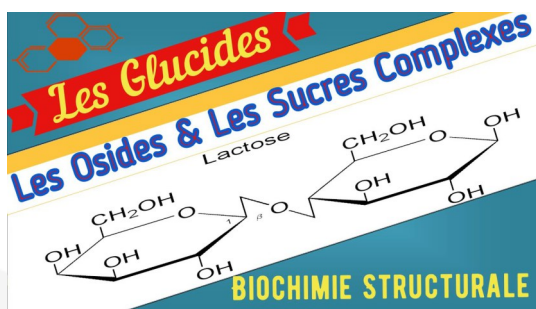


TD1 : structure des glucides



Dr BENDAOU D Asme

Université Abou Bakr Belkaid

Faculté de Science de Nature
et de Vie et Science de la
Terre et l'Univers

Département de Biologie

Email : *bendaoud.
asma@yahoo.fr*

1.0

février 2024

Table des matières

I - Glucides	3
1. introduction	3
2. Oses	4
2.1. Dénomination des oses	4
2.2. représentation et formules	4
2.3. Filiation des oses	5
2.4. Cyclisation des oses	5
2.5. Propriétés des oses	7
3. Test 1	8
4. Osides	9
4.1. Liaison osidique et le pouvoir réducteur des osides	9
4.2. Classification des osides	9
4.3. Holosides	10
4.4. Hétérosides	10
5. Test 2	11
Solutions des exercices	12
Glossaire	14
Abréviations	15
Références	16
Bibliographie	17

I Glucides

1. introduction

Les glucides ou saccharides sont des composés universellement répandus dans la nature. Le glucose est présent dans toutes les cellules vivantes. En effet, les polymères de glucose ayant des rôles structuraux et métaboliques. La formule brute générale de glucose est $C_n(H_2O)_n$ et il existe plusieurs grandes variétés de sucres :

- Les sucres simples : monosaccharides ou oses ;
- Les oligosaccharides : de 2 à plusieurs unités ;
- Polysaccharides de plusieurs milliers d'unités ;
- Hétérosaccharides constitués de molécules de sucres liées à d'autres types de molécules (protéines, lipides par exemple).

2. Oses

2.1. Dénomination des oses

Les oses sont des molécules à chaîne carbonée non ramifiée, qui comporte nécessairement une fonction carbonyle, aldéhyde ou cétone, et dont tous les autres atomes de carbone portent des fonctions alcool (primaire ou secondaire).

leur formule générale est $C_nH_{2n}O_n$. Les oses les plus abondants ont un nombre de carbone entre 5 et 6.

La classification des oses repose sur le nombre d'atome de carbone et la nature de fonction réductrice [1]*.

- La nature de fonction réductrice :
 - Aldose : si la fonction carbonyle est un aldéhyde (-CHO).
 - Cétose : si la fonction carbonyle est cétose (C=O).
- Le nombre d'atome de carbone : 3 carbones : triose, 4 carbones : tétrorse, 5 carbones : pentose, 6 carbones : hexose, 7 carbones : heptose, 8 carbones : octose, 9 carbones : nonose.

Le tableau ci-après regroupe les principaux glucides utilisés en biochimie :

Sucre	Hexose	Pentose	Aldose	Cétose	Classification
Glucose	Oui		Oui		Aldohexose
Galactose	Oui		Oui		Aldohexose
Mannose	Oui		Oui		Aldohexose
Fructose	Oui			Oui	Cétohexose
Ribose		Oui	Oui		Aldopentose

tableau1. les principaux glucides utilisés en biochimie

2.2. représentation et formules

La représentation des sucres utilise des conventions liées à la chimie, et d'autres spécifiques à la biochimie.

On dispose notamment de la représentation de Fischer qui permet de classer les oses en deux séries, D et L .

On rappelle que la numération d'une chaîne carbonée commence par l'extrémité la plus oxydée de la chaîne carbonée :

- Pour les aldoses le C1 : la fonction la plus oxydée (CHO).
- Pour les cétooses le C1 : la fonction alcool 1^{aire} la plus proche du C le plus oxydée (C=O).

Dans la série D, le groupe hydroxyle-OH du dernier carbone asymétrique de la chaîne verticale est à droite; dans la série L, il se trouve à gauche. Les oses naturels les plus importants appartiennent à la série D.

Remarque

- Nous verrons une autre représentation des sucres lorsque ceux-ci subissent une cyclisation.
- Il ne faut pas confondre l'appartenance à la série D ou L, et le caractère dextrogyre ou lévogyre (c'est-à-dire la propriété que possède une molécule en suspension dans l'eau de faire dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée) qui est une caractéristique expérimentale non prévisible et qui se représente par un signe (+) ou (-) précédant le nom du composé [2]*.

2.3. Filiation des oses

Le plus simple des aldoses est le 2,3-dihydroxypropanal ou glycéraldéhyde (aldotriose) de formule semi-développée (CH₂OH-CHOH-CHO), il possède un carbone asymétrique.

Le citose le plus simple est 1,3-dihydroxypropanone de formule semi-développée CH₂OH-CO-CH₂OH.

A partir d'un ose à n C, il est possible d'obtenir les oses à n+1 par synthèse de Kiliani-Fischer. Symétriquement, la dégradation de Wohl permet de passer de l'ose à n C à celui à n-1 C.

2.3.1. Les Aldoses

Le chef de file des sucres de la série D est le D-glycéraldéhyde. L'obtention des autres aldoses se fait en ajoutant un carbone juste après la fonction réductrice. (fig.1).

Lorsque la molécule possède n C^{*1}, il existe 2ⁿ **stéréoisomères**^{*}. Inclus parmi les 2n, il y'a les isomères de la série D et ceux de la série L.

2.3.2. Cétooses

Il y'a un C^{*} en moins. Quand n=0, il n'y a pas de fonction alcool secondaire ; il s'agit de dihydroxyacétone.

Parmi les stéréoisomères, on distingue les **énantiomères**^{*} et **diastéréoisomères et les épimères**.

Rappel

Enantiomères : les stéréoisomères sont des images miroir les uns des autres, qui font référence à la configuration du carbone asymétrique le plus éloigné du groupe carboyle (désignation D/L).

Epimères : ce sont des stéréoisomères qui diffèrent par leur configuration autour d'un seul C asymétrique.

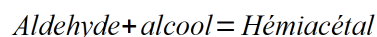
2.4. Cyclisation des oses

Formation d'un cycle

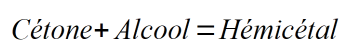
La cyclisation s'observe pour les aldoses et les cétooses possédant un nombre suffisant d'atomes de carbone pour former un cycle stable.

La cyclisation résulte de la réaction entre le groupe carboyle et une fonction alcool secondaire (en C4 ou C5).

Il se forme un **hémiacétal** intramoléculaire suite à la réaction entre un groupement alcool et un groupement carboyle (carboyle est inclus dans une fonction **aldéhyde**).



Si le carboyle est celui d'une fonction cétone aura une formation d'un **hémicétal**.



Les formes cycliques suffisamment stables sont les cycles **Furanne** (cycle à 5 chaînons comprenant 1 atome d'oxygène) issues d'une hémiacétalisation entre C 2 et C 5 pour les cétooses à plus de 5 C et entre C 1 et C 4 pour les aldoses à plus de 4 C.

Les cycles **pyranne** (cycle à 6 chaînons comprenant 1 atome d'oxygène) issues d'une hémiacétalisation entre C1 et C5 pour les aldoses à plus de 4 C et entre C 2 et C6 pour les cétooses à plus de 5 C.

La cyclisation donne naissance à 2 isomères supplémentaires, les **anomères** (α ou β). Le carbone du carbonyle initial est qualifié de **carbone anomérique** [3]*.

Rappel

Anomères : se sont des stéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration du C anomérique (formes α et β).

Fondamental : Représentation de Haworth

- Un hémiacétal cyclique à 6 atomes est appelé pyranique, celui à 5 atomes furannique.
- le plan équatorial du cycle est horizontal et perpendiculaire à la feuille.
- les substituants (-H et -OH) se trouvant à droite dans les projections linéaires de Fisher sont dirigés vers le bas, ceux orientés vers la gauche sont dirigés vers le haut.
- dans le série D, l'hydroxyl hémiacétalique (**-OH**) de l'anomère α est en dessous du plan du cycle, c'est -à-dire en position trans par rapport au $-\text{CH}_2\text{OH}$ substituant du C5, celui de l'anomère β au-dessus du plan du cycle.

2.5. Propriétés des oses

2.5.1. Propriétés physiques

Pouvoir rotatoire

Dans une molécule organique, le carbone asymétrique ou chiral présente une activité optique en déviant le plan de la lumière polarisée qu'elle traverse.

pouvoir rotatoire lié au C* : loi de Biot

$$\alpha = \alpha_D^{20^\circ} \cdot C \cdot l$$

α : angle de rotation en $^\circ$

$\alpha_D^{20^\circ}$: pouvoir rotatoire spécifique en $^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ à 20°C et à 585 nm

C : concentration de la solution en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

l : longueur du tube polarimétrique en dm

Le pouvoir rotatoire d'une solution aqueuse d'un anomère pur d'un aldose évolue pour atteindre une valeur stable. C'est le phénomène de **mutarotation**.

La mutarotation résulte de l'inconversion des formes α et β avec pour intermédiaire la forme ouverte.

Solubilité

Riches en groupement hydroxyle (OH), propriétés polaires capables de multiples liaisons hydrogènes.

avec l'eau : les oses sont très solubles ; mais leur solubilité dans l'alcool est faible.

2.5.2. propriétés chimiques

- On peut distinguer :

1. **Propriétés du carbonyle :**

Oxydation de la fonction carbonyle :

1. Par les sels de métaux lourds : les oses oxydés sont des sucres réducteurs. En milieu alcalin et à chaud, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en **acide aldonique**. Cette propriété est utilisée pour détecter la présence de sucre dans un milieu et en doser la quantité présente (urines principalement).

2. Oxydation douce en milieu alcalin : oxydation ménagée : Les oxydants doux comme le Brome (Br_2), l'iode (I_2) et l'acide nitrique **dilué** (HNO_3) en milieu alcalin oxydent la fonction aldéhydique des aldoses en groupement carboxyliques conduisant à la formation d'**acides aldoniques** ($\text{R}-\text{COOH}$).

3. Oxydation forte = oxydation nitrique : A chaud et en présence d'un oxydant puissant (HNO_3), deux fonctions du monosaccharide sont oxydées en fonctions carboxyliques, la fonction alcool primaire et de l'aldéhyde, l'acide obtenu est appelé, un **acide aldarique**.

- **Réduction de la fonction carbonyle** : les fonctions aldéhyde peuvent être transformées en fonction alcool par réduction, soit chimique (irréversible) ou enzymatique (réversible). on obtient ainsi des polyalcools. Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe -itol.

2. Propriété de la fonction alcool :

- **Estérification de la fonction alcool** : les fonctions alcool des oses peuvent être estérifiées par des acides. les oses se trouvent fréquemment à l'état estérifié par l'acide phosphorique) pour donner des esters phosphoriques..
- **Méthylation** : Il s'agit d'une éthérisation. La méthylation est une réaction importante conduisant à la fixation d'un - CH₃ sur un OH pour donner des éthers (R-O-CH₃).

3. Test 1

Exercice

[solution n°1 p.12]

Les oses

- Sont en général non ramifiés
- Contiennent des carbones tous porteurs d'une fonction alcool
- Peuvent être classés en fonction du nombre de carbones constitutifs
- Sont des aldoses
- Sont tous des hexoses

Exercice

[solution n°2 p.12]

Le glycéraldéhyde

- Possède 2 carbones asymétriques
- Sous sa forme D en présentation de Fischer, possède un OH de son carbone asymétrique à gauche
- Sous sa forme D est lévogyre
- Sous sa forme L est dextrogyre

Exercice

[solution n°3 p.12]

Le glucose

- Est un sucre réducteur
- Réduit la liqueur de Fehling à chaud
- Est très soluble dans l'eau
- Existe sous deux formes anomériques
- C'est un cétohexose

4. Osides

Les osides représentent des molécules dont l'hydrolyse fournit une ou plusieurs molécules d'oses. On distinguera les holosides, composés uniquement d'oses ou de molécules dérivées d'oses, des hétérosides, composés d'oses et de molécules non glucidiques.

4.1. Liaison osidique et le pouvoir réducteur des osides

On emploie couramment l'expression « *liaison osidique* » pour désigner la jonction entre deux motifs dans un oside, qu'il s'agisse d'un holoside ou d'un hétéroside. Les oses sont unis les uns des autres par cette liaison, comme les perles d'un collier sont reliées par un fil. La dénomination se fait en indiquant les carbones des deux oses qui participent à cette liaison.

Suivant les carbones impliqués dans la liaison osidique, on distinguera des osides réducteurs ou non. c'est -à- dire capable ou non de réduire la liqueur de Fehling. cette propriété très importante est caractéristique des sucres.

- Les osides non réducteurs : la liaison osidique se fait entre les groupes réducteurs des oses ;
- Les osides réducteurs : la liaison osidique se fait entre le groupe réducteur d'un ose et une fonction alcool de l'autre [4]*. dans ce cas il reste sur la molécule un groupe réducteur.

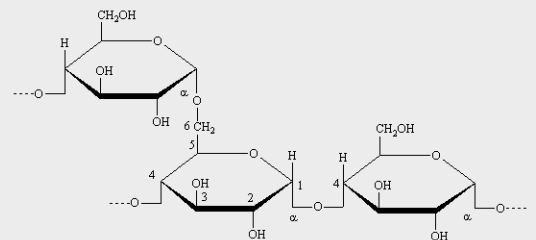
Pour être un réducteur , un sucre doit pouvoir se retrouver sous la forme linéaire afin de reprendre sa fonction réductrice. Quel que soit le nombre d'oses dans le sucre, il faut q'un des oses au moins présente sur son carbone anomère, l'hydroxyle libre.

Cf. "liaison osidique"

4.2. Classification des osides

La classification se fait selon la constitution de l'oside :

- **Holoside** : composés dont l'hydrolyse acide ne libère que des oses et chez lesquels on distingue :
 - Les oligosides ou oligosaccharides : combinaison de 2 à 10 molécules d'oses.
 - Polyosides ou polysaccharides, plus de 10 molécules d'oses combinées par des liaisons osidiques.
- **Hétérosides** : leur hydrolyse libère une ou plusieurs molécules d'oses et une substance non glucidique (**aglycone**).



structure de polyoside

4.3. Holosides

4.3.1. Diholosides

Un diholoside est le résultat de la formation d'une liaison osidique entre deux oses. Si un seul carbone anomère est engagé dans la liaison, le second carbone anomère est libre, on parle de diholoside réducteur (maltose, lactose).

Si les deux carbones anomères sont engagés dans la liaison osidique, il s'agit d'une liaison diosidique, et le diholoside est non réducteur (saccharose, tréhalose)

Rappel : Comment nommer un disaccharide ?

Commencer par le premier monosaccharide, qui est engagé dans la liaison glycosidique.

- Donner sa configuration α ou β .
- Donner son nom, avec la série D ou L.
- Préciser la forme du cycle 'pyrano' ou 'furano'.
- Indiquer entre parenthèse, les numéros des carbones liés par liaison glycosidique, avec une flèche, ex (1→4).
- Donner le nom du 2e monosaccharide (configuration α ou β , la série D ou L et la forme du cycle).

4.3.2. Oligosides

Les oligosides sont de petits polymères comprenant de 3 à 10 molécules d'oses. leurs diversité est très grande.

4.3.3. Polyosides

Les polyosides, également nommés polysaccharides ou polyholosides sont des macromolécules constituées d'un nombre élevé d'unités monosaccharidiques. Ils jouent des rôles primordiaux dans la mise en réserve de l'énergie et dans le maintien de l'intégrité structurale des organismes. Lorsque toutes les unités saccharidiques du polyoside sont identiques, celui-ci est dit **homopolyoside** ; lorsqu'elles sont différentes, le polyoside est dit **hétéropolyoside**, à ne pas confondre avec un hétéroside constitué de l'association d'un ose avec une molécule non glucidique dite aglycone.

Les plus présentés sont des homopolymères du glucose ou **glucanes** : le glycogène, amidon et la cellulose.

4.4. Hétérosides

Les hétérosides comportent une fraction non glucidique appelée **aglycone**. La liaison entre l'oside et la molécule non glucidique s'établit entre le carbone anomère du glucide (jonction α ou β) et un atome d'oxygène ou d'azote de l'aglycone. Citons : amygdaline, glycopeptides et glycolipides.

5. Test 2

Exercice

[solution n°4 p.12]

Le saccharose

- Est un α D glucopyranosyl (1→2) β D fructofuranos
- Est réducteur
- Dévie différemment la lumière polarisée avant et après hydrolyse
- Est peu soluble dans l'eau

Exercice

[solution n°5 p.13]

Un diholoside :

-Ne réduit pas la liqueur de Fehling

- Après méthylation suivi d'hydrolyse, permet d'identifier par chromatographie un 2-3-4-6 tétraméthylglucose et un 1-3-4-6 tétraméthylfructose.

-Est hydrolysé par une β fructosidase et une α glucosidase

Ce diholoside est le

- Maltose
- Saccharose
- Lactose
- Cellulose
- Trehalose

Exercice

[solution n°6 p.13]

La liaison osidique

Se fait entre l'hydroxyle du groupement hémiacétalique du carbone anomérique et le groupement hydroxylique d'un autre ose

- Permet uniquement la formation d'osides réducteurs
- Instable en milieu alcalin
- Facilement rompue par hydrolyse acide ou enzymatique
- Se fait entre deux fonctions alcools

Solutions des exercices

> **Solution n° 1**

Exercice p. 8

Les oses

- Sont en général non ramifiés
- Contiennent des carbones tous porteurs d'une fonction alcool
- Peuvent être classés en fonction du nombre de carbones constitutifs
- Sont des aldoses
- Sont tous des hexoses

> **Solution n° 2**

Exercice p. 8

Le glycéraldéhyde

- Possède 2 carbones asymétriques
- Sous sa forme D en présentation de Fischer, possède un OH de son carbone asymétrique à gauche
- Sous sa forme D est lévogyre
- Sous sa forme L est dextrogyre

> **Solution n° 3**

Exercice p. 8

Le glucose

- Est un sucre non réducteur
- Réduit la liqueur de Fehling à chaud
- Est très soluble dans l'eau
- Existe sous deux formes anomériques
- C'est un cétohexose

> **Solution n°4**

Exercice p. 11

Le saccharose

- Est un α D glucopyranosyl (1→2) β D fructofuranos
- Est réducteur
- Dévie différemment la lumière polarisée avant et après hydrolyse
- Est peu soluble dans l'eau

> **Solution n°5**

Exercice p. 11

Un diholoside :

-Ne réduit pas la liqueur de Fehling

- Après méthylation suivi d'hydrolyse, permet d'identifier par chromatographie un 2-3-4-6 tétraméthylglucose et un 1-3-4-6 tétraméthylfructose.

-Est hydrolysé par une β fructosidase et une α glucosidase

Ce diholoside est le

- Maltose
- Saccharose
- Lactose
- Cellulose
- Trehalose

> **Solution n°6**

Exercice p. 11

La liaison osidique

Se fait entre l'hydroxyle du groupement hémiacétalique du carbone anomérique et le groupement hydroxylique d'un autre ose

- Permet uniquement la formation d'osides réducteurs
- Instable en milieu alcalin
- Facilement rompue par hydrolyse acide ou enzymatique
- Se fait entre deux fonctions alcools

Glossaire

énantiomères

Deux stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan sont appelés énantiomères.

stéréoisomères

Les stéréoisomères sont des isomères ayant même formule semi-développée, mais qui diffèrent entre eux par la disposition des atomes dans l'espace

Abréviations

C : carbone

C* : Carbone asymétrique

H : hydrogène

O : oxygène

Références

- 1 Claverie I, Panet M ; Biochimie ; Wolters Kluwer France, 2008.
- 2 Valentini F ; l'indispensable en biochimie ; Bréal, 2005.
- 3 Beaumont S ; objectif concours biochimie ; Dunod, Paris, 2005

Bibliographie

Guilloton M, Quintard B ; mini manuel de biochimie ; Dunod, Paris, 2007.