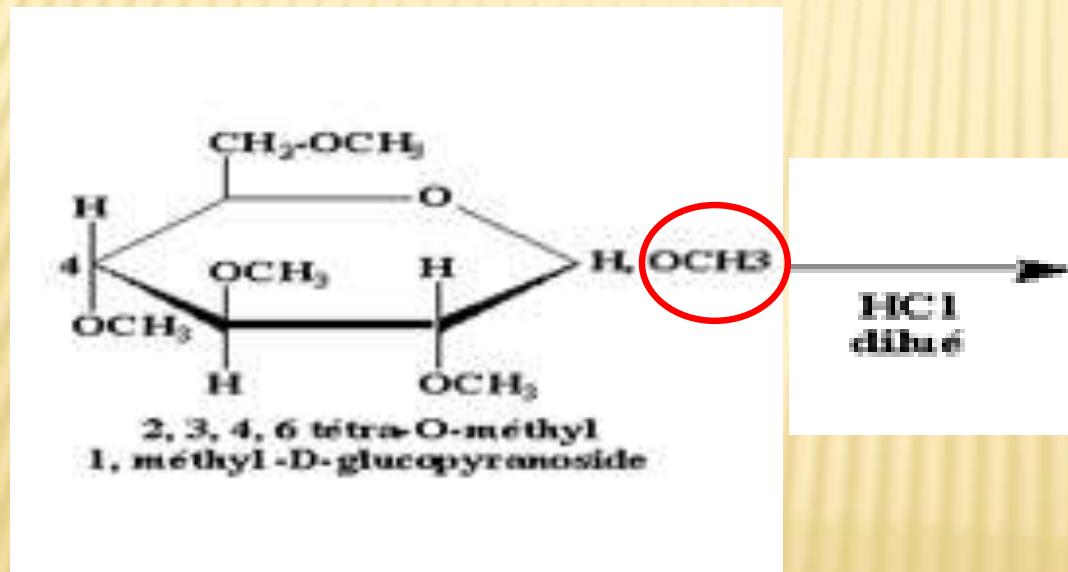
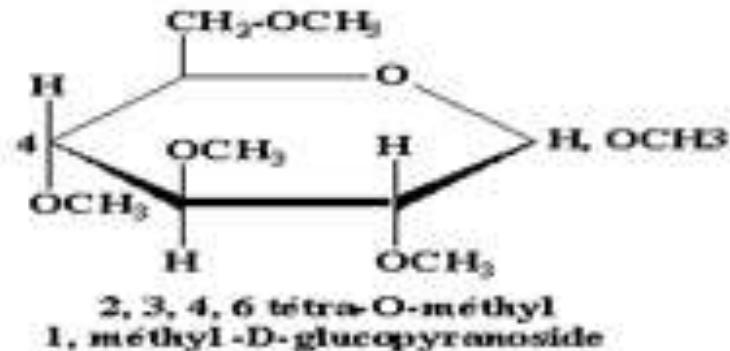
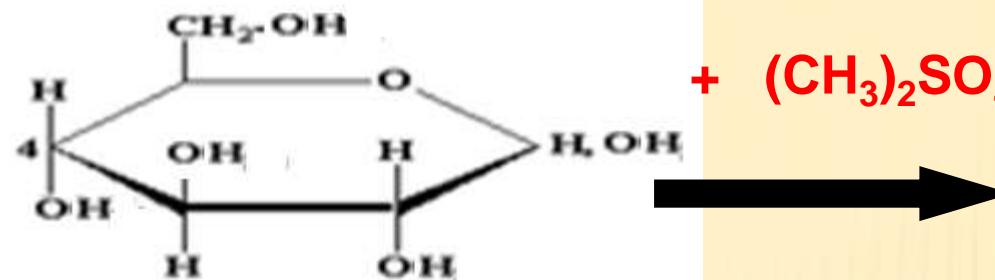
Formation d'esters : Par condensation avec des acides.
Importance des esters phosphoriques



Propriétés liées à la présence des alcools



Perméthylation



Perméthylation

Réalisée avec du sulfate de méthyle en milieu alcalin, et aboutit à la méthylation de tous les hydroxyles libres

Cette réaction est tout particulièrement importante. En effet, les substances obtenues sont les osides ou glycosides et **la liaison** qui joint l'ose à l'alcool ou au phénol est la liaison **O-osidique** ou **glycosidique**.

s'accompagne de la perte du pouvoir réducteur de l'ose et blocage
de la configuration du cycle.

Propriétés dues aux fonctions carbonyl et alcools

Cependant, cette liaison est une liaison osidique qui n'a pas la même stabilité en milieu acide où elle est facilement hydrolysée.
Il faudra donc la distinguer des liaisons ether en la

Etude de quelques oses et dérivés

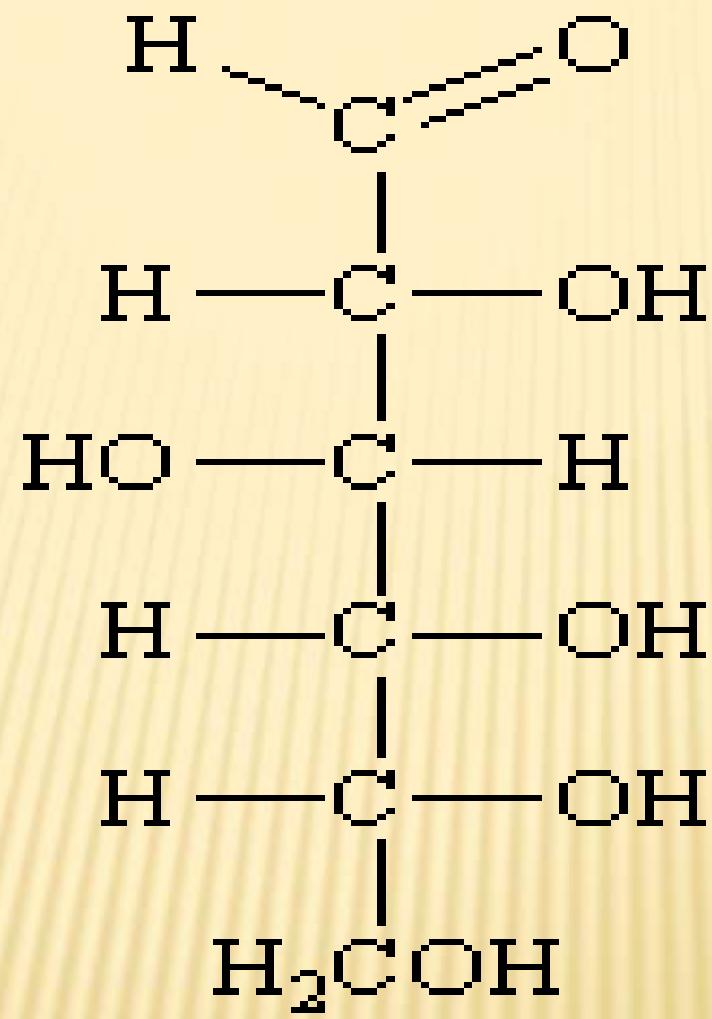
A. Oses simples

Le glucose : Le glucose («gluco», du grec glukus, saveur sucrée) est un aldohexose de formule C₆H₁₂O₆. On le trouve dans les fruits mûrs, le miel, le nectar des fleurs, la sève, le sang et certains sirops.

Extrêmement répandu dans le règne végétal et le règne animal à l'état libre ou combiné à d'autres oses, sous forme phosphorylé ou non. C'est le combustible de la cellule, mis en réserve sous forme de glycogène (règne animal) ou d'amidon (règne végétal). Parmis ces particularités :

- Rôle central dans le métabolisme chez l'homme
- Tous les glucides alimentaires sont transformés en glucose
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose
- Quantité constante dans le sang (glycémie)
- Principal aliment cellulaire, de certain tissu (cerveau et globules rouges)
- Très hydrophile : forte interaction avec l'eau

Selon Fischer il est de la série D et possède un pouvoir rotatoire positif (+).



glucose

- L'arabinose: (aldopentose - pyranose)

L'arabinose est abondant dans le monde végétal. Il contribue à la formation des tissus de soutien.

D'un point de vue structural, en ce qui concerne les oses, il en va de même pour un pentose comme l'arabinose mais dans ce cas il faut regarder au niveau du C₄.

Le D et le L-arabinose sont très largement répandus l'un et l'autre dans la nature, ce qui est un cas assez rare pour une forme L.

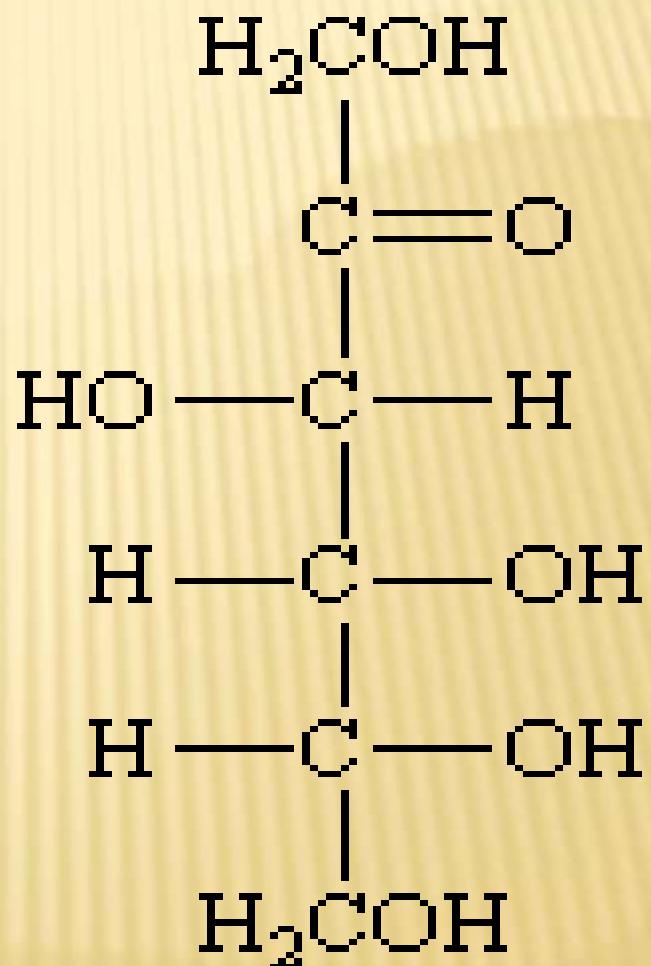
Le L-arabinose n'est pas métabolisé par l'homme qui l'absorbe par l'intestin et l'élimine immédiatement par le rein.

La raison pour laquelle, après une consommation abondante de certains fruits (prune et cerise) riches en L-arabinose, on le trouve dans l'urine humaine (réduisant alors la liqueur de Fehling), cette élimination physiologique d'un pentose en excès a reçu le nom de pentosurie alimentaire, et ne doit pas être confondue avec un processus alimentaire.

Le fructose : (cétohexose - furanose)

En latin **fructus** : fruit. Il existe dans les fruits, d'où son nom, et dans les hydrates de carbone polymères naturels. Il est lévogyre (lévulose) et de la série D.

C'est un cétohexose, c'est à dire que le carbonyle se trouve sur le carbone 2. Il est donc isomère du glucose.



(-)-(D)-Fructose

La réactivité de la fonction cétone est normale. Il donne une réaction positive à la liqueur de Fehling, mais ceci relève de la fonction α -hydroxycétone et non d'un aldéhyde.

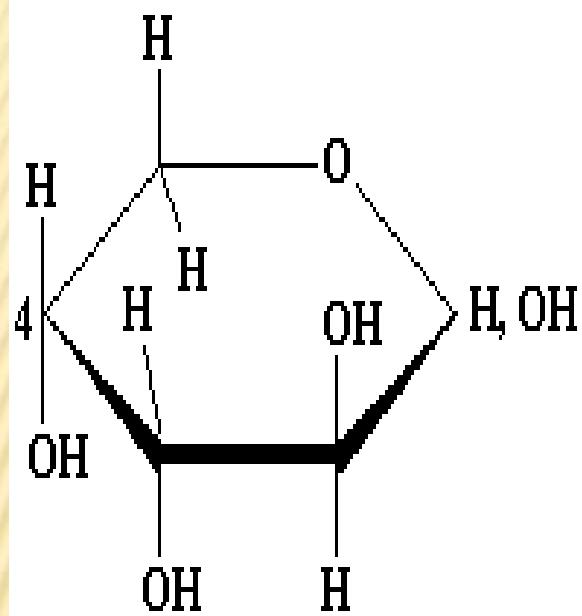
L'action de la phényl hydrazone donne la même osazone que le glucose ce qui suppose une configuration identique des carbones 2,3 et 4. .

C'est le cétose que l'on obtient par interconversion du glucose et du mannose, c'est à dire par épimérisation du C₂ du glucose.

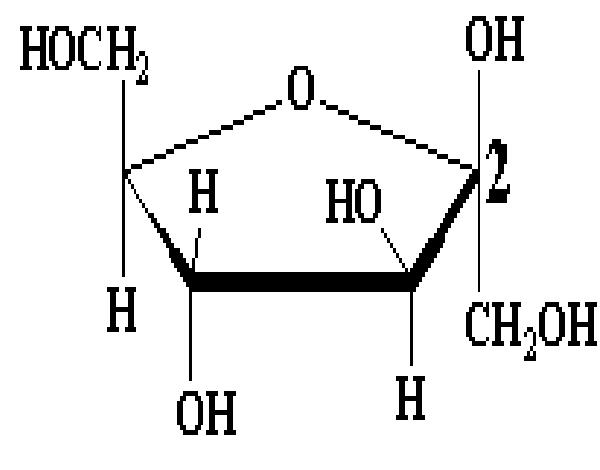
Le fructose est un ose qui souligne l'importance de la forme linéaire: en effet, en ce qui concerne cet ose, la forme linéaire est toujours présente à concentration élevée. Le fructose présente aussi un équilibre tautomère avec des formes cycliques hémiacétaliques. Chacune de ces formes présente un équilibre anomère, les formes furanes sont les plus stables à l'état naturel.

- Le galactose et le mannose:
(aldohexose - pyranose)

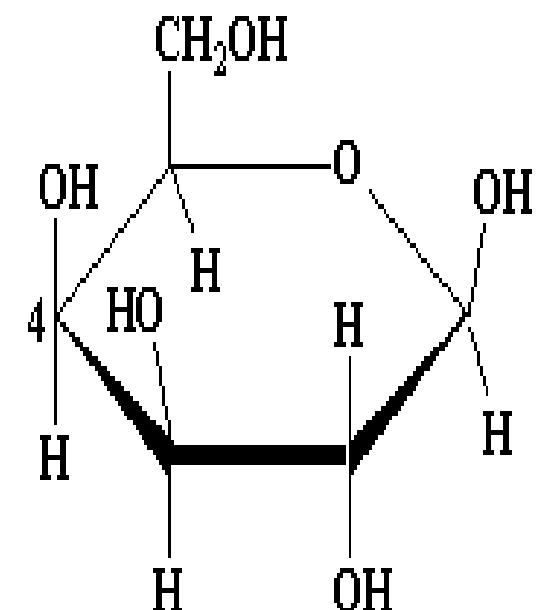
Ces deux oses sont beaucoup moins abondants dans les cellules que le glucose mais on les trouve comme constituants des glycoprotéines et des glycolipides.



D (-) arabinose



β-D · fructofuranose



β-D · Galactopyranose

E. Jaspard (2007)

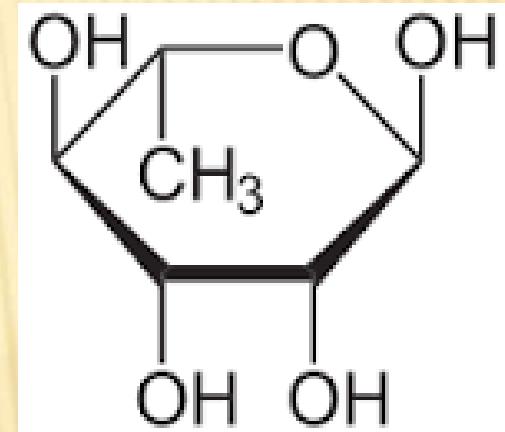
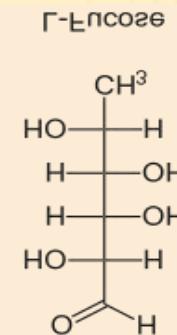
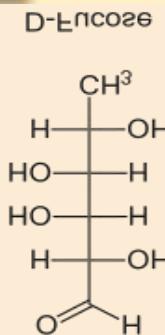
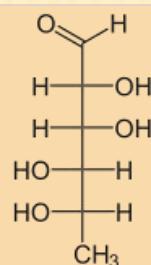
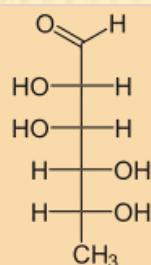
- le D-ribofuranose

Il intervient dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP. La forme furanique est la forme habituelle des pentoses combinés dans les acides nucléiques (ARN). Le BD Ribofuranose est lié aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides).

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

B. Dérivés d'oses

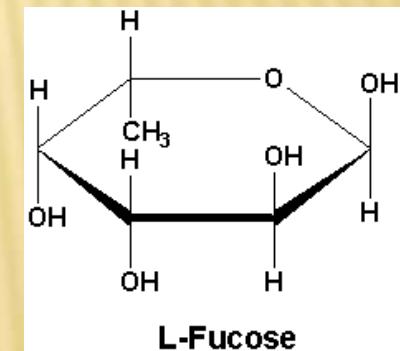
Les 6-désoxyhéxoses



On peut les considérer, soit comme des aldoses dont le **-CH₂OH** terminal est remplacé par un **-CH₃**,

soit comme des aldopentoses dont un hydrogène du **C5** est remplacé par un méthyle et c'est le cas du : **L-rhamnose** ou **6- désoxydé-L-mannose**, il existe chez les végétaux mais n'est pas métabolisé par l'homme.

Le **L-fucose** ou **6-désoxy-L-galactose**, est un constituant des polysaccharides du lait (lait de la femme en particulier) et des glycoprotéines.

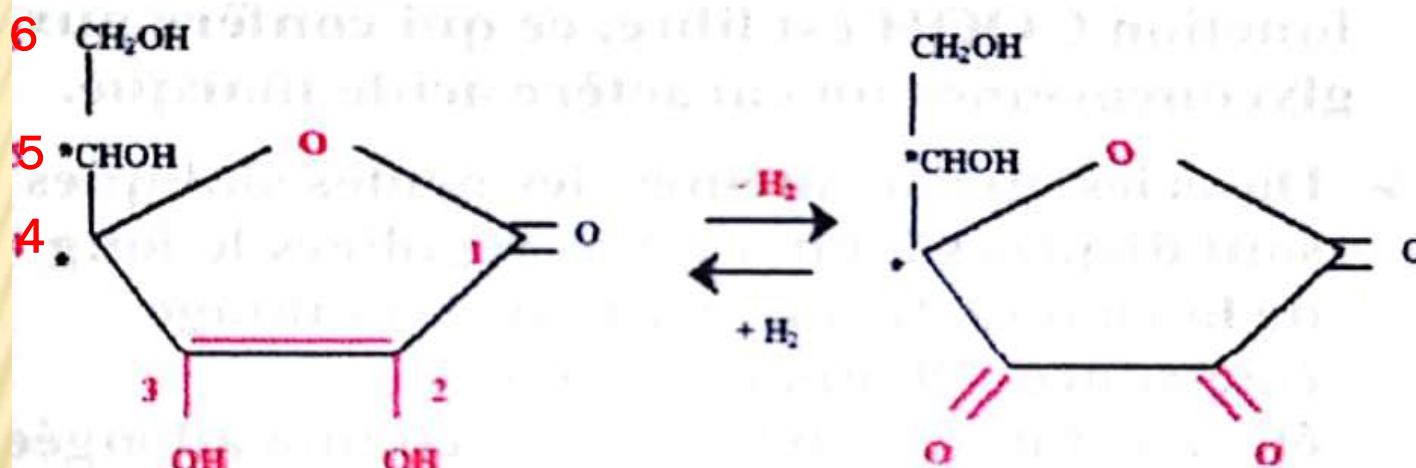


Acide ascorbique = vitamine C

- Les vitamines ne sont pas synthétisées par l'organisme et sont nécessaires en faible quantité.
- La vitamine C est indispensable car elle n'est pas synthétisée par l'organisme chez l'homme. Sa carence conduit au scorbut.
- C'est une vitamine hydrosoluble. Seule la forme L est active
- C'est un monoacide car elle a un seul H mobile. Sa fonction ène-diol est caractéristique.
- Elle possède un pouvoir très réducteur. Elle est donc facilement oxydable en acide déhydroascorbutique qui est aussi biologiquement actif.

Acide déhydroascorbique

Acide ascorbique



Fonction ène-diol : 2 OH portés par 2 C unis par une double liaison

- La vitamine C est indispensable car elle n'est pas synthétisée par l'organisme chez l'homme. Sa carence conduit au scorbut.
- Rôle biologique : c'est le coenzyme de la prolylhydroxylase qui intervient dans la synthèse d'hydroxyproline. Elle intervient aussi dans la synthèse des stéroïdes.
- Sa carence entraîne des anomalies de la synthèse du collagène, la fragilité des parois vasculaires.

- Rôle biologique : c'est le coenzyme de la prolylhydroxylase qui intervient dans la synthèse d'hydroxyproline. Elle intervient aussi dans la synthèse des stéroïdes.
- Sa carence entraîne des anomalies de la synthèse du collagène, la fragilité des parois vasculaires.

La vitamine C est l'ènediol d'une lactone d'acide aldonique.

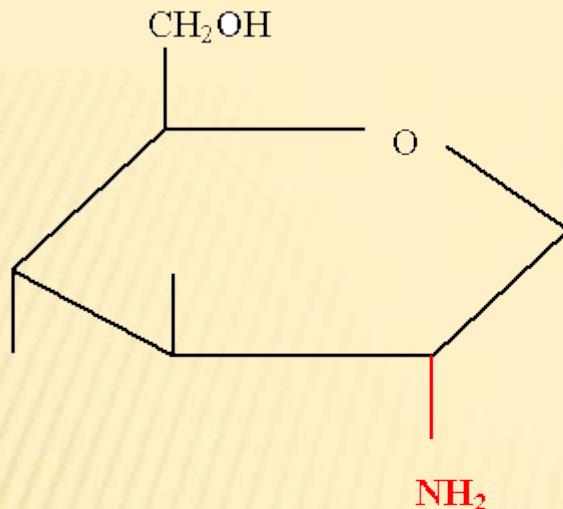
Osamines ou sucres aminés

Les osamines synthétisées sont obtenues par substitution de l'hydroxyle du carbone 2 par un NH_2 . Le groupement aminé est le plus souvent acétylé.

Ce sont des oses très importants: par exemple, la chitine, polyoside constitutif de la carapace des insectes est un polymère de la N-acétylglucosamine avec des liaisons β -1,4.

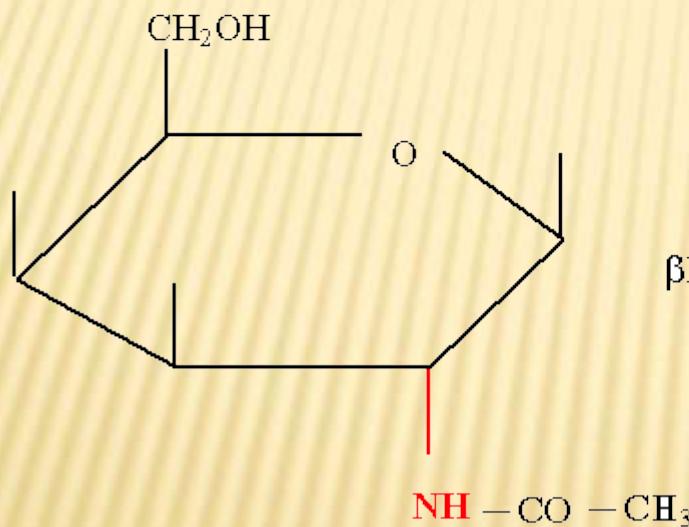
La N-acétyl-mannosamine-6-phosphate est le précurseur des acides sialiques.

Plusieurs antibiotiques, comme l'érythromycine et la carbomycine contiennent dans leurs molécules des sucres aminés. Il y aurait, croit-on une corrélation entre l'activité antibiotique de ces médicaments et la présence de ces sucres aminés.

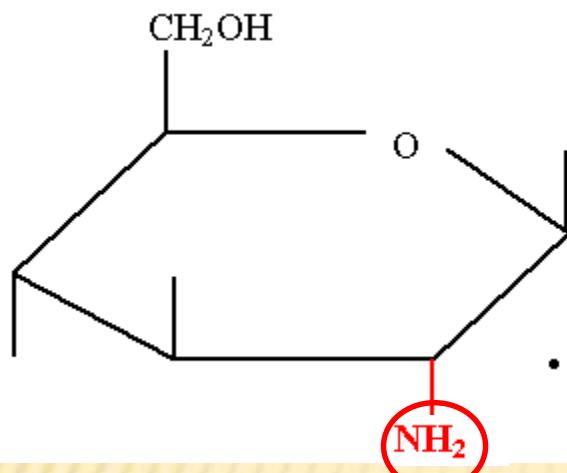


βD Glucosamine

- NH_2 remplace OH en C2
- Le NH_2 peut être acétylé
- N-acétylglucosamine ou N-acétylgalactosamine

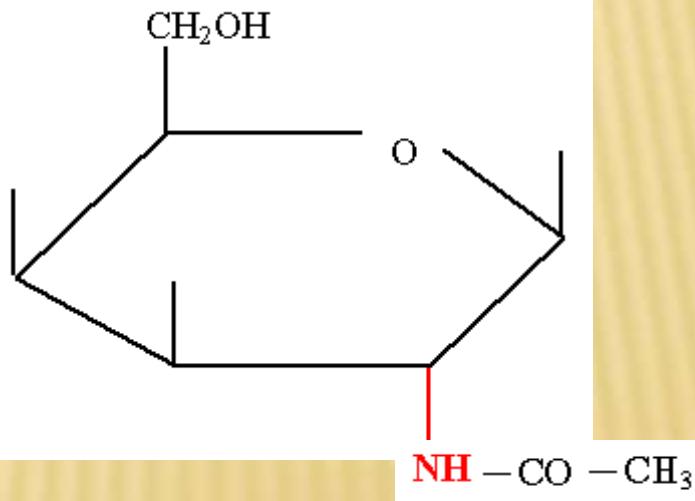


βD N-acetylGalactosamine



βD Glucosamine

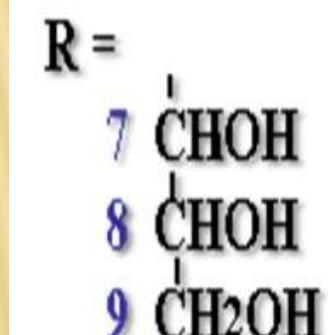
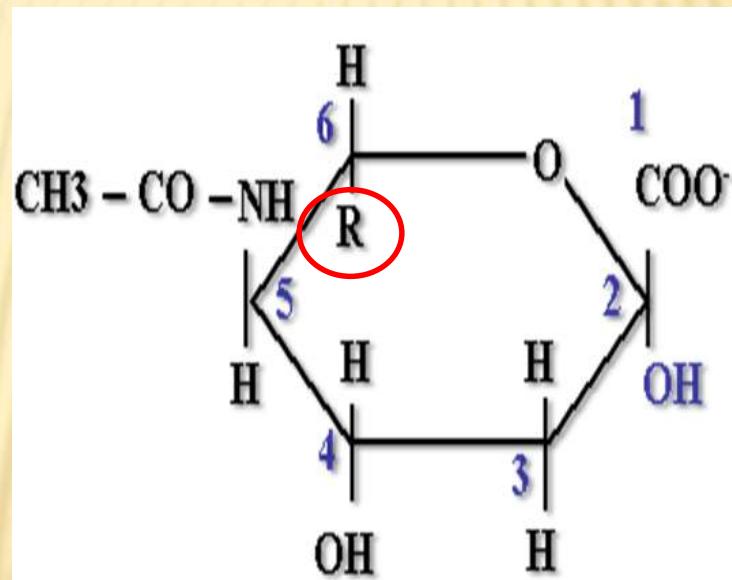
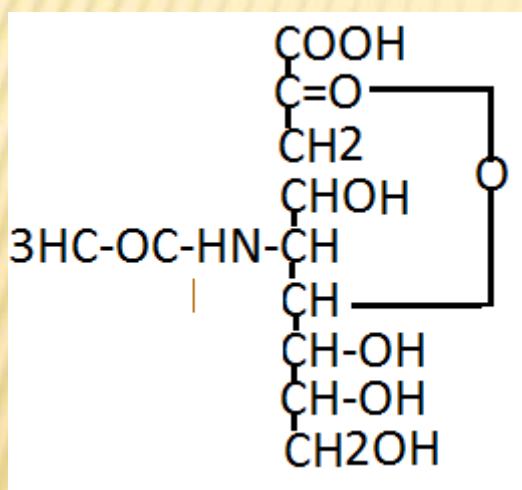
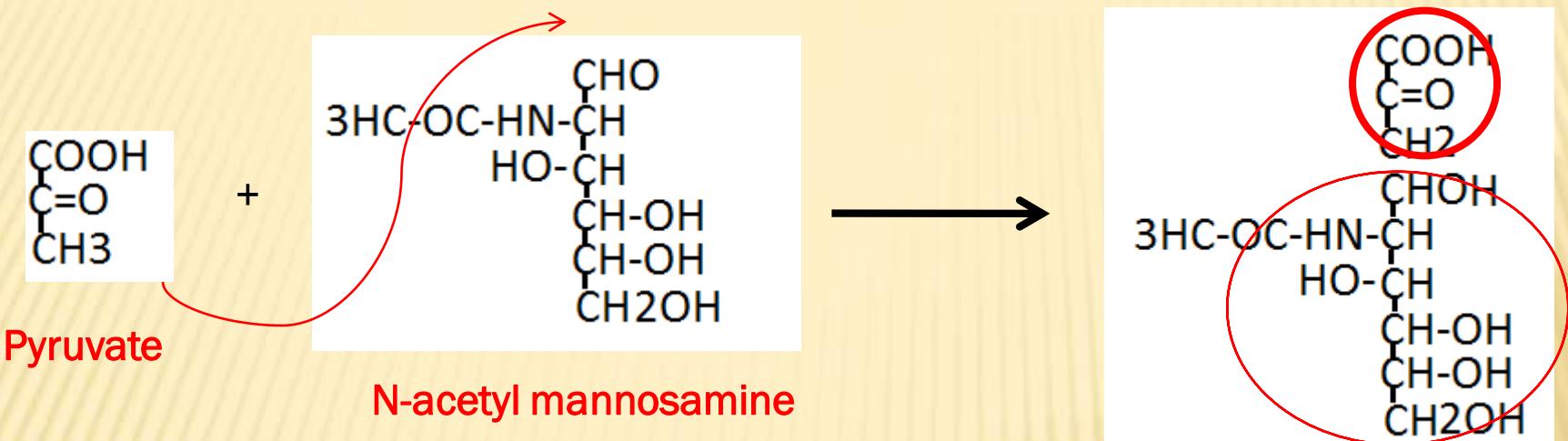
- Le NH₂ peut être acétylé
→ N-acétylglucosamine ou N-acétylgalactosamine

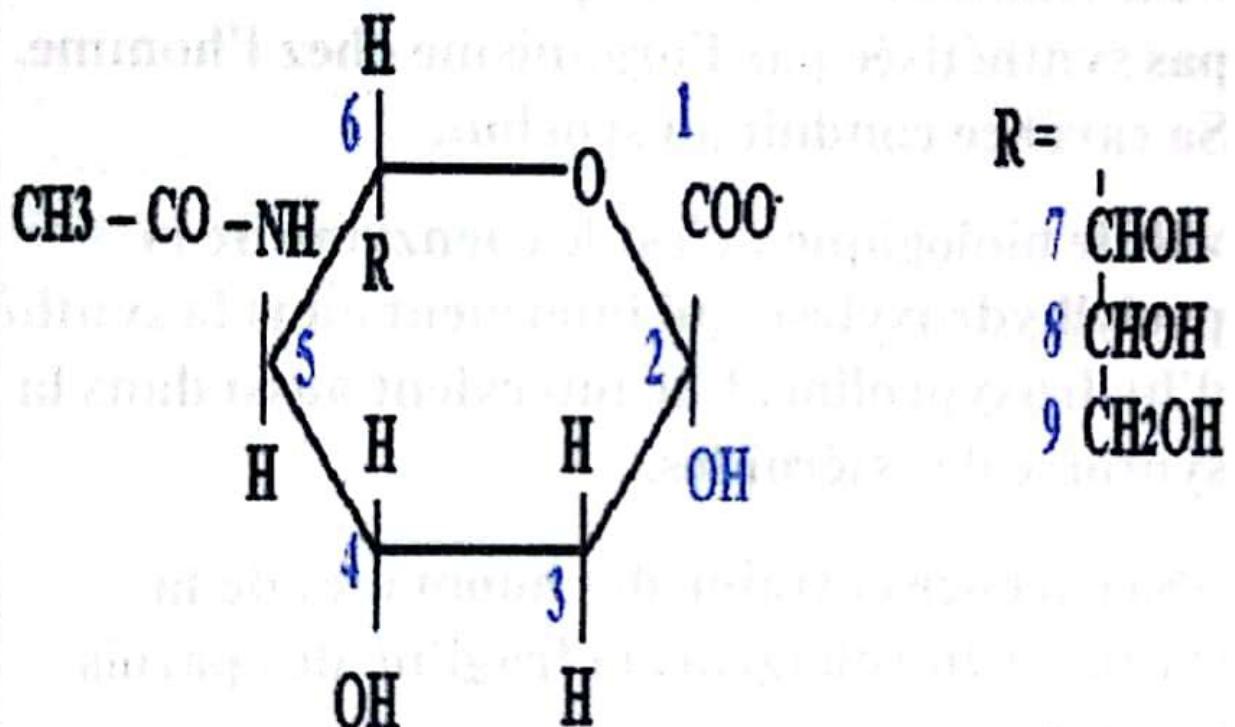


βD N-acétylGalactosamine

Les acides sialiques = Acide N-acétylneuraminique (NANA)

- L'acide neuraminique est le produit de condensation de : Acide pyruvique (phospho enol pyruvate PEP) et le 6 phospho N-acétyl mannosamine.
- Ce sont des constituants des glycoprotéines et glycolipides de la paroi des cellules eucaryotes.
- Les acides sialiques dérivent tous de l'acide neuraminique dont le plus courant est l'acide N-acétyl neuraminique (NANA).





Ce sont des composés caractéristiques des glycoprotéines. Ils s'y trouvent en bout de chaîne liée par une liaison α -glycosidique. La fonction COOH est libre, ce qui confère aux glycoproyéines un caractère acide marqué.

Dans les glycoprotéines, les acides sialiques sont disposés à intervalles réguliers le long de la chaîne. Ils forment ainsi un nuage électronégatif qui, par répulsion électrostatique, maintient la chaîne allongée sous forme de bâtonnet. Il s'ensuit une grande viscosité de ces composés.

Les acides muramiques

L'acide muramique N-acétylé est un composant de la muréine, haut polymère de nature glycopeptidique qui forme le support fondamental des parois bactériennes.

L'acide muramique N-acétylé dérive lui-même de la N-acétyl-glucosamine. La biosynthèse se fait également à partir du phosphoénol pyruvate.

Les sucres phosphate

Il y a formation d'esters phosphoriques sous l'action de kinases qui transfèrent le groupe phosphate terminal de l'ATP. Utilisés comme source d'énergie, c'est sous leurs formes phosphorylées que les oses sont interconvertis et donc métabolisés (voie de la glycolyse et voie des pentoses phosphate par exemple).

La liaison ester-phosphate est hydrolysée par des phosphatases. Les esters phosphoriques du glucose et du fructose peuvent être considérés comme les produits de l'assimilation photosynthétique.

L'a-D-ribose-5-phosphate et l'a-2-désoxy-D-ribose-5-phosphate sont par ailleurs les deux oses constitutifs des acides nucléiques.

MILES OSIDES

Bien qu'il existe des oses à l'état libre dans des tissus animaux ou végétaux, ils sont généralement soit sous forme polymère avec d'autres sucres (Holosides) soit associés avec d'autres molécules (Hétérosides). Les parties glucidiques de ces macromolécules sont généralement des cycles pyranoses ou furanoles et lorsque la liaison se fait sur le carbone anomère, il existe des variétés α et des β .

Selon que ces macromolécules sont de taille modeste (10 motifs,) on parle de Oligoholosides, ou de grande taille (3000 motifs) de polyholosides.

La liaison entre deux motifs est appelée liaison glycosidique.

Les Oligoholosides

Ils sont formés de quelques molécules de sucres reliées par une liaison glycosidique (éther) après élimination d'eau.

Plusieurs cas sont à considérer :

- selon la nature du ou des sucres monomères.
- la nature du cycle (pyranose/furanose),
- le type de carbone de liaison anomère ou pas
- la configuration du carbone anomère, ou β s'il est lié.

Les **DIHOLOSIDES**. Saccharose, maltose, lactose et cellobiose.

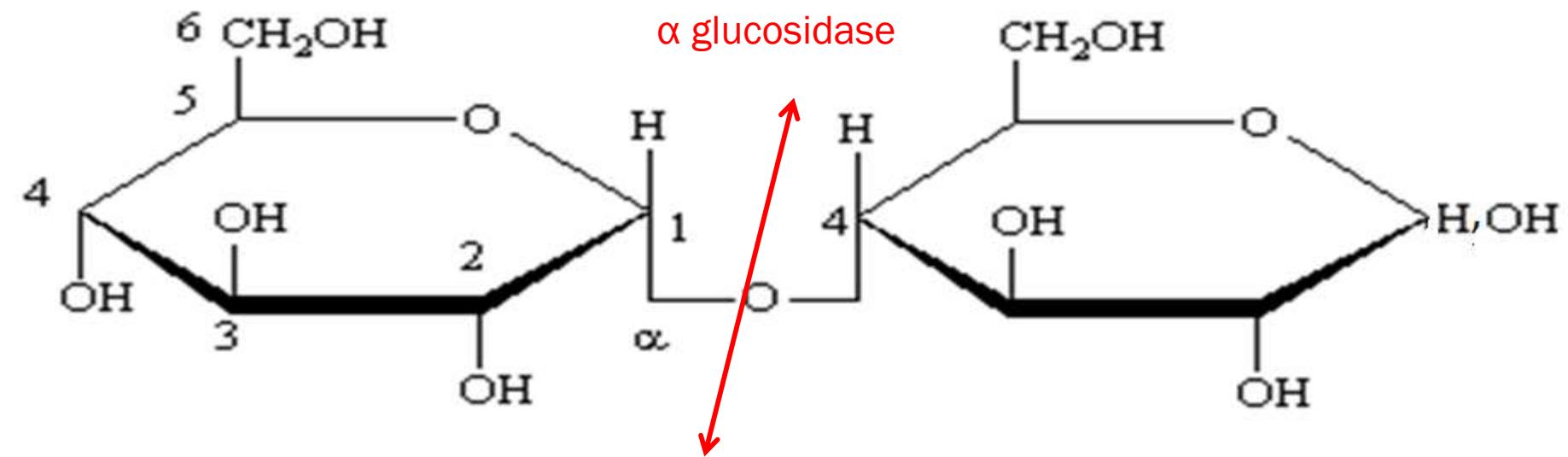
Quelques diholosides très importants

1. Le maltose:

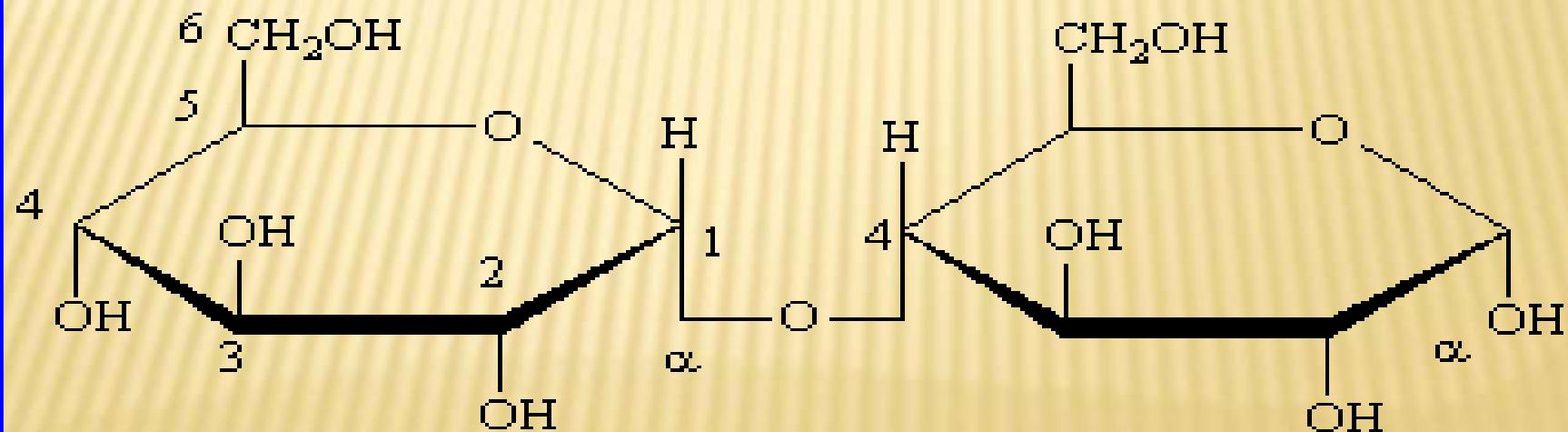
Ce diholoside est libéré par hydrolyse de *l'amylose* (voir ci-après), qui est un polymère de résidus glucose: il s'agit de l' α -D-glucopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose.

Les résidus de glucose sont libérés par hydrolyse chimique ou par une enzyme: l' α -D-glucosidase.

C'est un sucre **réducteur** puisque l'hydroxyle du carbone anomère du second glucose est libre.



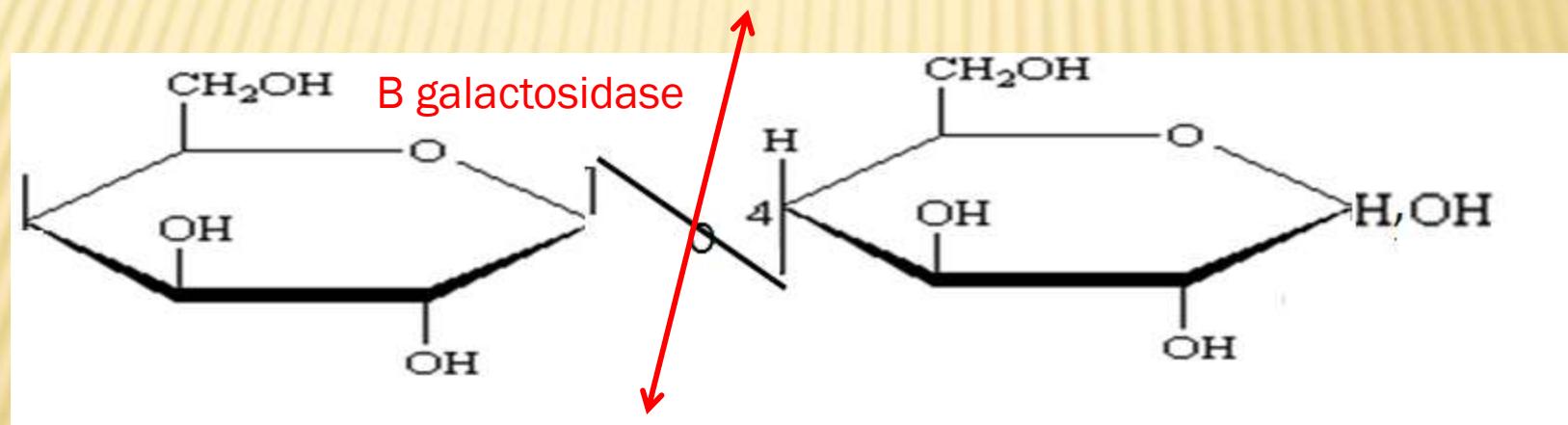
Le carbone anomérique du second glucose n'étant pas pris dans la liaison, il peut donner une mutarotation et il existe une forme α et une forme β du maltose. La forme ouverte est elle-même possible, ce sucre est réducteur et peut réagir par sa fonction aldéhyde. Il donne une osazone.



2. Le lactose:

C'est le sucre du lait, c'est son principal constituant, sa teneur est 5% dans le lait, propre au règne animal, synthétisé dans les glandes mammaires. Il s'agit du β -D-galactopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose.

C'est le seul diholoside réducteur trouvé à l'état naturel.

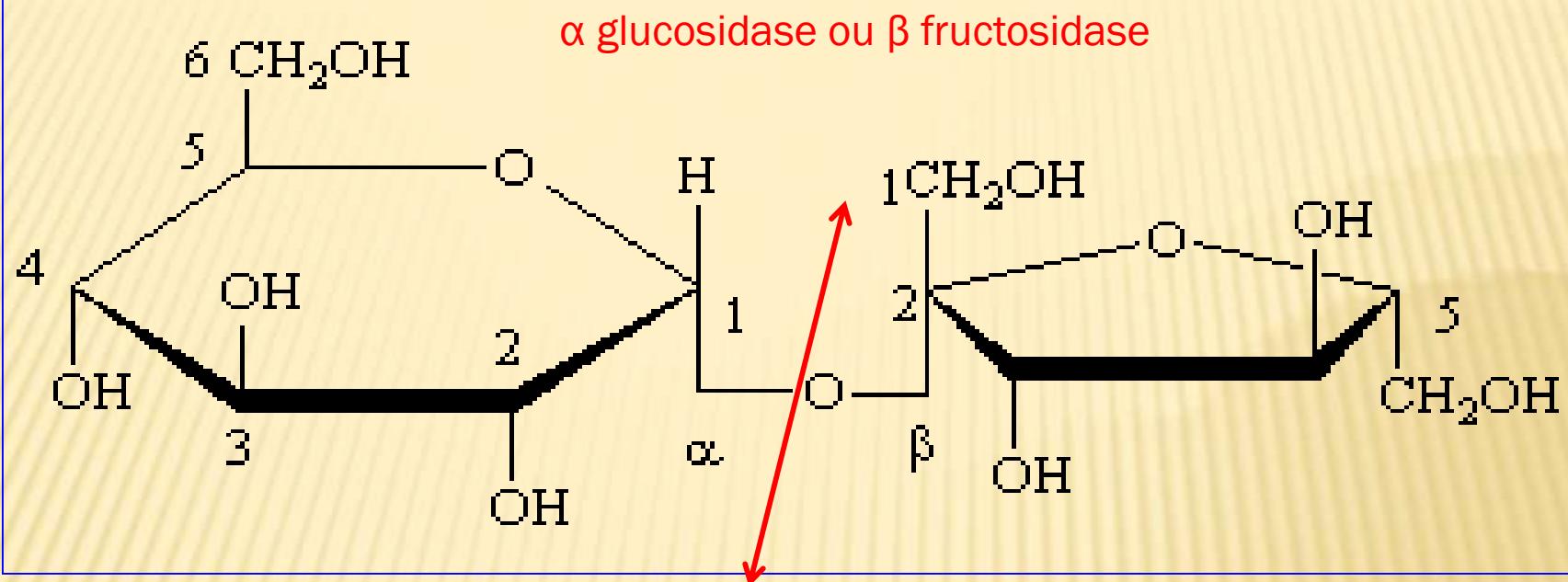


lactose

3. Le saccharose

En grec **sakkaron**, sucre. C'est un sucre extrêmement représenté dans le règne végétal et tout particulièrement dans la canne à sucre et la betterave. C'est un composé économiquement important.

Il est formé d'une liaison D-glucose/D-fructose, qu'il libère par hydrolyse. Cette réaction est réalisable en milieu acide dilué, soit par une invertase. Cette réaction est nommée inversion du saccharose, car le saccharose est dextrogyre et ses produits d'hydrolyse sont lévogyres.



Le glucose est sous forme pyrane, lié par le carbone anomérique en α , le fructose est sous forme furanose, lié par le carbone anomérique en β .

Avec le tréhalose, c'est le seul diholoside non reducteur trouvé à l'état naturel : l'hydroxyle du carbone anomère du fructose est engagé dans la liaison osidique avec le glucose: ainsi, on peut considérer le saccharose comme étant l' α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside.

La liaison éther n'est plus réductrice et le saccharose ne peut réagir avec la liqueur de Felhing.

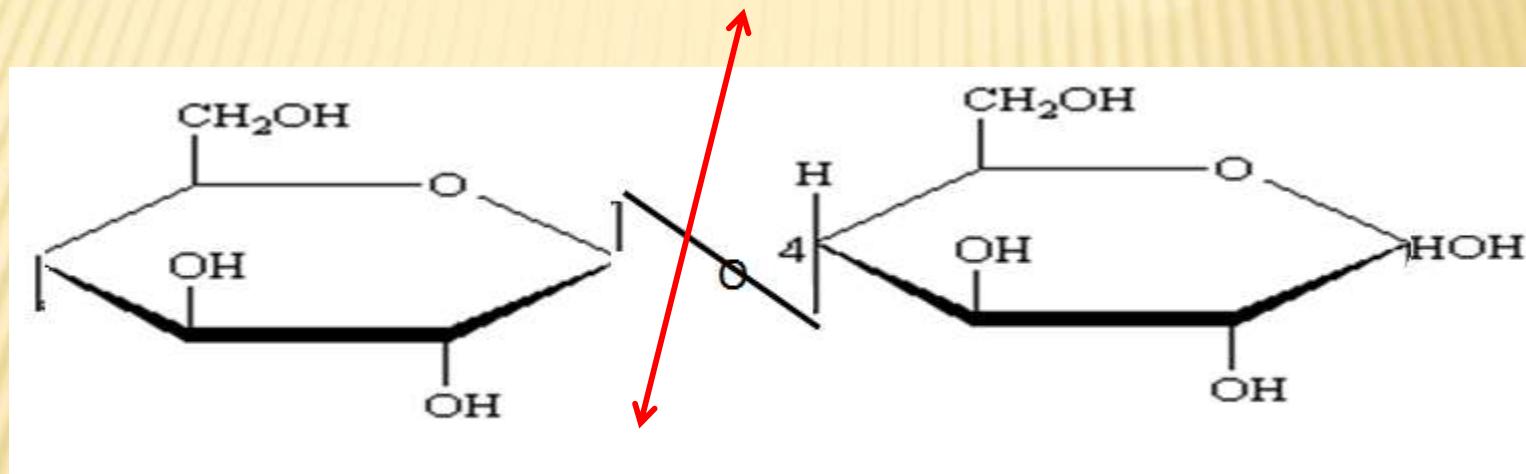
La méthylation suivie d'hydrolyse donnera donc du 2,3,4,6 tétra-O-méthyl-glucose et du 1, 3,4,6 tétra-O-méthyl-fructose.

Enfin, les solutions de saccharose présentent un pouvoir rotatoire mais pas le phénomène de mutarotation.

4. Le cellobiose

Ce sucre provient de la dégradation de la cellulose. Il s'agit du β -D-glucopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose. C'est donc un épimère du lactose

β glucosidase



cellobiose

Deux triholosides: le gentianose et le raffinose

Ces triholosides sont des dérivés du saccharose :

1. Gentianose :

Dérivé β -D-glucopyranosyl, c'est donc le β -D-glucopyranosyl-(1,6)- α -D-glucopyranosyl-(1,2)- β -D-fructofuranoside

2. Raffinose :

Dérivé α -D-galactopyranosyl, c'est donc
L' α -D-galactopyranosyl-(1,6)- α -D-glucopyranosyl-(1,2)- β -D-Fructofuranoside.

Les POLYHOLOSIDES

Ce sont des polymères de masse molaire très élevée, résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses. Ce sont la cellulose, l'amidon et le glycogène.

1. La Cellulose:

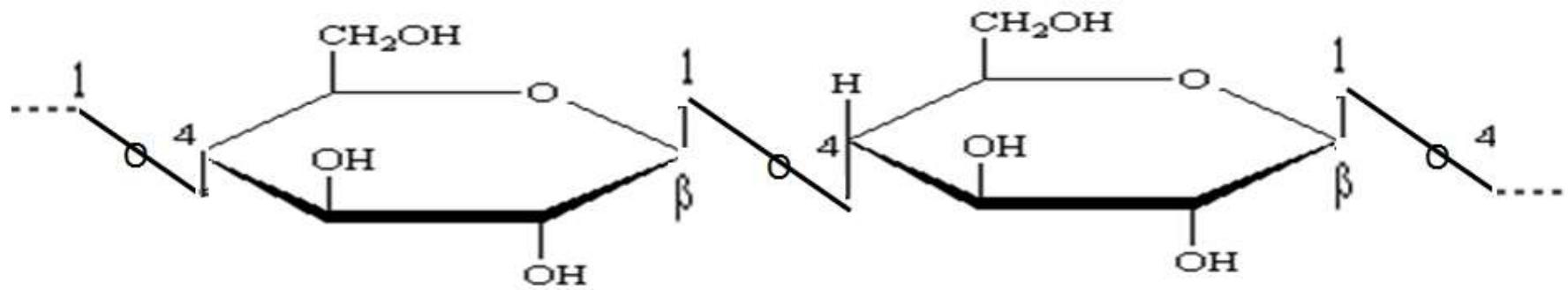
C'est la biomolécule la plus importante en masse à la surface de la terre et elle contiendrait la moitié du carbone disponible sur la terre.

Elle est constituée d'un enchaînement de, β -glucopyranose liés en C1 β /C4. On y retrouve la structure du β -cellobiose. La masse molaire est évaluée à 500 000 soit 1500 enchaînements cellobiose, mais des mesures conduisent à des valeurs nettement supérieures allant jusqu'à 12 000.

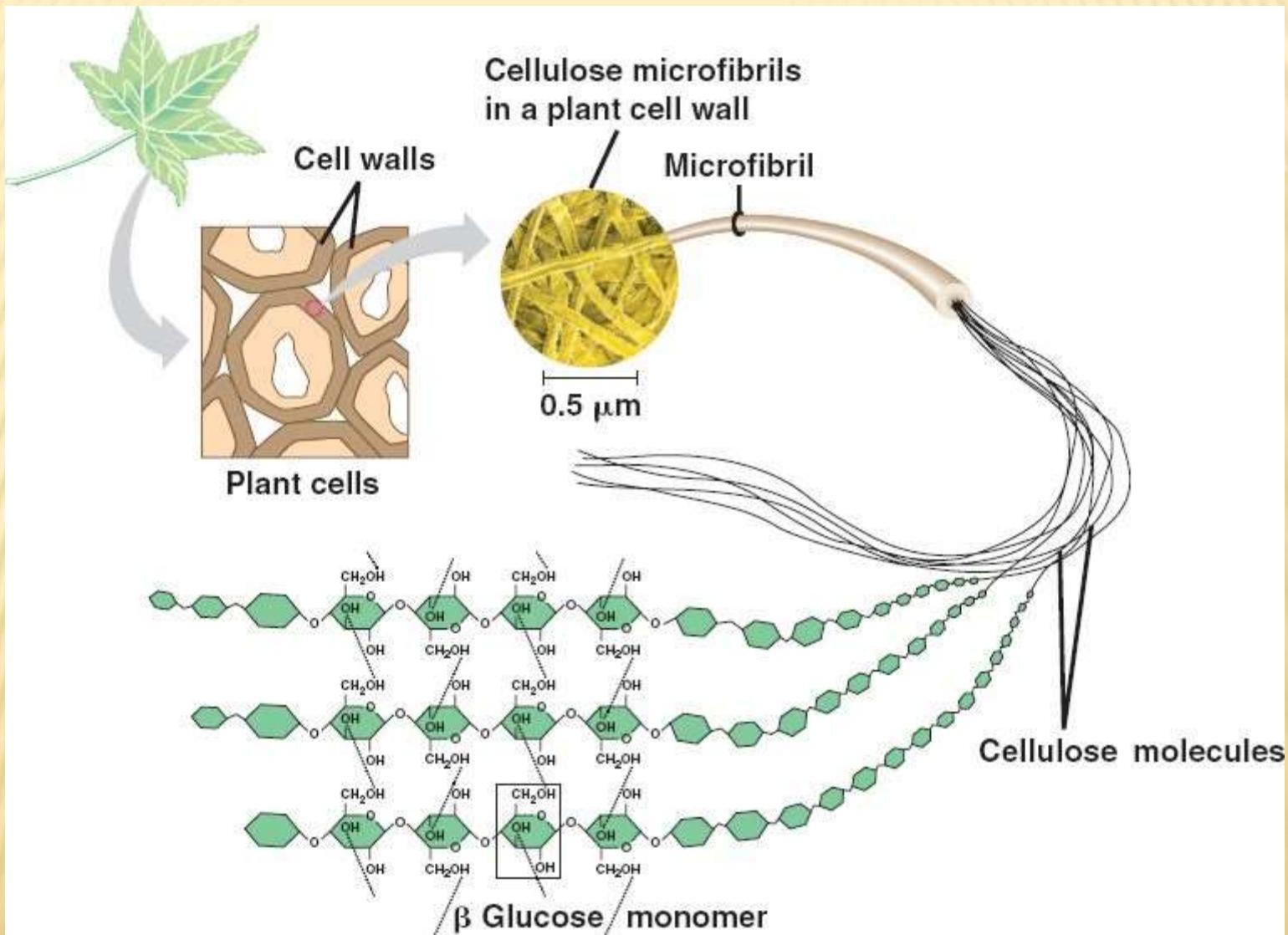
C'est le constituant de la paroi des cellules végétales. Le coton, comme le papier filtre, est constitué de 98% de cellulose. Le bois et la paille en contiennent 50%.

La cellulose n'est pas attaquable par les sucs digestifs des omnivores: l'homme est incapable de digérer la cellulose car il est dépourvu d'enzymes actifs sur les liaisons β -glucosidiques.

De plus, les enzymes qui la dégradent, les cellulases, sont très peu répandues: les ruminants, les escargots et certaines bactéries. Son hydrolyse fournit du cellobiose, puis du glucose.



La cellulose n'est pas attaquable par les sucs digestifs des omnivores: l'homme est incapable de digérer la cellulose car il est dépourvu d'enzymes actifs sur les liaisons **β -glucosidiques**.



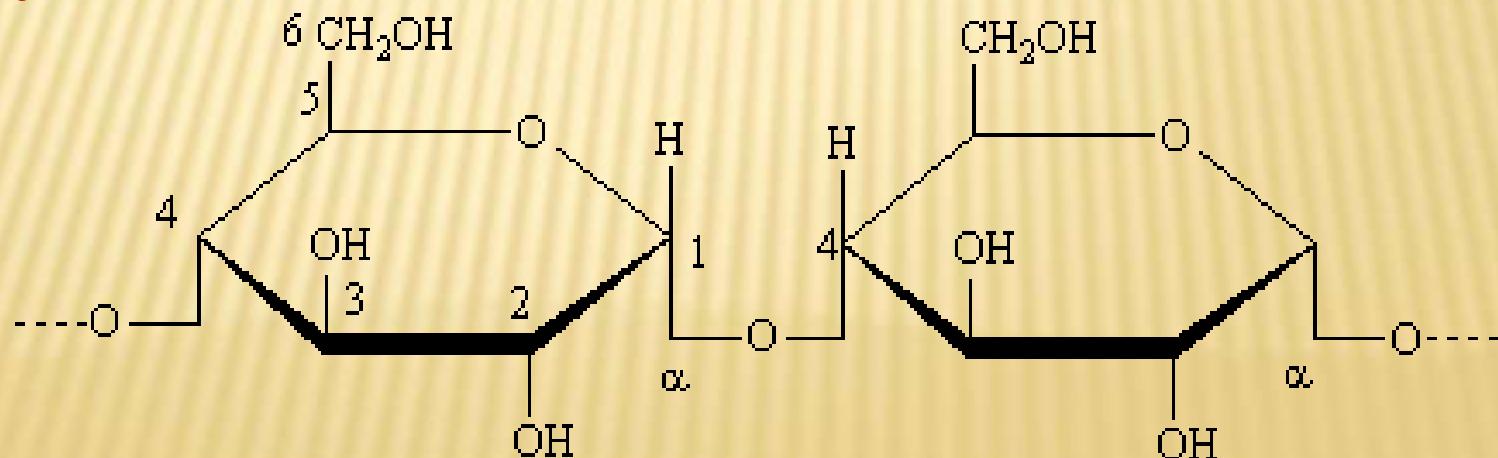
2. L'amidon:

C'est une molécule fondamentale pour l'alimentation humaine d'une grande partie de la planète, populations sédentaires et agricole, mangeur de blé, riz, maïs, pomme de terre, manioc, igname etc.

C'est un polymère de glucose, dans les plantes il constitue le matériel nutritif de réserve. C'est le polyside de *réserve des végétaux*. Il est composé d'*amylose* pour 20% et d'*amylopectine* pour 80%. Comme la cellulose l'*amylose* est un polymère linéaire du glucose.

Il est soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide. La jonction est C1 α /C4. Ce qui conduit à un motif maltose, et c'est ce disaccharide qu'on obtient par hydrolyse de l'amylose.

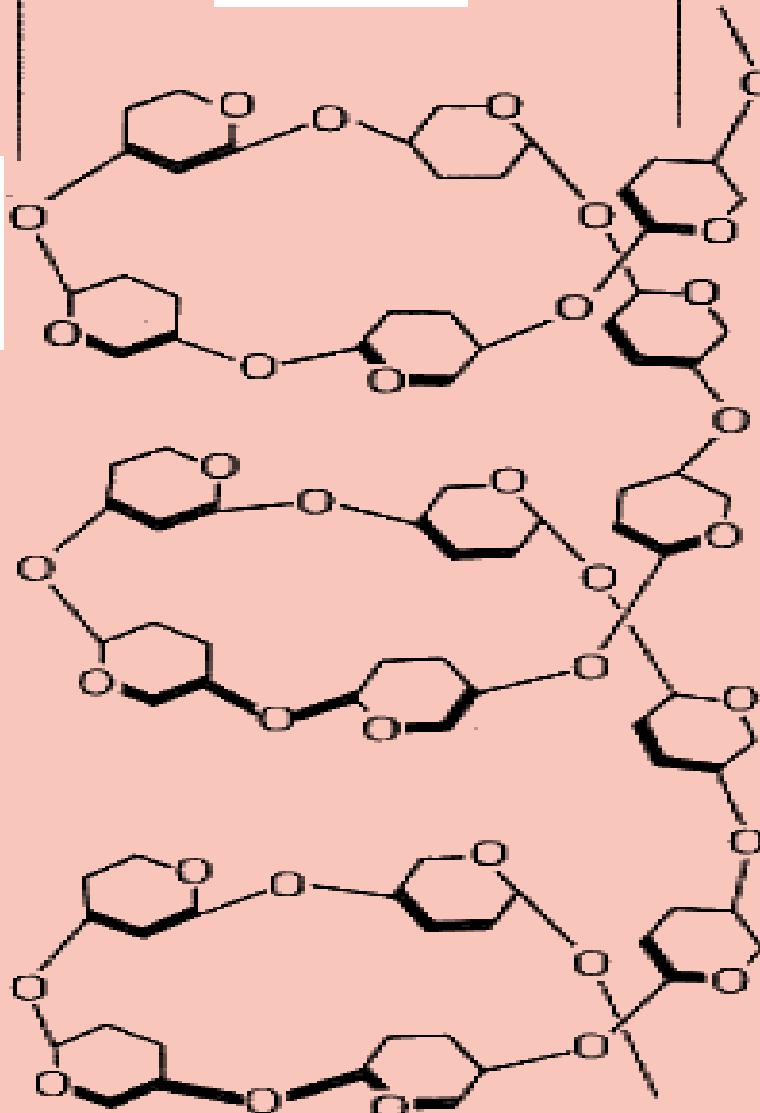
La masse molaire de l'amidon est plus faible que celle de la cellulose, environ 200 glucose soit 36000. La différence de géométrie de la jonction glycosique entraîne une structure en hélice



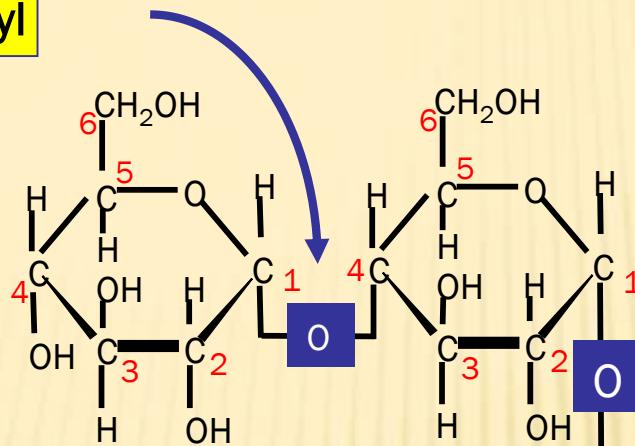
**6 résidus
glucose par
tour d'hélice**

**Diamètre
1,4 nm**

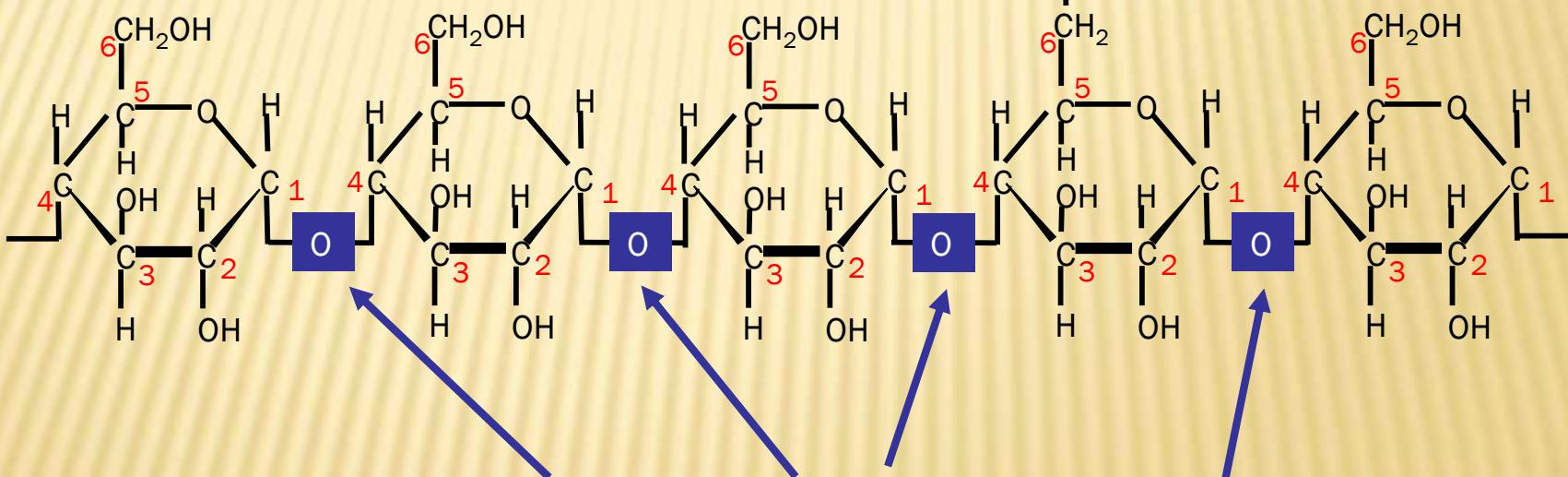
**Pas
0,8nm**



Liaisons α -(1->4)-glycopyranosyl



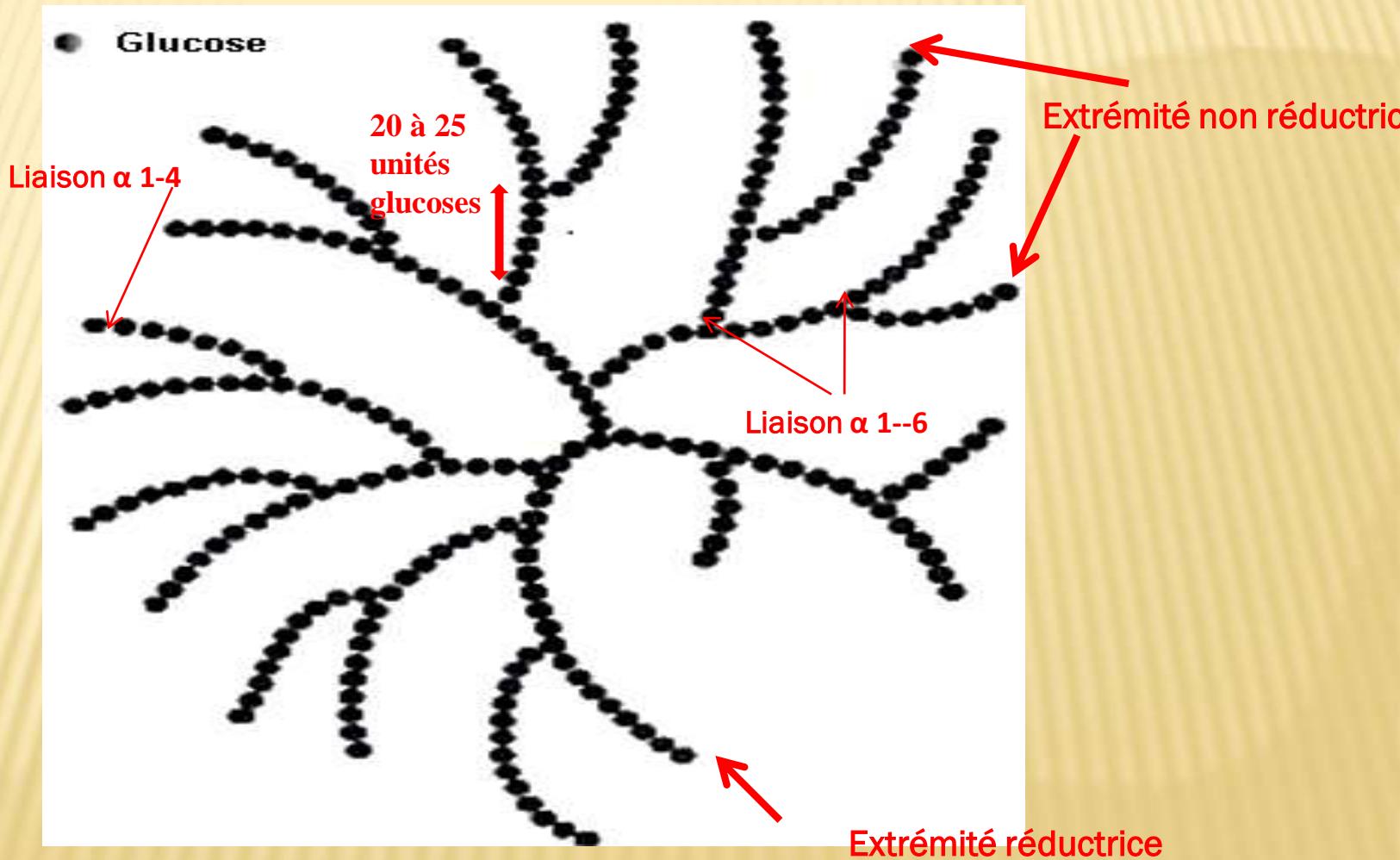
Liaisons α -(1->6)-glycopyranosyl

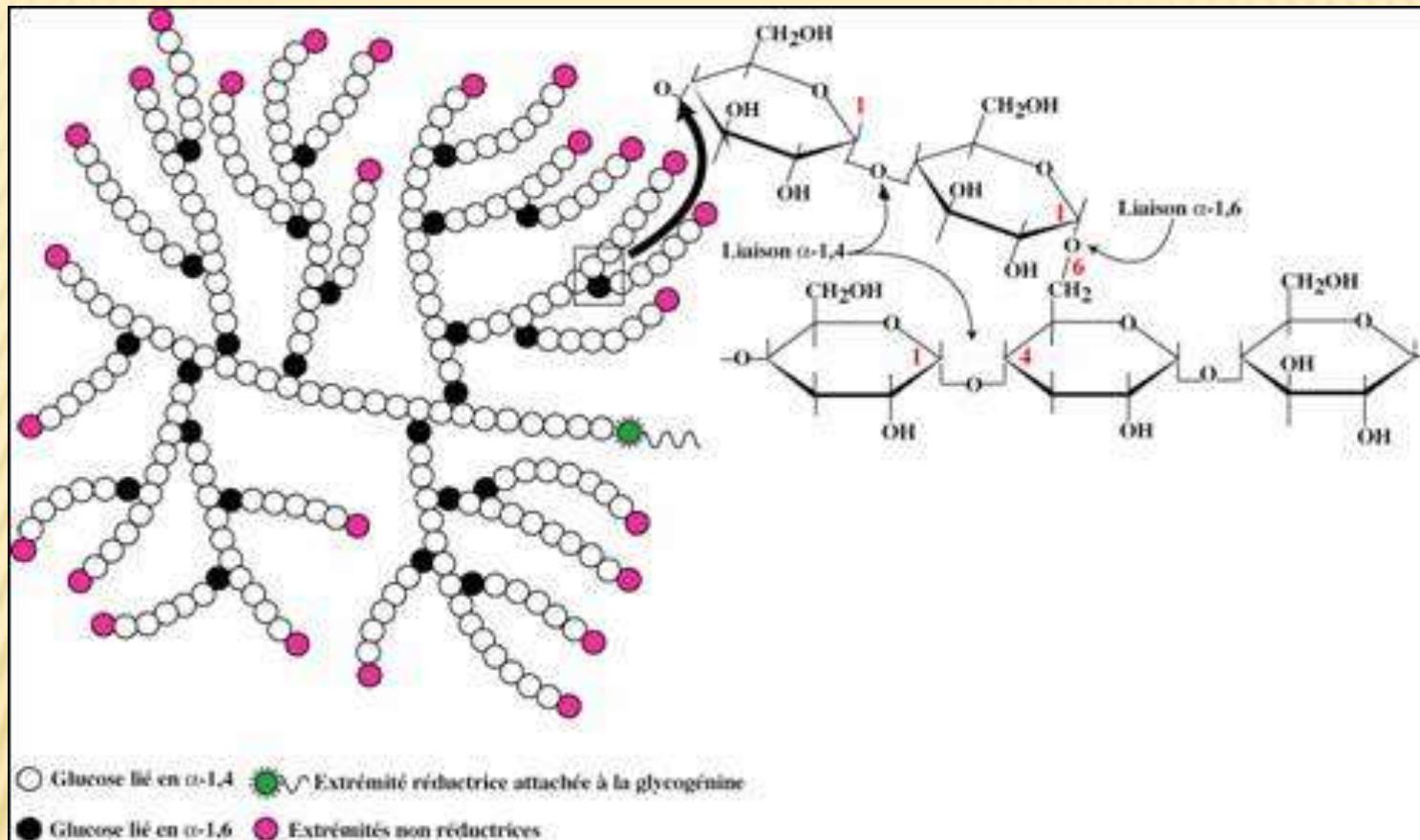


Liaisons α -(1->4)-glycopyranosyl

L'amylopectine est une chaîne ramifiée. Elle présente une liaison sur le C1 α /C6 toutes les 20 à 25 unités glucoses. Sa masse molaire est importante de plusieurs millions.

L'amylopectine a une forme arborescente





3. Le Glycogène:

C'est le polyoside de réserve des animaux. Le stock principal se trouve dans le foie (200g pour un adulte) qui permet la libération du glucose pour maintenir un taux de glycémie constant dans le sang après un effort intense et dans les muscles (100 à 300g).

Le cerveau est un grand utilisateur de glucose: 100 mg/min, mais il ne possède qu'une réserve limitée de glycogène (10 à 20g).

Le glycogène ressemble beaucoup à l'amylopectine: il s'agit de chaîne de glucose liés en α -(1,4) et de branchements en -(1,6). Cependant les chaînes sont beaucoup plus courtes et la molécule de glycogène est plus dense pouvant atteindre 100 millions. Le glycogène est dégradé par des amylases comme l'amidon.

4. Les dextrans:

Ces polyosides sont formés d'unités de α -glucose liées en 1-6. Sur cette chaîne principale sont greffées, par des liaisons 1-4 des chaînes plus courtes. On trouve les dextrans chez diverses bactéries, ils sont utilisés pour la chromatographie par filtration sur gel, comme ils sont utilisés également en thérapeutique comme succédanés du plasma sanguin.

5. Les fructosanes:

Telle l'inuline que l'on trouve dans les bulbes et les racines des dahlias, des artichauts et des pissenlits.

6. Les arabanes

Formés d'unités α -arabofuranose liées en 1-5, on les trouve dans les pectines, présentes dans les fruits et responsables de la prise en gelée.

7. Les xylanes

Formés d'unités de xylopyranose que l'on trouve dans les lignifiés des végétaux de certaines plantes.

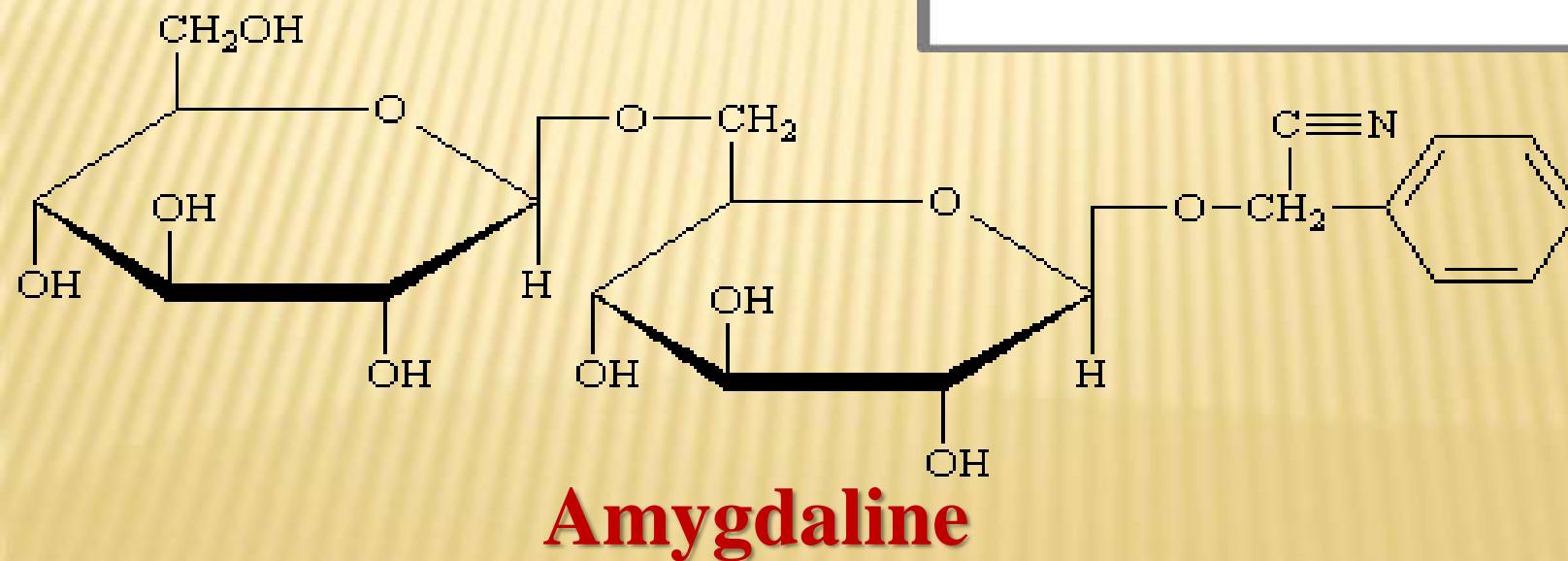
Les HETEROSIDES

Les hétérosides ou glycosides, sont constitués de sucres et de molécules appartenant à d'autres fonctions appelées **aglycones**.

Là encore les liaisons sur le sucre sont faites sur le carbone anomère (C1) et donnent lieu à des jonctions α ou β , conduisant à des α -hétérosides ou des β -hétérosides. Sur l'aglycone l'atome assurant la liaison peut être un oxygène (**O-hétérosides**) ou un azote (**N-hétérosides**).

Exemple. Présent dans les végétaux se sont le plus souvent des β -glucopyranosides, c'est à dire que l'aglycone est lié en β sur un glucopyranose.

C'est le cas de l'amygdaline présente dans les amandes amères et certains noyaux de fruits.

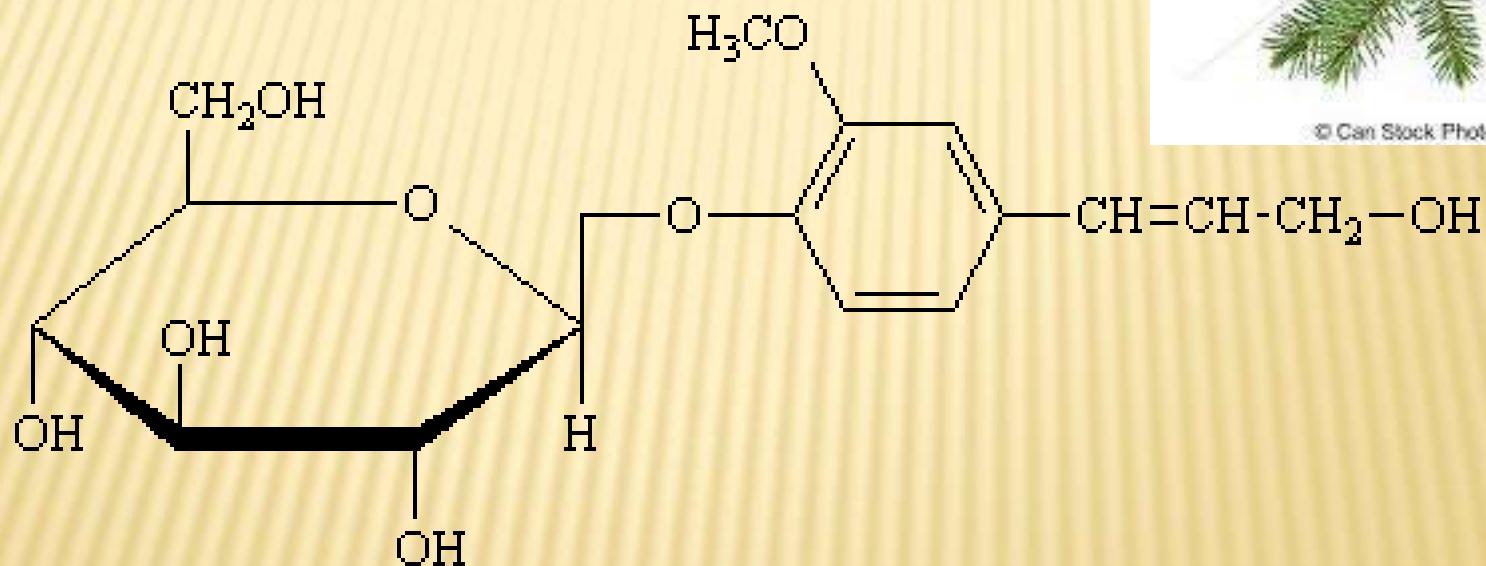


Les fruits à noyaux



cerise, pêche, nectarine, abricot, prune, prune jaune, mirabelle, cerise

La **coniférine** est trouvée dans la sève des conifères.



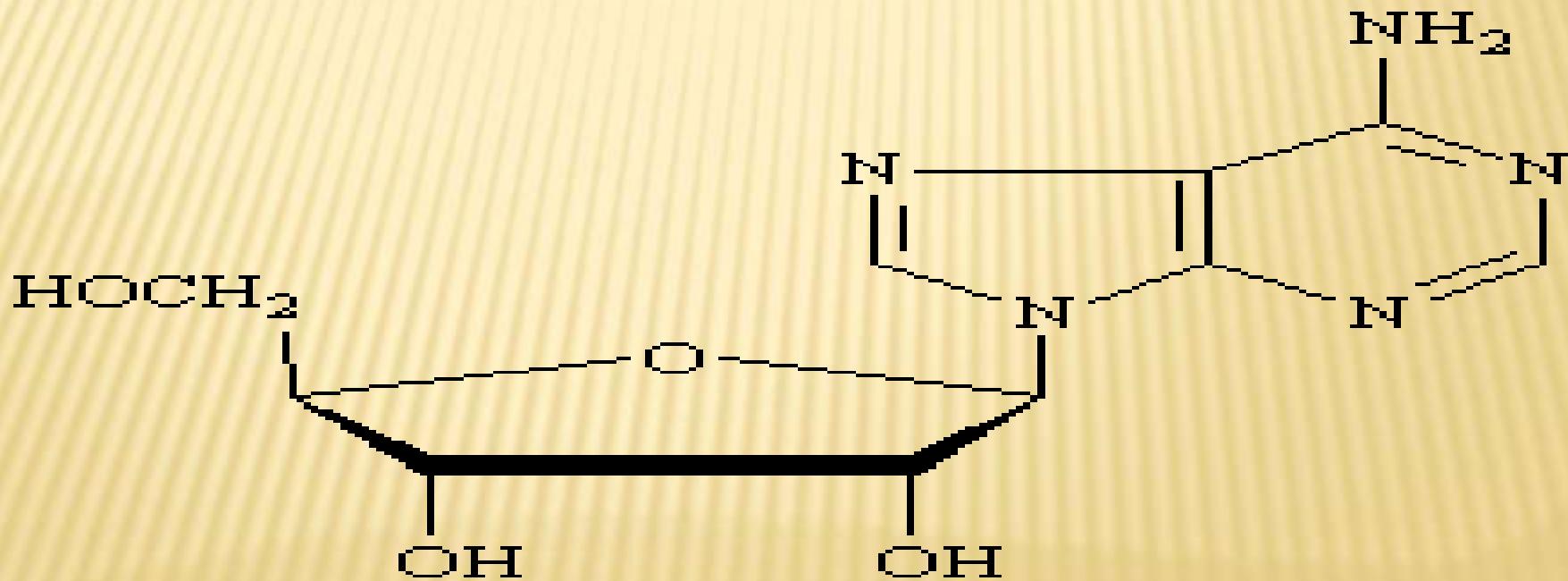
© Can Stock Photo - csp4489700

Coniférine

Acide Nucléiques

Ce sont des N-hétérosides. La partie glucidique est un D-ribose ou un desoxy-D-ribose. L'aglycone est une base du groupe de la pyrimidine ou de la purine. Ils sont de grande importance en biologie.

L'**Adénosine** est un ribonucléoside dont la base est l'adénine.



Adénosine

HETEROPOLYOSIDES

Les mucopolysaccharides et les glycoprotéines

1. Les mucopolysaccharides

Ce sont des composés hétérogènes qui résultent de la condensation d'un nombre élevé de sous-unités disaccharidiques élémentaires. Cette unité est constituée:

d'une molécule d'hexosamine, sulfatée ou non

d'une molécule d'acide hexuronique

Ce sont des molécules à caractère acide très marqué. Elles sont toujours liées à une partie protéique. Cependant, dans le composé final, les glucides sont très majoritaires (95%).

1. Le plus simple des mucopolysaccharides est l'acide hyaluronique

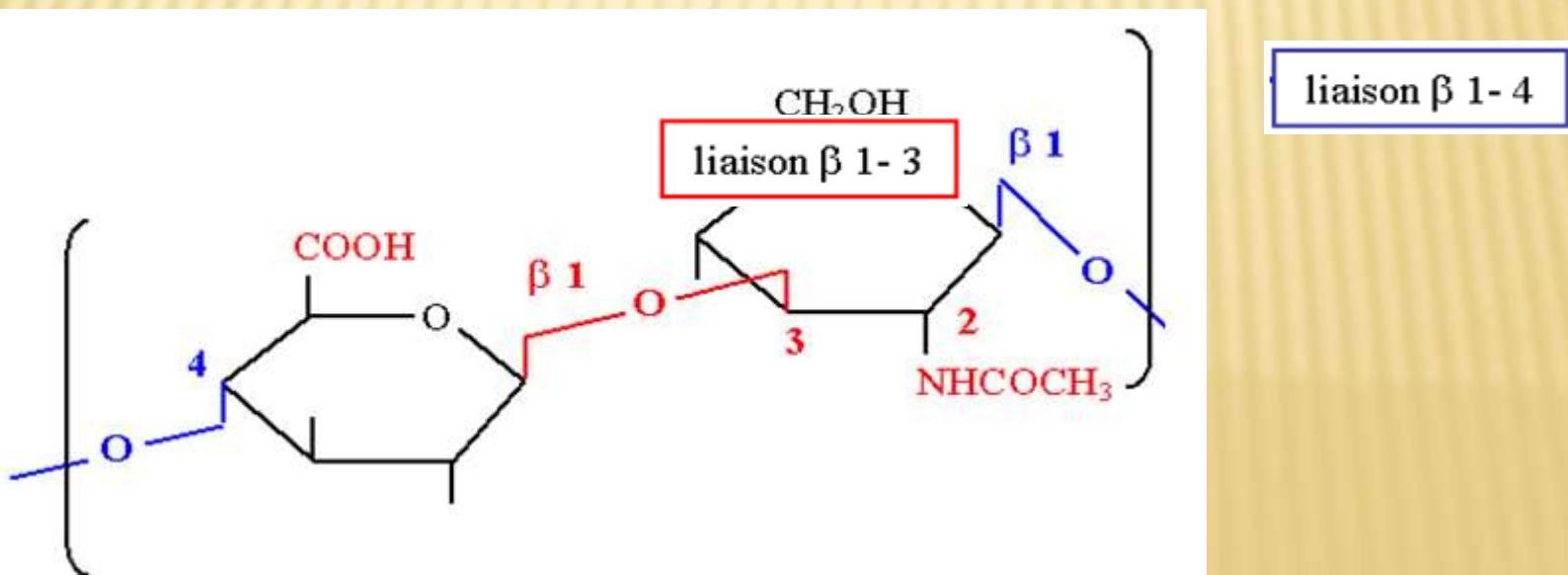
Il est constitué de motifs disaccharidiques rép

[Acide β D glucuronique + N-acétyl D glucosa

Les liaisons sont :

β 1-3 dans le motif

β 1-4 entre les motifs



Il représente une barrière pour les substances étrangères. Il est présent dans l'humeur vitrée et dans les articulations où il a un rôle de lubrifiant.

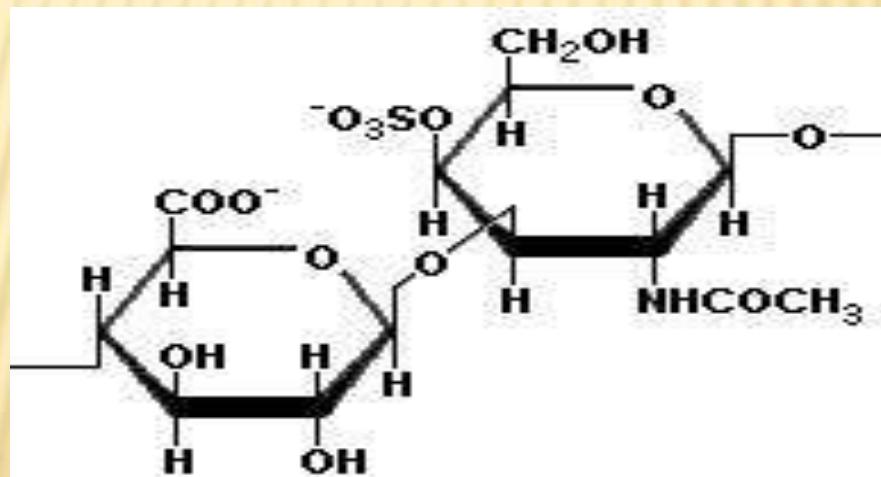
L'acide hyaluronique a un poids moléculaire très élevé et de très nombreuses charges négatives. Il n'y a pas de sulfates.

Il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation, la **hyaluronidase qui agit entre les chaînons, sur les liaisons β 1-4. Cette enzyme se retrouve dans les bactéries, le venin de serpent, le sperme où elle facilite la pénétration du spermatozoïde dans l'ovule lors de la fécondation en hydrolysant l'enveloppe de l'ovule.**

Sa fonction principale, liée à la grande viscosité qu'il procure aux solutions, est de s'opposer à la diffusion de substances étrangères

2. Les chondroïtines sulfates

- On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage
- Elles sont constituées de la polycondensation de motifs disaccharidiques : [Acide β D-glucuronique + N-acétyl galactosamine]_n
- Les liaisons sont également β 1-3 dans les motifs et β 1-4 entre les motifs.
- Elles sont très riches en charges négatives en raison des groupements sulfates et uronates. Elles fixent donc fortement les cations. Les sulfates sont fixés en C4 ou C6 de la galactosamine.



3. L'héparine

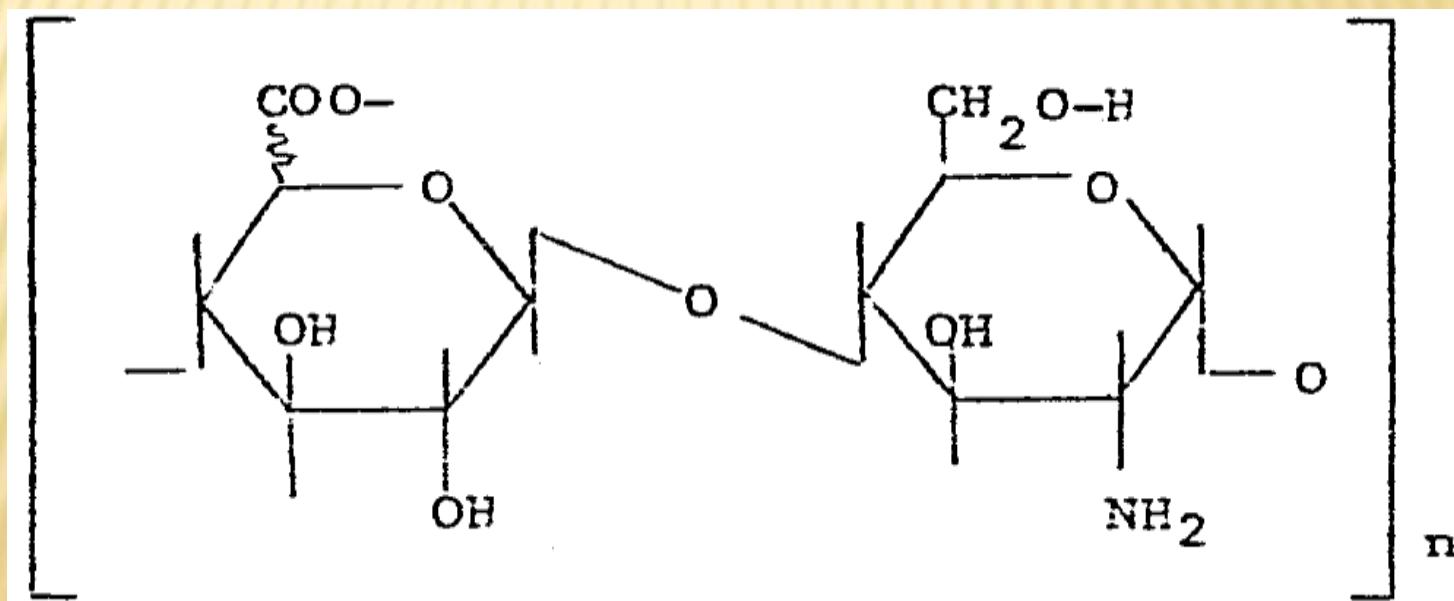
C'est un anticoagulant physiologique qui est présent dans de nombreux tissus (foie, poumon, reins, cœur).

- Elle est constituée de la polycondensation de :

[Acide α D glucuronique + D Glucosamine N-Sulfate]_n

- Les liaisons sont α 1-4 dans le motif et entre les motifs.

- Les sulfates sont indispensables à l'activité biologique, ils sont fixés sur l'azote et l'alcool primaire en 6 de la glucosamine mais certaines héparines peuvent en contenir beaucoup plus.



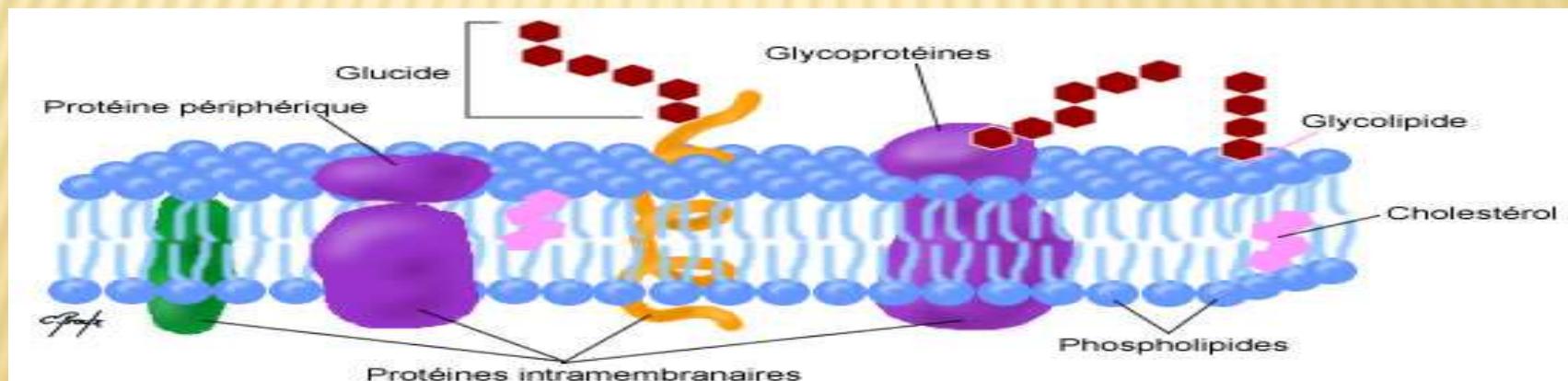
2. Les glycoprotéines

Ces composés sont constitués d'une partie glucidique et d'une partie protéique. La partie glucidique varie, en poids, de 1 à 50% de la masse de l'ensemble. Les chaînes polysaccharidiques sont souvent ramifiées.

Dans la fraction glucidique

On trouve 4 groupes de glucides :

- Oses : D mannose D galactose
- 6-désoxyhexoses : L fucose (6 désoxy L galactose)
- Glucosamine et galactosamine souvent acétylées
- Acide N-acétylneuraminique (NANA) souvent terminal qui donne leur caractère acide aux glycoprotéines.



- Enchaînement glucidique souvent ramifié, caractéristique (glycosyl-transférases spécifiques).

Liaison des fractions glucidiques et protéiques

La liaison se fait entre le groupement réducteur terminal de la fraction glucidique et un acide aminé de la protéine au niveau :

- d'une fonction alcool d'un acide aminé alcool (sérine, thréonine) = liaison O-Glycosidique
- une fonction amide de la glutamine ou de l'asparagine : liaison N-glycosidique
- la liaison se fait sur un motif spécifique, dans un environnement approprié de la protéine.

Rôle biologique des fractions glucidiques

- Elles permettent la reconnaissance spécifique par d'autres protéines comme les lectines.
- Elles interviennent dans l'interaction cellule-cellule : contact, transfert d'information, ...
- Elles influencent le repliement des protéines.
- Elles protègent les protéines contre les protéases.
- La spécificité des groupes sanguins dépend de la fraction glucidique des glycoprotéines des globules rouges.