

Chapitre II : Structures et propriétés physicochimiques des glucides

II-1 Introduction

- Les 4 principales classes des molécules organiques rencontrées dans la matière vivantes sont : les **glucides**, les **protéines**, les **lipides** et les **acides nucléiques**
- Ces molécules sont des **macromolécules** car elles comportent des milliers d'atomes liés par des liaisons covalentes
- La plupart de ces macromolécules sont des **polymères** : des molécules constituées d'un grand nombre d'unités identiques ou semblables dites monomères
- **Totalement ou partiellement**, elles peuvent être synthétisées par l'organisme vivant (**source endogène**) ou apportées par l'alimentation (**source exogène**).

II-2 Glucides

- Ils sont des composés synthétisés les premiers par photosynthèse chez les végétaux
- Ils représentent la majeure partie de l'alimentation : sucres, pain, maïs, riz,...
- Sont au départ appelés hydrate de carbone car leur formule brute peut s'écrire $C_n (H_2O)_n$; c'est une coïncidence qui n'a pas de signification.
- Ils jouent plusieurs rôles :
 - de **soutien** : cellulose chez les végétaux et chitine chez les arthropodes
 - de **réserve énergétique** : glycogène chez les animaux et amidon chez les végétaux
 - de **constituant** de plusieurs métabolites : ADN, ARN, coenzyme,...
 - dans la **différenciation cellulaire**
 - dans la **reconnaissance intercellulaire**.....

II-3 Classification des glucides

Tableau : Classification et quelques caractéristiques des glucides

Glucides	Oses simples ou monosaccharides - Sont des molécules non hydrolysables - le nombre de sucres = 1	Aldoses - ils comportent 1 fonction aldéhyde + des fonctions alcool
		Cétoses - ils comportent 1 fonction cétone + des fonctions alcool
	Osidés - Sont des molécules hydrolysables - le nombre de sucres ≥ 2 - Oligoside si le nombre d'oses unis est petit - Polyoside : si le nombre d'oses unis est grand	Holosides - l'hydrolyse donne uniquement des oses
		Hétérosides - l'hydrolyse donne une fraction glucidique et une fraction non glucidique dite aglycone

II-4 Oses

- ✓ Sont des composés polyalcools, non ramifiés avec **1** fonction **cétone** **ou** **aldéhyde**
 - ✓ Sont tous caractérisés par 2 paramètres utilisés comme critères de classification :
 - 1- le nombre d'atomes de carbone : triose, tétrose, pentose, hexose, heptose.
 - 2- la nature de la fonction carbonyle ; il s'agit soit d'une fonction aldéhyde soit d'une fonction cétone : aldose ou cétose
 - ✓ Il s'agit d'un aldotriose si l'ose possède une fonction aldéhyde avec $n = 3$ ou
 - ✓ Il s'agit d'un cétotriose si l'ose possède une fonction cétone avec $n = 3$
 - ✓ On commence par **céto** ou **aldo** selon la nature de la **fonction carbonyle** puis par le **nombre d'atomes de carbone** et on termine par **ose**
- Règle :** Céto ou aldo + nombre d'atome de carbone + ose
 exemple : céto (fonction cétone) + tri ($n = 3$) + ose = cétotriose
 aldo (fonction aldéhyde) + pent ($n = 5$) + ose = aldopentose

II-4-1 Structure et représentation des oses

- o La formule générale des aldoses est $\text{CHO}-(\text{CHOH})_{n-2}-\text{CH}_2\text{OH}$
- o La formule générale des cétooses est $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{CHOH})_{n-3}-\text{CH}_2\text{OH}$
- o La chaîne carbonée est représentée **verticalement** et les fonctions alcool **horizontalement** ; c'est la **représentation linéaire de Fischer**
- o On peut se limiter à une ligne verticale qui représente la chaîne carbonée et des petits traits verticaux pour les fonctions alcool sans représenter les atomes d'hydrogène
- o La numérotation **début** du côté du **carbone le plus oxydé**

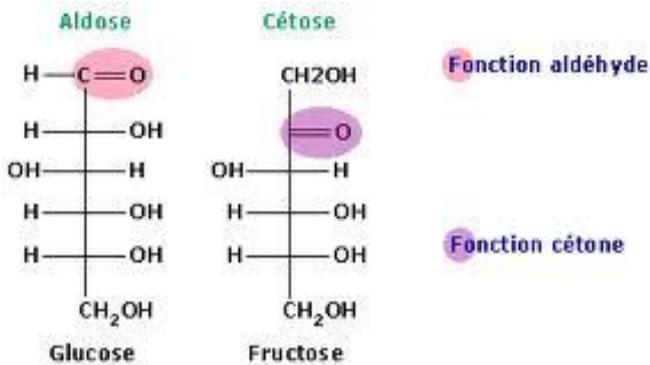


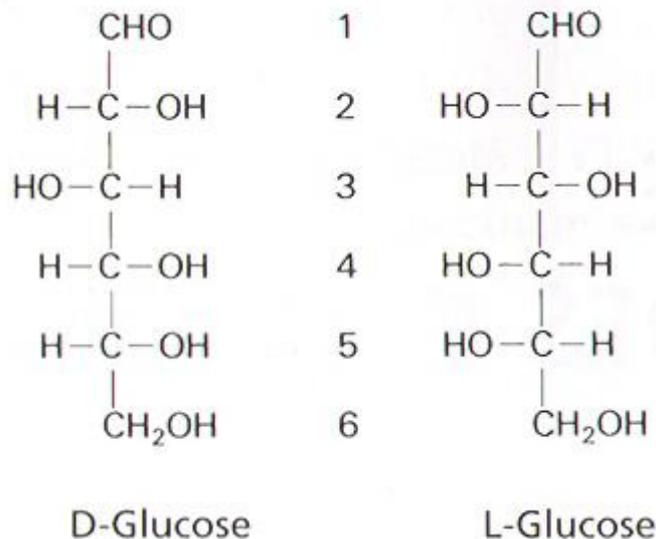
Figure 4 : Aldoses et Cétoses représentés en Fischer



Un aldohexose en représentation simplifiée de Fischer

II-4-2 Séries des oses

- ❖ L'orientation à *gauche* ou à *droite* du groupement **OH** porté par le **carbone n-1** dit préterminal ou subterminal permet de déterminer la **série** d'un aldose ou d'un cétose
- ❖ Si l'orientation est **à droite**, l'aldose ou le cétose appartient à **la série D**
- ❖ Si l'orientation est **à gauche**, l'aldose ou le cétose appartient à **la série L**
- ❖ Dans la nomenclature, **la lettre D ou L qui détermine la série doit être écrite en majuscule suivie d'un tiret suivi du nom de sucre.**
Exemple **D-aldohexose, L-cétotriose, ...**
- ❖ La **plupart des oses naturels importants** appartiennent à **la série D** sauf quelques exceptions :
Exemple : L-arabinose présent dans la gomme arabique, le L-galactose dans l'agar, ...



II-4-3 Filiation chimique des oses ou synthèse de Kiliani-Fischer

- C'est une synthèse chimique des oses
- Elle permet de passer d'un ose avec **n** carbones à un ose **homologue** avec **n+1** carbones
Exemple : aldotriose → aldotétrade → aldopentose → aldohexose → aldoheptose
Cétotriose → cétotétrade → cétopentose → cétohexose → cétuheptose
- Le carbone ajouté est un carbone asymétrique porteur d'une fonction alcoolique
- Le **glycéraldéhyde** est l'ose le plus simple dans la série des aldoses
- Le **dihydroxyacétone** est l'ose le plus simple dans la série des cétones
- Tous les aldoses de la série D dérivent du D-glycéraldéhyde
- Tous les aldoses de la série L dérivent du L-glycéraldéhyde
- Tous les cétones dérivent du dihydroxyacétone

II-4-3-A Rappels sur le carbone asymétrique

- Le carbone asymétrique noté par C* est tout carbone porteur de 4 substituants ou radicaux différents
- Pour **n** C*, il y a **2ⁿ** stéréo-isomères

II-4-3-B Rappels sur la stéréo-isomérisation

- ✓ Des molécules ayant la même formule brute mais des formules développées différentes sont dites molécules isomères
- ✓ Des molécules sont dites **stéréo-isomères** quand elles ont la même formule brute mais elles diffèrent par la disposition spatiales ou l'orientation spatiale des liaisons
- ✓ Les liaisons dans les molécules stéréo-isomères doivent être identiques et agencées dans le même ordre
- ✓ 2 molécules sont dites **énantiomères** ou énantiomorphes si :
 - a- ces 2 molécules sont l'image l'une de l'autre dans un miroir
 - b- ces 2 molécules ne sont pas superposables
- ✓ Deux molécules sont dites **diastéréo-isomère** si :
 - a- elles sont des stéréo-isomères
 - b- elles ne sont pas l'image l'une de l'autre dans un miroir c.-à-d. ne sont pas des énantiomères
- ✓ 2 molécules sont dites **épimères** si :
 - a- ces 2 molécules sont des stéréo-isomères
 - b- ces 2 molécules diffèrent par la configuration spatiale au niveau d'un seul carbone asymétrique
- ✓ 2 oses sont dits **isomères de fonction** si :
 - a/ elles sont des isomères mais pas des stéréo-isomères
 - b/ elles diffèrent par la nature de la fonction chimique
- ✓ Un cétose est dit **cétose correspondant** d'un aldose ou inversement si :
 - a/ le cétose et l'aldose sont des isomères de fonction
 - b/ l'un peut donner l'autre par isomérisation en milieu basique

Résultat : l'aldose et son cétose correspondant ne diffèrent dans la formule développée que dans les deux premiers atomes de carbone de chaque molécule, le reste de la formule développée pour les 2 molécules est identique

Exemple : D-glucose et D-fructose ; D-mannose et D-fructose ; D-ribose et D-ribulose.....
- ✓ Une molécule est dite **chirale** si :
 - a/ elle n'est pas superposable à son image dans un miroir et
 - b/ elle ne s'y présente ni plan ni centre de symétrie

cette molécule et son image sont appelées **énantiomères, énantiomorphes** ou antipodes (inverses)

optiques

Les énantiomères ont des propriétés physicochimiques identiques sauf l'activité optique
- ✓ un ose est dit **chiral** si
 - a/ il possède au moins 1 C*
 - b/ il n'est pas superposable à son image dans un miroir
 - c/ il ne s'y présente ni plan ni centre de symétrie

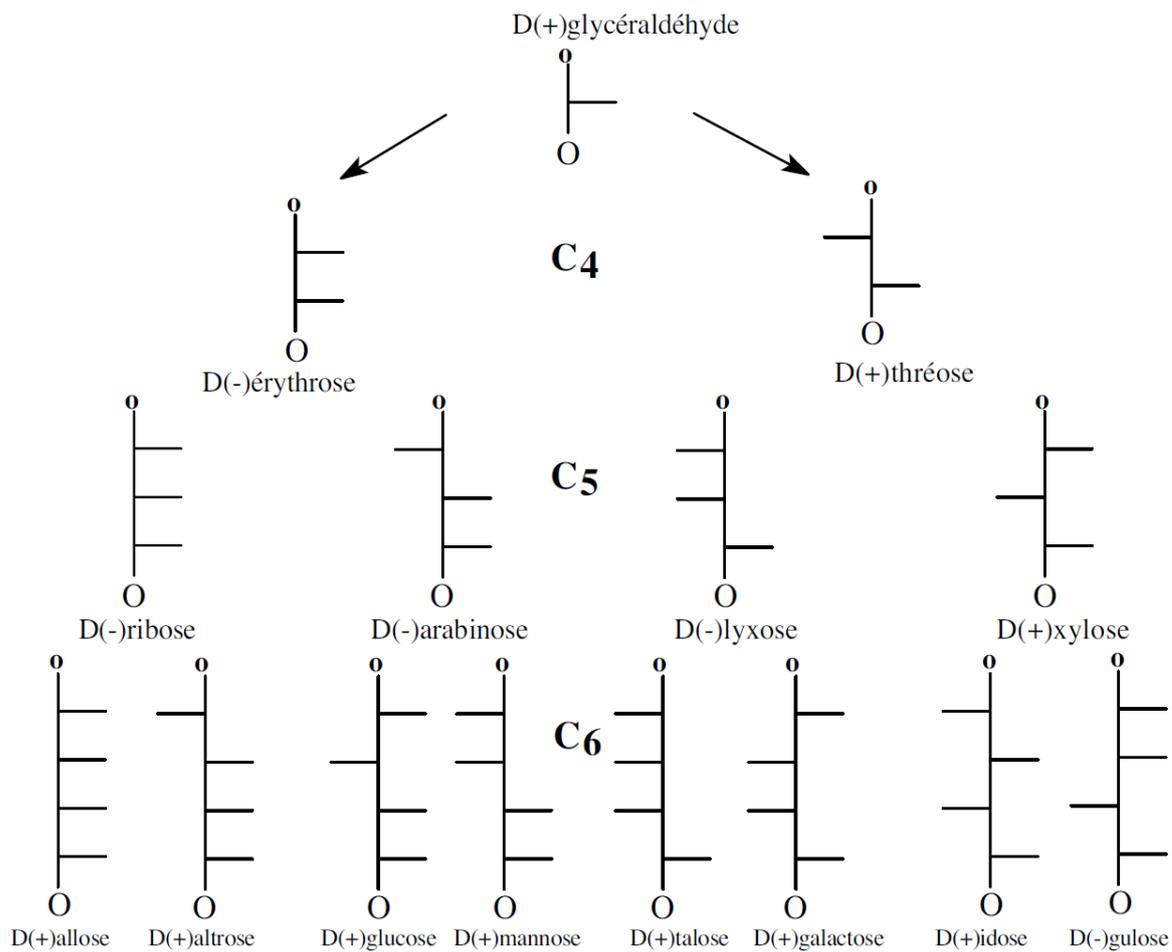


Figure : Filiation chimique des aldoses de la série D

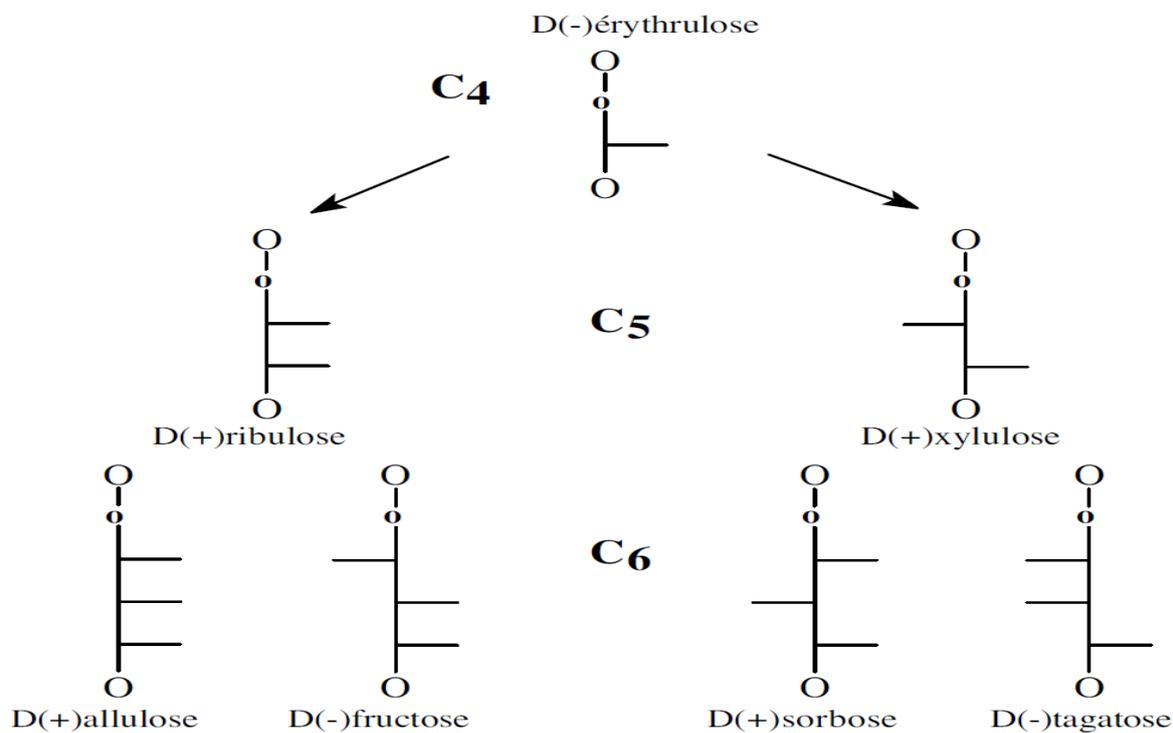
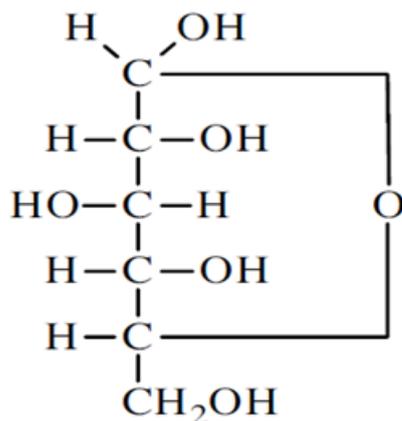


Figure : Filiation chimique des cétooses de la série D

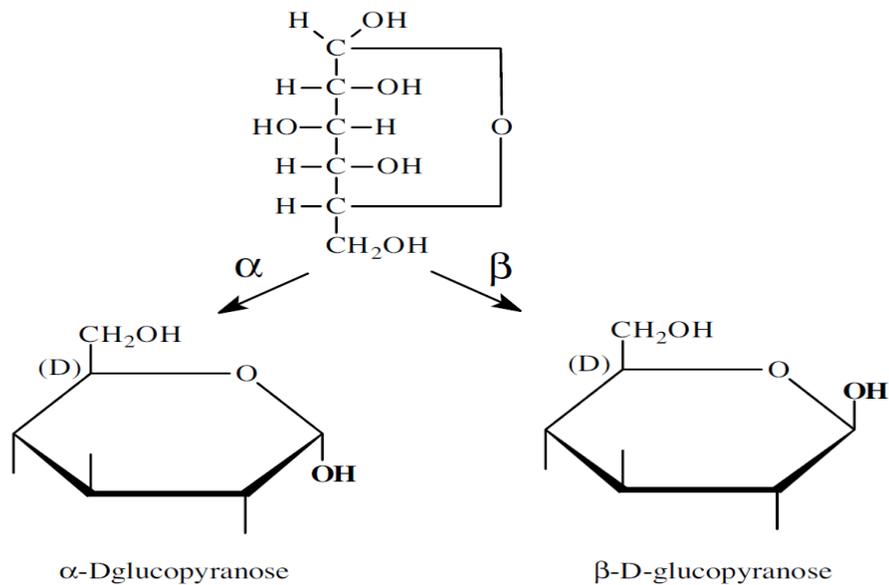


Structure cyclique du D-glucose selon Fischer-Tollens

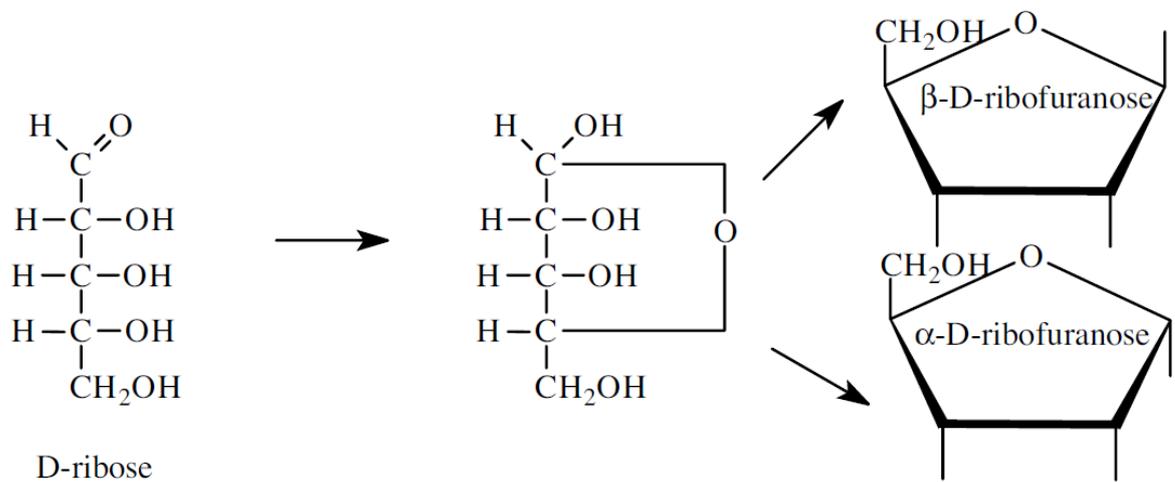
II-4-6 Représentation cyclique de Haworth

- ❖ Grace aux rayons X, Haworth proposa la structure cyclique des oses
- ❖ Les cycles à 5 sommets (**4C+O**) sont dits furanes et à 6 sommets (**5C+O**) sont dits pyranes
- ❖ Les cycles pyranes ou furanes sont planaires c.-à-d. les atomes du cycle sont coplanaires
- ❖ Les **pyranoses** sont des oses à cycle pyrane et les **furanoses** sont des oses à cycle furane
- ❖ Les cycles pyranes et furanes sont supposés dans un plan horizontal
- ❖ Les substituants (H et OH) *orientés à droite* dans la représentation de Fischer-Tollens seront *en dessous* du plan et ceux *orientés à gauche* seront *au dessus* du plan de Haworth.
- ❖ Le **CH₂OH** des pyranoses ou des furanoses de la **série D** se trouve **au dessus** du plan et ceux de la **série L** se trouve **en dessous à condition que l'oxygène du cycle furane soit en haut et l'oxygène du cycle pyrane soit en haut et à droite par rapport à l'observateur**
- ❖ **Attention**, l'*image* d'un ose dans un *miroir* entraîne un *changement* dans la *série* alors que la *rotation n'entraîne pas un changement* dans la *série*
- ❖ **Attention**, dans les 2 cas, l'*anomérie reste toujours conservée*
- ❖ Pour simplifier, seuls les OH sont présents dans la représentation de Haworth
- ❖ **Si CH₂OH présent**, l'anomérie est **α**, si le **OH** du carbone anomérique et le **CH₂OH** sont orientés *en sens inverse*
- ❖ **Si CH₂OH présent**, l'anomérie est **β**, si le **OH** du carbone anomérique et le **CH₂OH** sont orientés *dans le même sens*
- ❖ **Si CH₂OH absent**, vérifier l'*orientation* en bas ou en haut du **OH** du **C_{n-1}** pour préciser la *série*
- ❖ **Si CH₂OH absent**, l'anomérie est **α**, si le **OH** du carbone anomérique et le **OH** du **C_{n-1}** sont orientés *le même sens*
- ❖ **Si CH₂OH absent**, l'anomérie est **β**, si le **OH** du carbone anomérique et le **OH** du **C_{n-1}** sont orientés *en sens inverse*
- ❖ Les aldohexoses sont plus stables sous forme pyrane que sous forme furane
- ❖ Les aldopentoses sont plus stables sous forme furane que sous forme pyrane
- ❖ Pour les cétooses, la forme furane est la plus stable

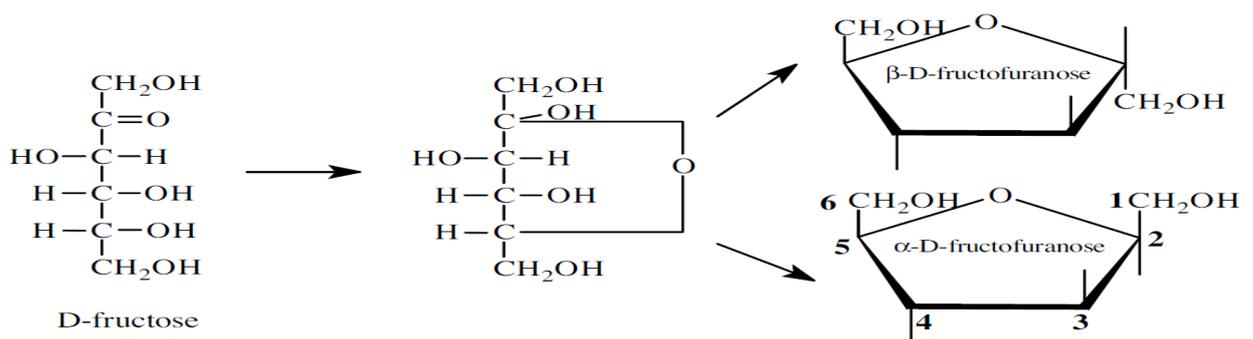
	aldopentose	aldohexose	cétopentose	cétohexose
Cycle furane	<u>C1</u> →C4	<u>C1</u> →C4	<u>C2</u> →C5	<u>C2</u> →C5
Cycle pyrane	<u>C1</u> →C5	<u>C1</u> →C5		<u>C2</u> →C6



Cyclisation d'un aldohexose



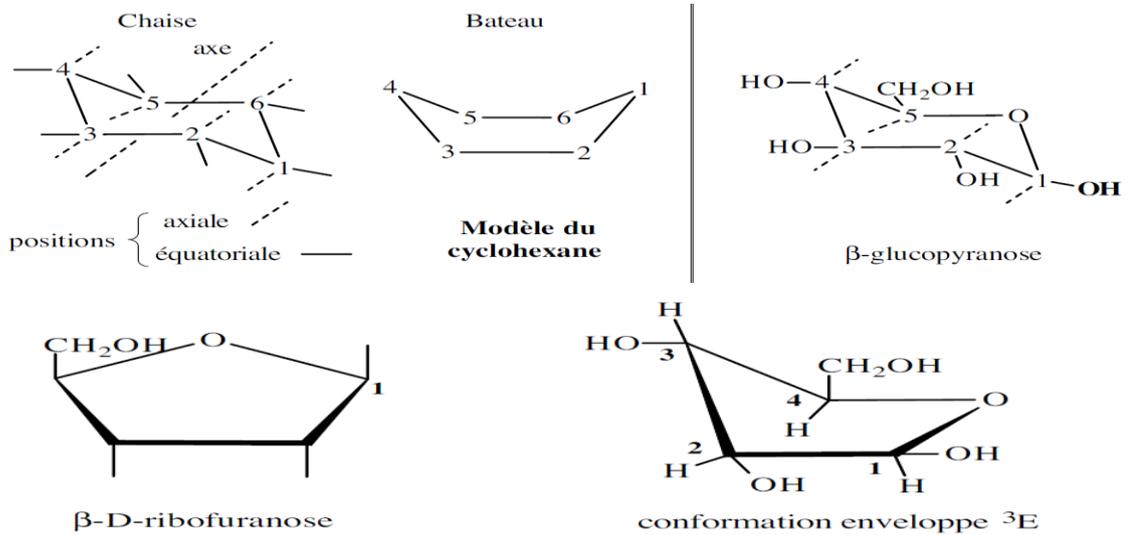
Cyclisation d'un aldopentose



Cyclisation d'un cétohexose

II-4-7 conformations chaise-bateau

- La représentation de Haworth n'est encore qu'une approximation
- En fait, les cycles pyrane et furane ne sont pas coplanaires mais se présentent sous 2 formes : la forme chaise et la forme bateau
- La forme chaise est la plus stable et sous laquelle se trouvent les oses naturels
- Les 2 formes sont caractérisés par deux plans perpendiculaires l'un **équatorial** l'autre **axial**.

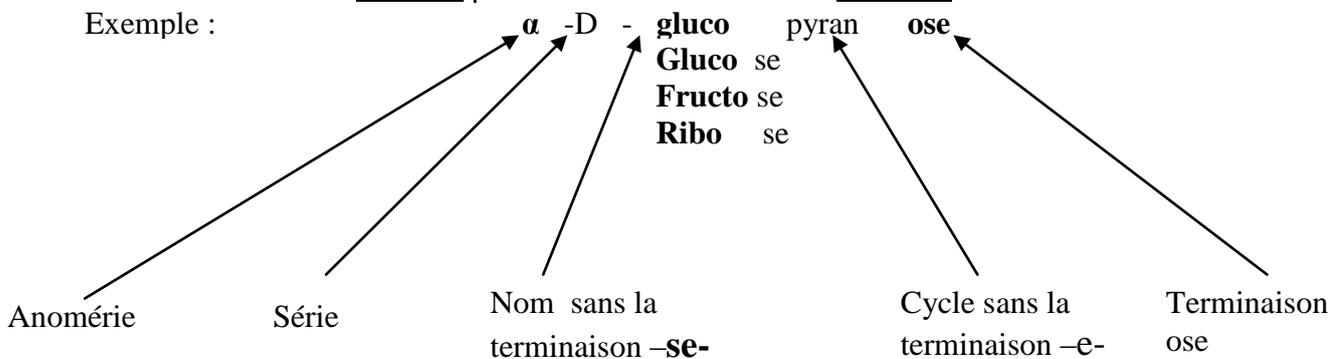


Conformations enveloppée du D-ribofuranose et chaise-Bateau du D-glucopyranose

II-4-8 Nouvelle nomenclature

- ✓ Elle tient compte de :
 - 1- l'anomérie α ou β
 - 2- la série **D** ou **L**
 - 3- du **nom du sucre**
 - 4- la nature du cycle **furane** ou **pyrane**
 - 5- parfois le sens de déviation de la lumière polarisée à gauche ou à droite s'il est optiquement actif (voir propriétés physiques des oses)
- ✓ un tiret entre l'anomérie et la série et entre la série et le nom du sucre
- ✓ le nom du sucre commence par une minuscule
- ✓ la terminaison **Ose** veut dire que la molécule est un sucre
- ✓ la **nomenclature correcte** permet d'écrire la **structure correcte** du sucre

Exemple :



II-5 Quelques propriétés physiques des oses

II-5-1 solubilité

- Grace aux fonctions alcools, les oses sont solubles dans l'eau
- Ils sont insolubles dans l'éther (R-O-R')

II-5-2 activité spectrale

- Les oses absorbent la lumière dans la zone infrarouge ($\lambda > 0.8 \mu$)

II-5-3 activité optique

- ✓ L'activité optique traduit la capacité d'une molécule chimique de faire dévier le plan de la lumière polarisée ou monochromatique à gauche ou à droite

- ✓ Une molécule (ose) est optiquement active ou il possède un pouvoir rotatoire si :
 - 1- elle a 1 seul carbone asymétrique C^* (condition suffisante mais non nécessaire)
 - 2- elle ne présente ni plan ni centre de symétrie (condition suffisante) avec plus d'1 C^* ou sans C^*
- ✓ si l'ose fait dévier le plan de la lumière polarisée à **droite**, cet ose est dit **dextrogyre** il est noté par **d** ou (+).
- ✓ Ne confondez pas **d** qui signifie dextrogyre avec **D** qui indique la série **D**
- ✓ si l'ose fait dévier le plan de la lumière polarisée à **gauche**, cet ose est dit **lévogyre** il est noté par **l** ou (-).
- ✓ Ne confondez pas **l** qui signifie lévogyre avec **L** qui indique la série **L**
- ✓ **Il n'existe aucune relation entre la série et le pouvoir rotatoire** c.-à-d. des oses appartenant à la série D peuvent être dextrogyres ou lévogyres et des oses appartenant à la série L peuvent être dextrogyres ou lévogyres
Exemples : le D (-) fructose est une molécule lévogyre bien qu'elle appartienne à la série D
le D(+) glucose est une molécule dextrogyre et appartient à la série D
- ✓ Un mélange équimolaire de **2 énantiomères** appelé **mélange racémique** n'est pas optiquement actif
- ✓ 2 énantiomères possèdent les mêmes propriétés physicochimiques sauf
 - a- l'**activité optique** qui est égale en valeur absolue mais de signes opposés
 - b- l'**activité biologique** qui est **différente** car la **reconnaissance** par des récepteurs cellulaires est **très spécifique**
- ✓ Le pouvoir rotatoire d'un ose et de ses dérivées est la résultante de
 - 1- la **rotation** apportée par le carbone **anomérique**
 - 2- la **rotation** apportée par les autres **carbones asymétriques**
- ✓ l'activité optique est quantifiée par le **pouvoir rotatoire spécifique** qui est mesuré par le polarimètre
- ✓ le **pouvoir rotatoire spécifique** est défini par la **loi de Biot** selon la relation suivante :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$[\alpha]_{\lambda}^t$: pouvoir rotatoire spécifique en $^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ml}$

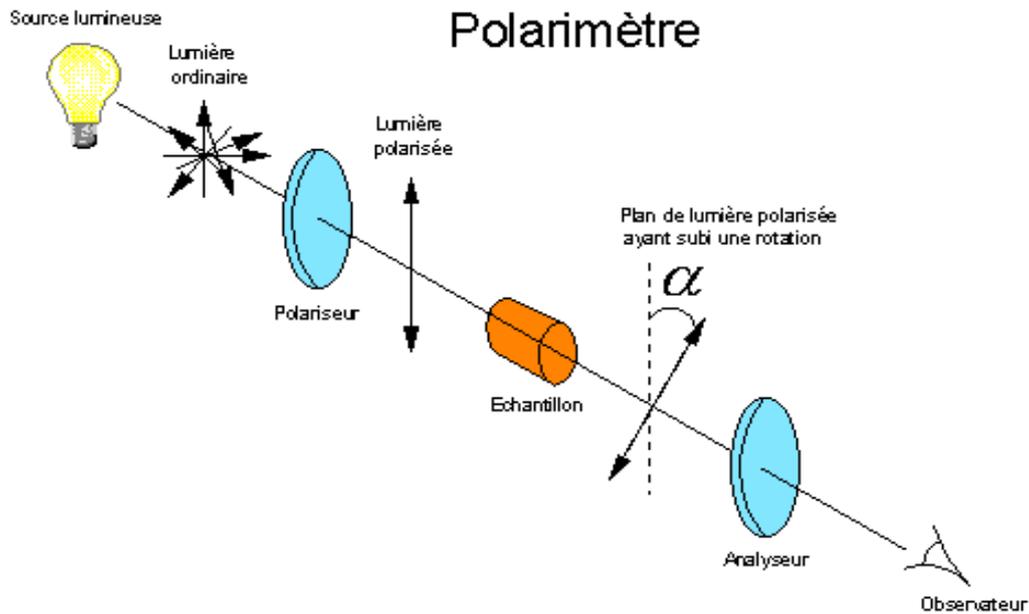
t : température (généralement 25 °C, λ : longueur d'onde (très souvent la raie D du Sodium : 589,6 nm)

α : rotation observée en $^{\circ}$, **l** : longueur du récipient traversé par la lumière en **dm**

c : concentration de la solution en **g/ml**

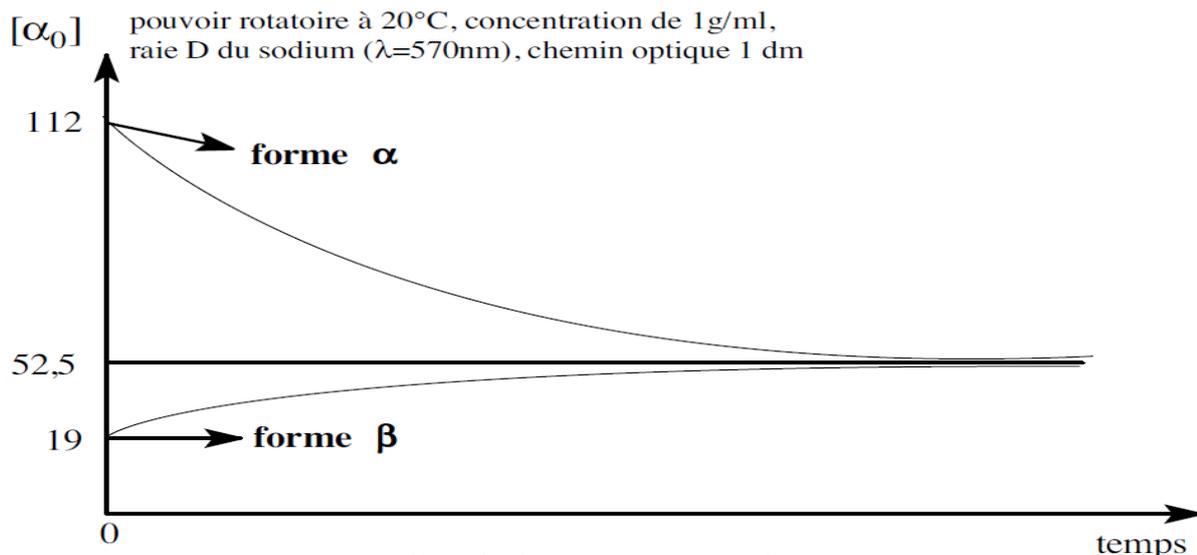
- ✓ si une molécule fait dévier le plan de la lumière polarisée à droite la valeur de son $[\alpha]_{\lambda}^t$ est positive
- ✓ si une molécule fait dévier le plan de la lumière polarisée à gauche la valeur de son $[\alpha]_{\lambda}^t$ est négative
- ✓ le pouvoir rotatoire d'un **mélange** est la **somme des pouvoirs rotatoires des constituants de ce mélange** ; c'est une loi additive

$$\alpha_{\text{mélange}} = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_n = [\alpha]_{1\lambda}^t \cdot l \cdot C_1 + [\alpha]_{2\lambda}^t \cdot l \cdot C_2 + [\alpha]_{3\lambda}^t \cdot l \cdot C_3 + \dots + [\alpha]_{n\lambda}^t \cdot l \cdot C_n$$

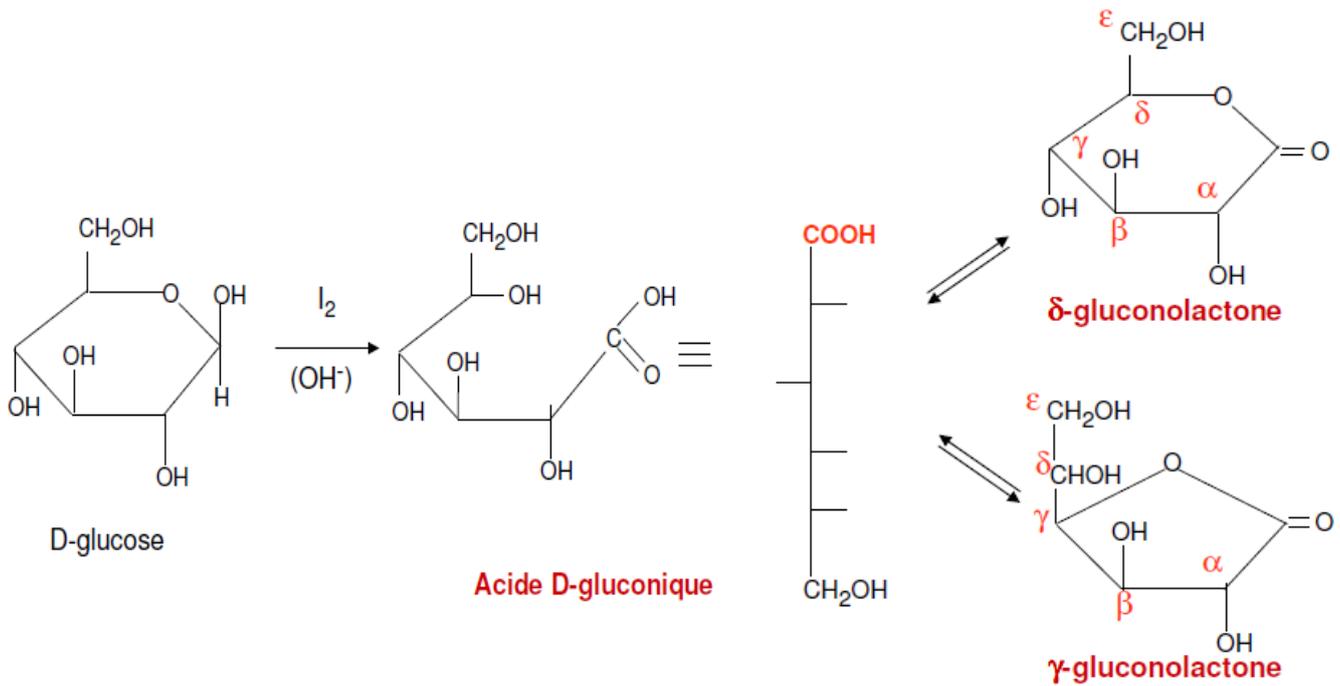


II-5-4 *phénomène de mutarotation*

- la mise en solution de la forme α entraîne une évolution (diminution) du pouvoir rotatoire spécifique au cours du temps de la valeur 112 vers $52.5 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ml}$
- la mise en solution de la forme β entraîne une évolution (augmentation) du pouvoir rotatoire spécifique au cours du temps de la valeur 18.7 vers $52.5 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ml}$
- Ce phénomène de changement de pouvoir rotatoire spécifique au cours du temps est dit phénomène de **Mutarotation**
- Ces expériences suggèrent que le $-D$ -glucose, en milieu aqueux, renferme un carbone asymétrique supplémentaire et à l'équilibre, les 2 formes α et β sont présentes avec $\sim 36.4\%$ ($\sim 1/3$) de forme α et $\sim 63.6\%$ ($\sim 2/3$) de forme β ; la forme linéaire existe mais dans une faible proportion $\sim 0.02\%$
- Le passage de la forme α vers la forme β ou l'inverse passe par la forme **linéaire**
- Pour les solutions fraîchement préparées, il faut attendre un certain temps pour que l'équilibre soit atteint entre les 2 anomères avant de prendre la valeur **stabilisée** du pouvoir rotatoire spécifique.



Evolution du pouvoir rotatoire du D-glucose au cours du temps (phénomène de mutarotation)



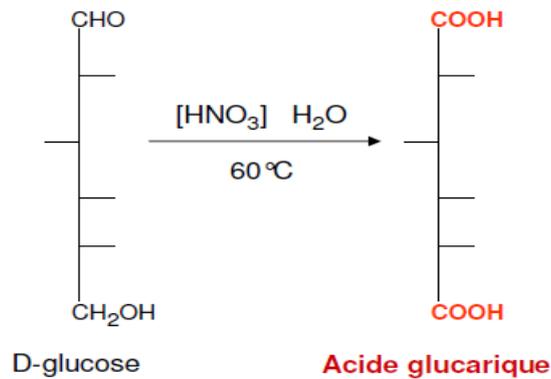
C-3- Oxydation forte ou brutale (oxydation nitrique)

C 3-1 Oxydations des aldoses

- En présence du HNO_3 à **concentration élevée**, les aldoses subissent une oxydation simultanée de la fonction aldéhyde et de la fonction alcool primaire du carbone terminal ; l'acide ainsi obtenu est un **acide aldarique**

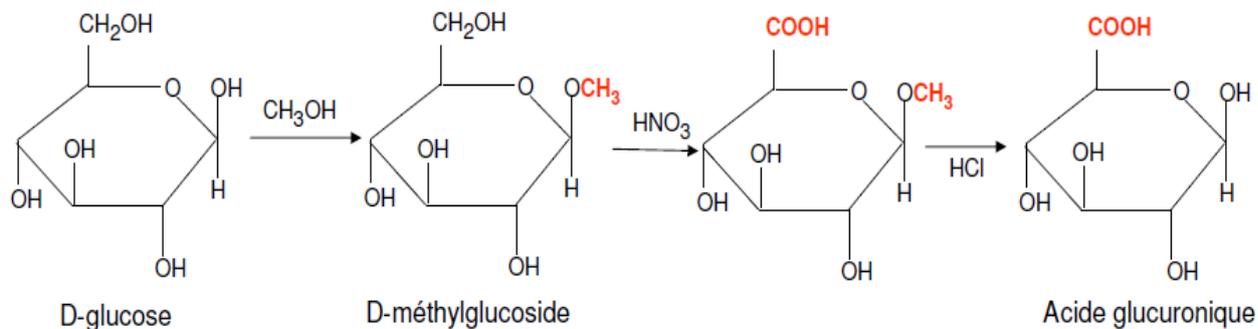
Exemple : D-galactose + HNO_3 concentré \rightarrow acide D-galactarique (acide mucique)

- Les acides aldariques sont présents en faible quantité dans les urines de l'homme



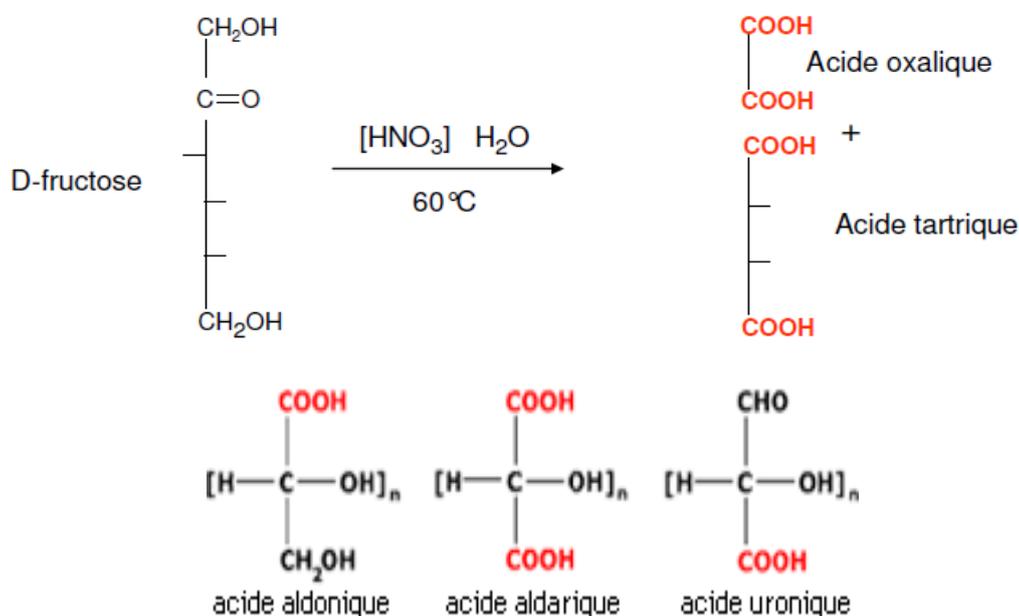
- Si la fonction pseudo-aldéhydrique ou OH hémiacétylique est protégée par méthylation ou par une molécule énergétique comme UDP, seule la fonction alcool primaire portée par le carbone terminal peut être oxydée par HNO_3 à concentration élevée ; l'acide ainsi obtenu est un **acide alduronique** ou **acides uroniques** à rôle biologique important surtout dans la détoxification

Exemple : α -D-méthylmannopyranoside + HNO_3 concentré \rightarrow acide α -D-méthylmannuronique



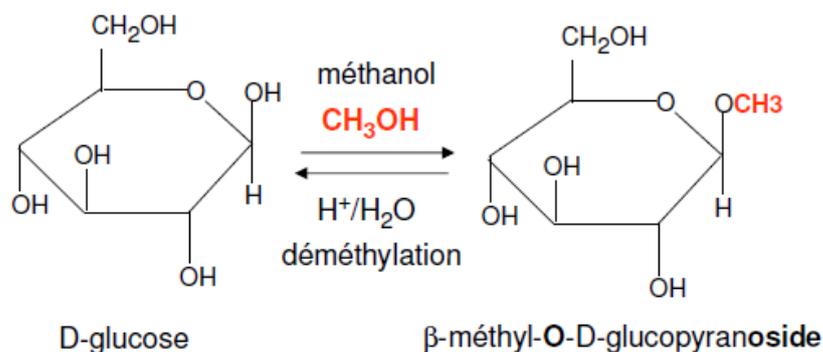
C 3-1 Oxydations des cétooses

- L'acide nitrique HNO₃, à forte concentration, entraîne la **coupure oxydante** du squelette carboné des cétooses



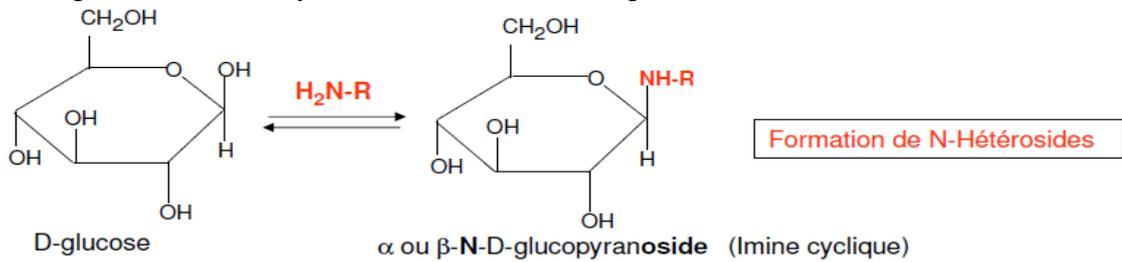
II-6-2-E Réaction avec les alcools et les phénols

- Les oses peuvent réagir avec les alcools et les phénols et forment des dérivés de type **O-hétérosides**
- Les hétérosides n'ont pas de pouvoir réducteur (la fonction héli-acétalique est impliquée dans la liaison osidique avec l'alcool ou le phénol)
- Ils sont incapables de mutarotation



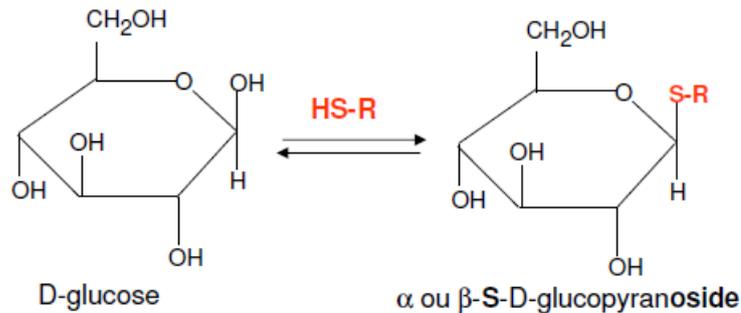
II-6-2-F Réaction avec les amines et les bases azotées

- Les aldoses et les cétooses peuvent réagir avec les amines et les bases azotées pour former des dérivés de type **N-glycosides** qui sont des **N-Hétérosides**
- L'action des amines primaires entraîne la formation des imines cycliques
- L'action des bases azotées (puriques et pyrimidiques) entraîne la formation des nucléosides qui sont importants dans la synthèse des acides nucléiques



II-6-2-G Réaction avec un groupement thiol -SH

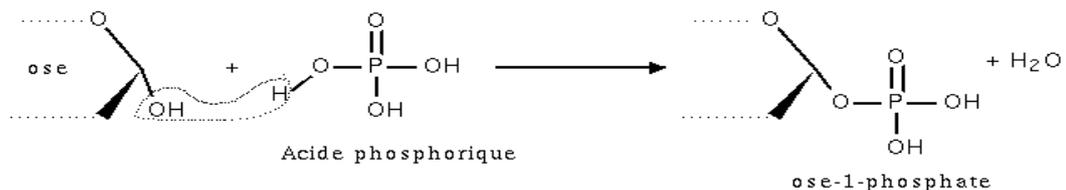
- La combinaison d'un **OH anomérique** d'un ose avec le groupement thiol **SH** d'une autre molécule conduit à formation d'un dérivé de type **S-Hétéroside**



Formation d'un dérivé S-Hétéroside

II-6-2-H Réaction avec l'acide orthophosphorique H_3PO_4

- La réaction de l'acide orthophosphorique avec la fonction pseudo-aldéhydrique ou pseudo-cétonique conduit à la formation d'un acide aldophosphorique (aldose 1-phosphate) ou acide cétophosphorique (cétose-1-phosphate)



- significative dans le cerveau de l'enfant (cortex cérébrale et substance blanche)