

CHAPITRE II : STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES GLUCIDES

1. Définition des glucides:

Ce sont des molécules organiques qui sont toutes formées d'au moins une molécule d'ose (**monosaccharide**) ou de **dérivé d'ose**.

Du point de vue élémentaire les glucides sont essentiellement composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ce sont des composés essentiels tant du point de vue qualitatif puisqu'ils sont à la base de l'alimentation humaine (ils représentent 45 à 50 % des apports énergétiques dans les pays développés et jusqu'à 80 % dans les pays en voie de développement) que quantitatif puisqu'ils représentent 70 % du poids sec chez les organismes végétaux et 5 % chez les organismes animaux.

Classification des glucides :

On distingue deux grandes classes : Les **oses** qui sont des **monosaccharides** (tel que le glucose, le galactose ou le fructose) et les **osides** qui sont des **polymères d'oses**.

2. LES OSES

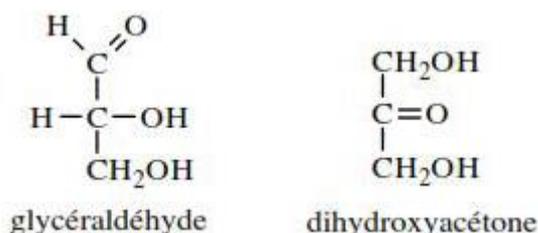
2.1. Définition :

Les oses appelés aussi sucres simples ou monosaccharides sont des molécules non hydrolysables qui portent la plupart du temps, de 3 à 7 atomes de carbone et (n-1) fonction alcool ou hydroxyle et une fonction **réductrice** carbonylée, soit :

- **aldéhyde** (-CHO) dans ce cas l'ose est un **aldose**
- ou **cétone** (>C=O) dans ce cas l'ose est un **cétose**

2.2. Nomenclature de base des oses :

Les oses les plus simples ont trois atomes de carbone : le **glycéraldéhyde** et le **dihydroxyacétone**.



Les oses peuvent être classés de deux manières :

- Par le nombre de carbones de leur squelette (3 : **trioses**, 4 : **tétroses**, 5 : **pentoses**, 6 : **hexoses**, etc.)
- Par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde : **aldoses** ou cétone : **cétoses**).

Exemple :

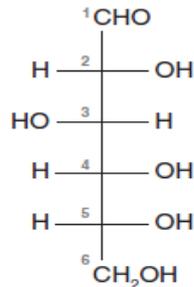
- Aldotriose : **Aldose** à 3 atomes de carbones.
- Cétohexose : **cétoses** à 6 atomes de carbones.

On écrit les hexoses en abrégé à l'aide des 3 ères lettres, à l'exception du glucose = Glc (pour ne pas le confondre avec un acide aminé le glutamate = Glu).

2.3. Représentations et formules des oses :

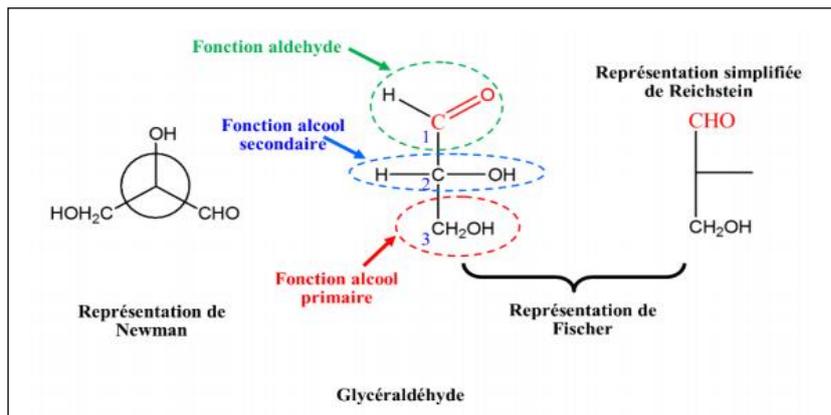
2.3.1. La représentation de Fischer (Structure linéaire): Fischer a proposé une représentation simple, mais qui obéit à des règles précises :

- On place la molécule de sucre avec la fonction réductrice vers le haut
- les atomes de carbone d'un ose sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne carbonée dans le sens qui donne l'indice le plus faible à l'atome de carbone le plus oxydé (le carbone qui porte la fonction carbonyle).



On classe ensuite les sucres d'après la position de l'hydroxyle porté par l'avant dernier carbone ; vers la droite, le sucre est de série D, vers la gauche, le sucre est de série L.

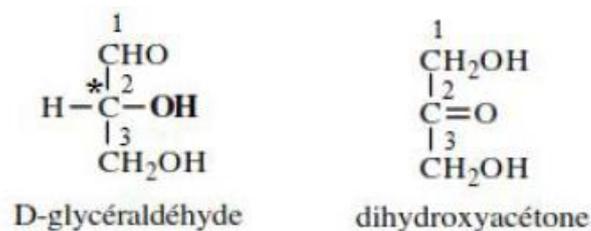
Il est à noter que la plupart des sucres naturels sont de la série D.



2.3.2. Centre de chiralité (carbone asymétrique) :

Un carbone est dit asymétrique s'il porte 4 substituants différents. Il est souvent noté C*.

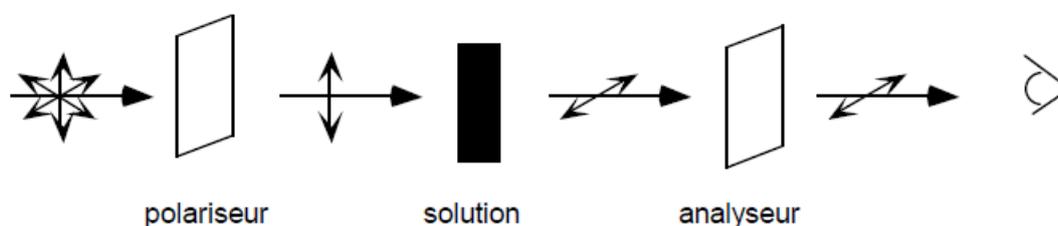
Le cas de l'ose le plus simple est le glycéraldéhyde. Dans la molécule de glycéraldéhyde, le carbone C2 portant 4 substituants différents : CH₂OH, CHO, OH et H. Il est dit carbone asymétrique (C*). Cet atome de carbone est un **centre de chiralité**.



Les substances organiques possédant un carbone asymétrique sont douées d'une **activité optique** car leurs molécules sont dépourvues d'un élément de symétrie (axe ou plan). Le Dihydroxyacétone : DHA (cétotriose) n'a pas de carbone asymétrique et donc aucune activité optique. Il se présente sous une seule forme.

2.3.3. Le pouvoir rotatoire :

Si un faisceau de lumière monochromatique traverse un cristal de calcite (CaCO_3) il en sort deux rayons. La lumière de l'un des rayons vibre dans un plan qui est perpendiculaire au plan de vibration de la lumière de l'autre rayon. Si un faisceau lumineux polarisé dans un plan traverse une solution de certaines substances tels que les glucides, le plan de polarisation est dévié selon un angle qui est fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée, de la température, de la nature de la substance et de la nature de la solution. Une telle substance est dite douée d'activité optique. La valeur de l'angle de déviation du plan de polarisation est mesurée à l'aide d'un **polarimètre**. La lumière monochromatique utilisée est le plus souvent la raie D du sodium de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$. Les mesures sont en général faites à la température de 20°C (figure 05).



Le pouvoir rotatoire est exprimé par la loi de **BIOT** dont la formule est la suivante :

$$[\alpha]_{\lambda}^{T^{\circ}\text{C}} = [\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha}{C \times l}$$

α : angle de rotation du plan de polarisation, mesuré en degrés ($^{\circ}$) au polarimètre.

C : concentration de la substance en **g/ml**.

l : trajet optique = longueur du tube contenant la solution, exprimée en **dm**.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}\text{C}}$: Pouvoir rotatoire spécifique (PRS) du sucre en question mesuré en : $^{\circ} \cdot \text{g} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ ou en : $^{\circ} \cdot \text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$, dans les conditions standards de : température $T^{\circ} = 20^\circ\text{C}$ et de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$.

Exemples de valeurs de pouvoir rotatoire spécifiques :

- D-Glucose à l'équilibre : $[\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}\text{C}} = + 52,5^{\circ} \cdot \text{g} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$

Remarque :

- 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. Il existe par exemple des sucres de la série D aussi bien dextrogyres que lévogyres.
- **NB** : lorsqu'une solution contient plusieurs substances optiquement actifs, les angles de déviation du plan de polarisation de la lumière dus à chaque substance optiquement active s'additionnent et le pouvoir rotatoire mesuré du mélange est donc égal à la somme des pouvoirs rotatoires de chacune des substances :

$$\alpha_{\text{solution}} = \sum_{i=1}^n ([\alpha]_i \cdot l \cdot c_i)$$

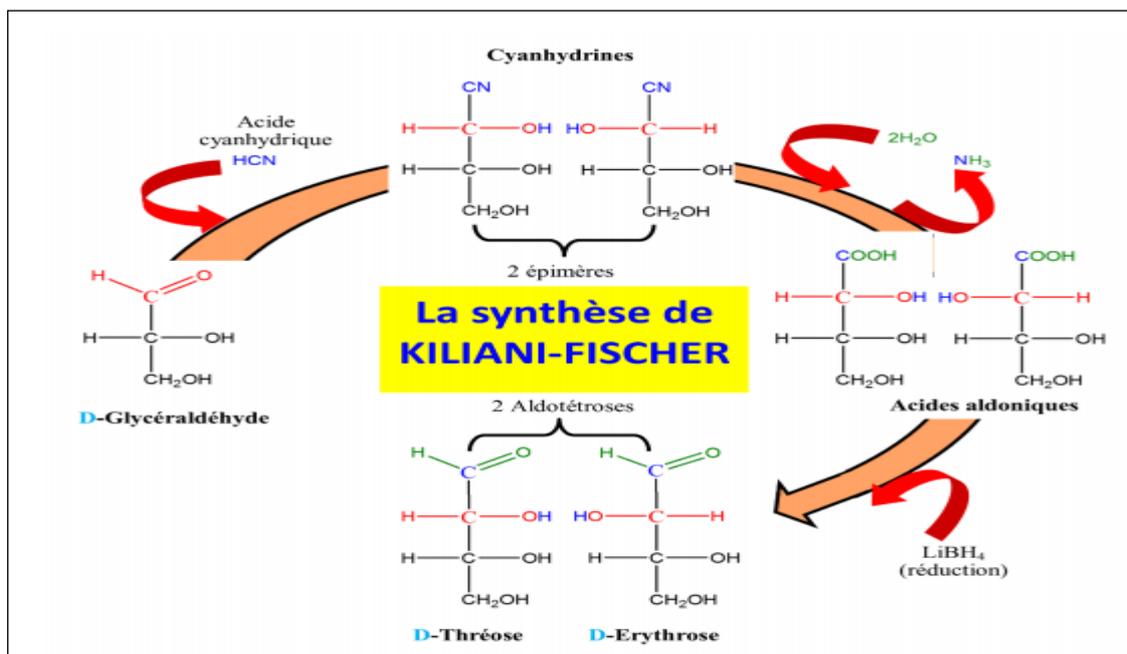
- Un mélange équimolaire de deux **énantiomères** est optiquement inactif : il est dit **racémique**.

2.3.4. Filiation des oses :

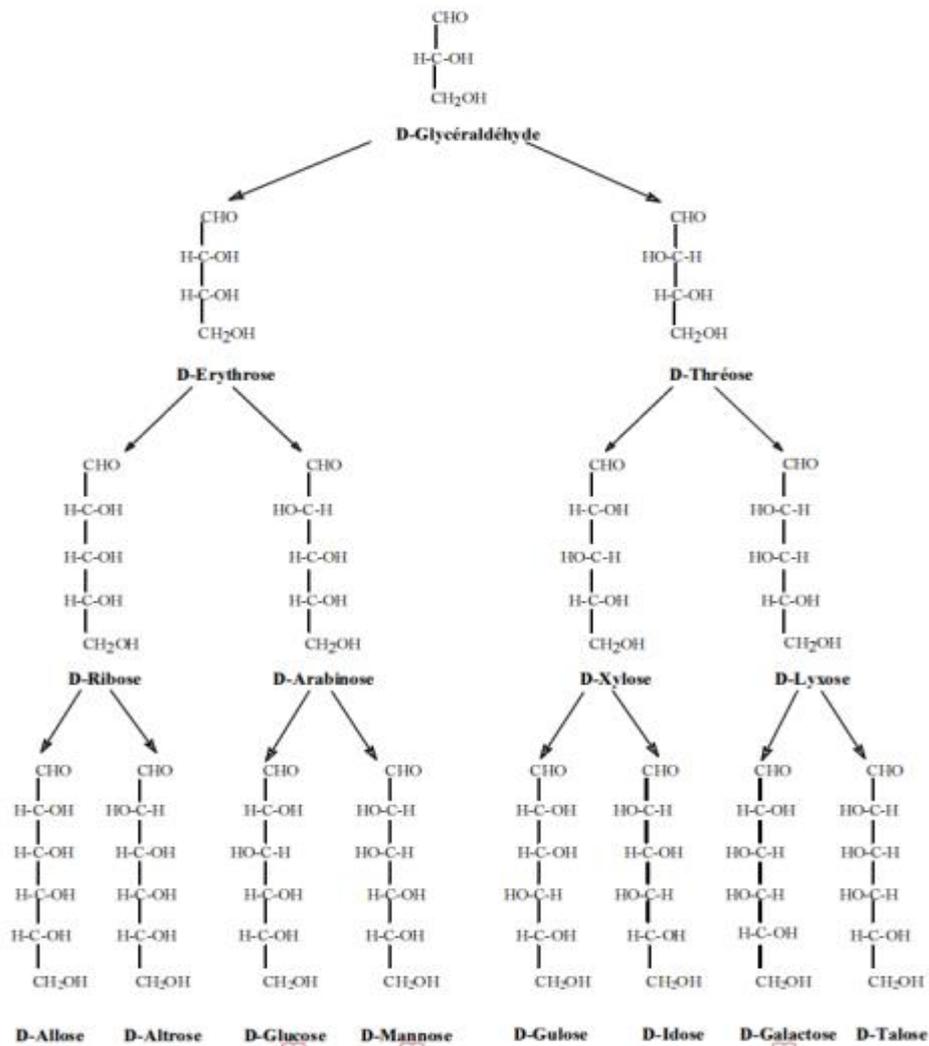
A partir du glycéraldéhyde (D ou L) on peut augmenter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne, en allongeant par son extrémité C1 : on passe du triose au tétrose, puis au pentose et enfin à l'hexose.

* **Synthèse cyanhydrique de KILIANI-FISCHER :**

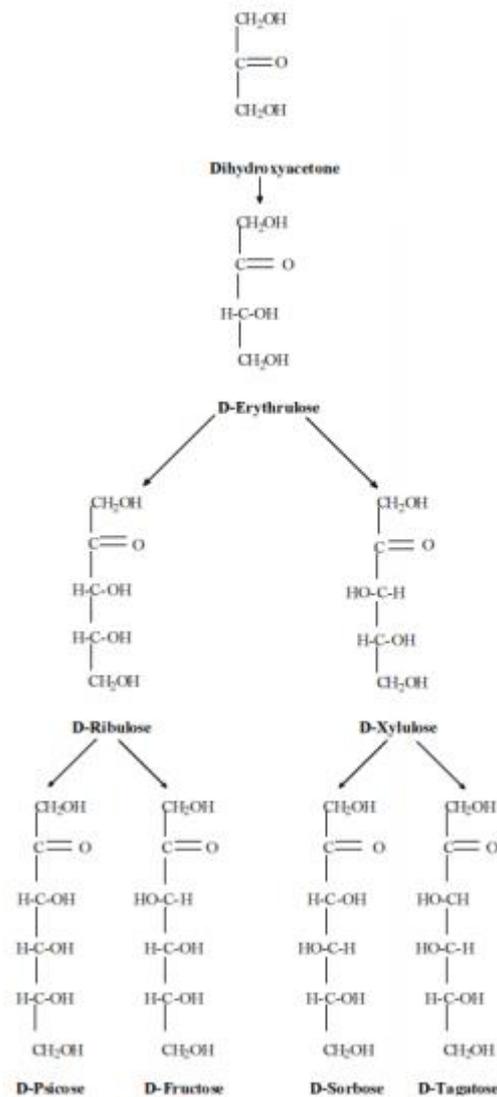
La voie de synthèse de KILIANI – FISHER permet de passer d'un ose à « n » carbone à un ose à « $n + 1$ » carbone (son homologue supérieur) en utilisant l'acide cyanhydrique. Ainsi, à chaque étape, on ajoute un carbone asymétrique, porteur d'une fonction alcoolique, sur un aldose préexistant sous l'action de l'acide cyanhydrique (HCN). L'acide cyanhydrique s'additionne sur la fonction aldéhyde pour former un cyanhydrine. Par hydrolyse, il est possible de passer à l'amide, puis à l'acide aldonique et de la par réduction en l'aldehyde par l'amalgame de sodium en milieu acide, c'est-à-dire à un nouvel aldose possédant un atome de carbone de plus (Figure 6). Ainsi, à partir du D-glycéraldéhyde, on obtient : 2 tétroses, 4 pentoses et 8 hexoses.



* Filiation des D-Aldoses :



* Filiation des D-cétoles :

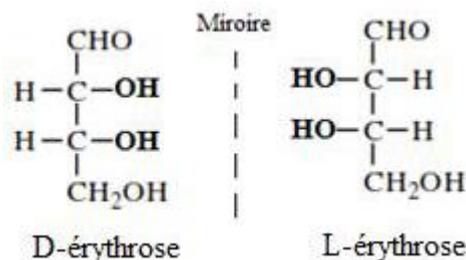


2.4. Formes d'isomerie :

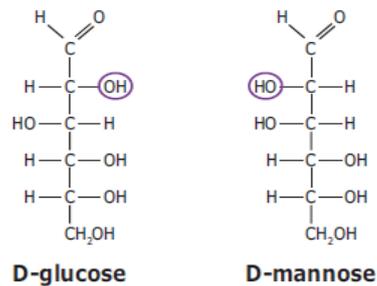
Stéréoisomérisation : Les **stéréoisomères** sont des composés chimiques possédant la même formule brute mais dont les formules développées sont différentes.

Le nombre d'isomères possible d'une molécule est fonction du nombre de carbones asymétriques, il est égal à 2^n .

a. **Enantiomérisation :** deux isomères sont dits **énantiomères** s'ils diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir.



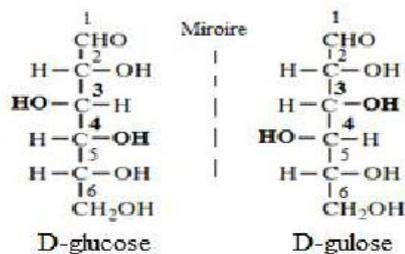
b. L'épimérie : Lorsque deux sucres ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone asymétrique, c'est-à-dire par la position d'un hydroxyle, on dit que ces deux sucres sont des **épimères**. L'épimérie est donc une forme d'isomérisation. Exemple : *Le glucose est l'épimère-2 du mannose.*



Remarque :

Diastéréoisomérisation : deux isomères sont dits **diastéréoisomères** si la différence porte sur un nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total **n** de C*.

Exemple : le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.



c. Les isomères de fonction : Si la différence porte sur leur fonction carbonyle. Exemple : D glyceraldehyde et D dihydroxyacétone.

2.5. Epimérisation des oses :

Le passage d'un épimère à l'autre, ou **EPIMERISATION** est possible, soit par voie chimique, soit par voie enzymatique.

2.6. Interconversion des oses (ou Réarrangement de LOBRY DE BRUYN-VAN EKENSTEIN) :

L'interconversion des oses est la réaction équilibrée qui provoque la transformation partielle d'un **aldose en C_n** en un **cétose en C_n**. L'aldose possédant un carbone asymétrique de plus que le cétose correspondant, l'équilibre s'établit entre le cétose et les deux aldoses épimères.

L'interconversion peut être effectuée, comme l'épimérisation, soit par voie enzymatique, soit par voie chimique.

Exemple : La réaction d'interconversion à partir du glucose conduit à un mélange de glucose, de fructose et de mannose.

2.7. Cyclisation des oses :

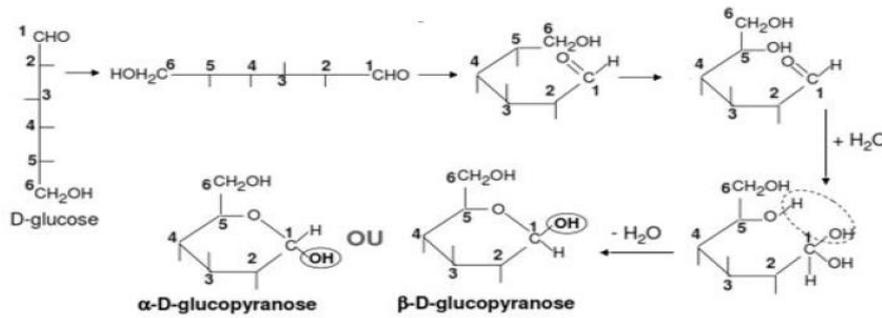
En fait lorsqu'ils sont en solution les oses n'existent pratiquement pas sous forme linéaire mais uniquement sous **forme cyclique**. La cyclisation se fait par réaction d'**hémiacétalisation**.

Si l'on prend l'exemple du glucose la cyclisation se fait entre le carbone 1 (carbone portant la fonction carbonyle) et le carbone 5 ou le carbone 4. Dans le premier cas on obtient une forme **pyranne**, dans le second cas une forme **furanne**.

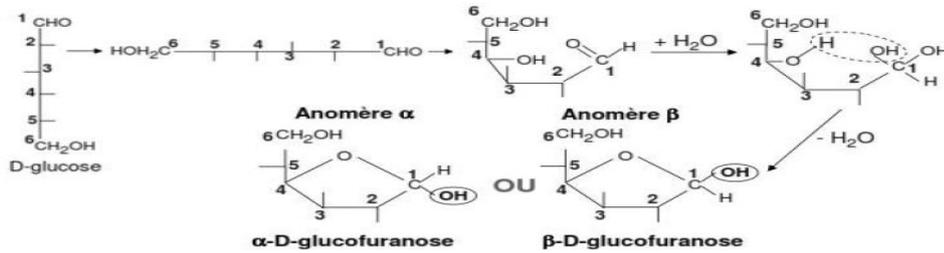
Du fait de la cyclisation interne le carbone 1 du glucose devient asymétrique, ce qui implique l'apparition de deux nouveaux isomères, appelés **anomères α et β**, qui diffèrent par la position de la fonction hydroxyle apparue lors de la cyclisation et portée par le carbone 1. Si les deux fonctions hydroxyles (celle portée par le carbone asymétrique $n-1$ et celle formée lors de la cyclisation) sont situées du même côté de la chaîne carbonée l'anomère est dit α, si les deux fonctions hydroxyles sont situées de part et d'autre de la chaîne carbonée l'anomère est dit β.

Les anomères n'ont pas le même pouvoir rotatoire. Placé en solution un ose voit son pouvoir rotatoire évoluer jusqu'à se stabiliser à une valeur moyenne correspondant à un mélange des différentes formes, on dit qu'il subit la mutarotation.

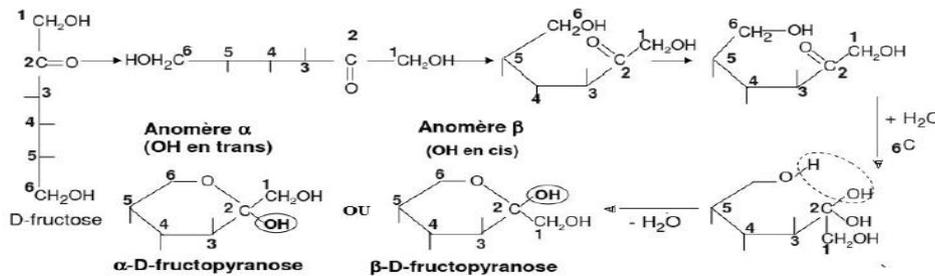
a. Cyclisation des Aldoses en C1-C5 : Formation de pyranose (C1-C5) (c'est une forme stable).



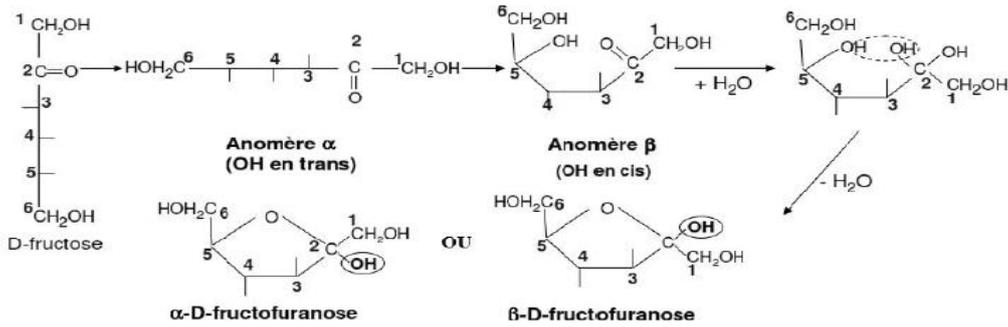
b. Cyclisation des Aldoses en C1-C4 : Formation de furanose (C1-C4) (c'est une forme instable).



c. Cyclisation des Cétoses en C2-C6 : Formation de pyranose (C2-C6) (c'est une forme instable).

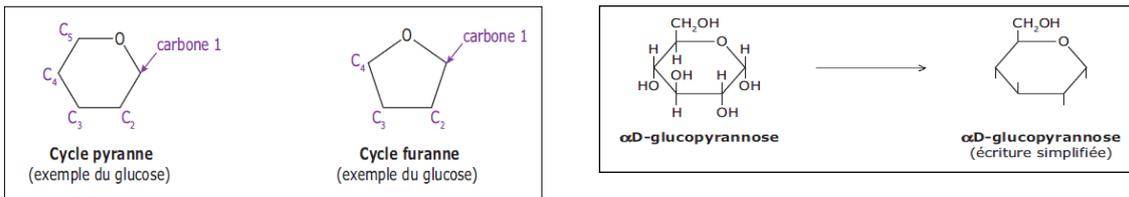


d. Cyclisation des Cétooses en C2-C5 : Formation de furanose (C2-C5) (c'est une forme stable).

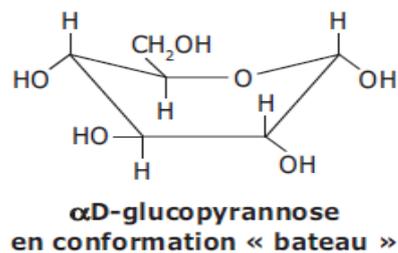
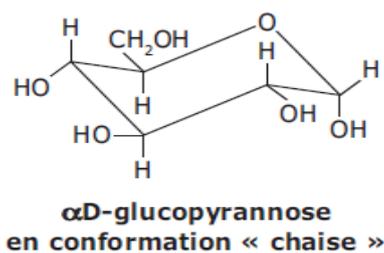


2.8. La représentation cyclique de Haworth.

Un ose sous forme pyranne est représenté à partir d'un cycle plan de forme **hexagonale**, un ose sous forme furanne à partir d'un cycle plan de forme **pentagonale**. Dans tous les cas le carbone qui portait la fonction carbonyle (et qui porte après la cyclisation la fonction réductrice) est placé immédiatement à droite de l'oxygène du cycle.



- Si la molécule est de la **série D** le (pour un aldohexose sous forme pyranne) ou les carbones (pour un aldohexose sous forme furanne) ne faisant pas partie du cycle sont placés **au-dessus** du plan, ils sont placés **au-dessous** si la molécule est de la **série L**.
- Si la molécule est un **anomère alpha** la fonction hydroxyle formée lors de la cyclisation (fonction réductrice) est placée du côté opposé du plan par rapport au(x) carbone(s) ne faisant pas partie du cycle, elle est placée du même côté si la molécule est un **anomère beta**.
- En réalité le cycle n'est pas parfaitement plan, la molécule peut adopter deux **conformations spatiales** différentes (« **chaise** » et « **bateau** »). Il existe donc deux nouveaux isomères appelés des conformères.



2.9. Propriétés des oses :

2.9. 1. Propriétés physiques

➤ Solubilité :

Les oses sont plus ou moins **solubles** dans l'eau et l'éthanol mais insolubles dans les solvants des lipides, ce qui permet de les séparer différenciellement.

➤ Stabilité :

En milieu alcalin les oses subissent des **interconversions** (transformation d'un cétose en aldose ou inversement) ou des **épimérisations**. Par exemple le glucose peut être transformé en fructose et en mannose. Ces réactions d'isomérisation sont également possibles en présence d'enzymes spécifiques : isomérases et épiméras.

➤ Propriétés spectrales :

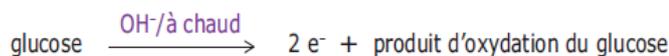
Les oses n'absorbent pas dans le visible ou l'ultraviolet mais ils absorbent dans l'infra rouge où ils présentent un spectre caractéristique.

➤ Pouvoir rotatoire

2.9. 2. Propriétés chimiques :

➤ Propriétés réductrices :

Les oses en milieu alcalin et à chaud sont de puissants **réducteurs** qui peuvent donc par là même être mis en évidence par diverses méthodes dont la plus connue est la réduction de la **liqueur de Fehling**. En présence de liqueur de Fehling (couleur bleue), mélange de sulfate de cuivre, de soude et de tartrate double de sodium et de potassium, les oses après chauffage (ébullition) entraînent la formation d'un précipité d'oxyde cuivreux de couleur rouge brique. Cette méthode est la méthode de référence pour mettre en évidence la présence de sucres réducteurs.



➤ Oxydation des oses :

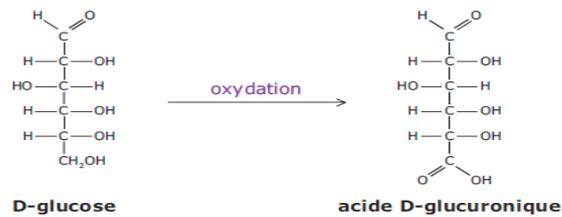
-Oxydation de la fonction aldéhyde des aldoses

En milieu faiblement alcalin et à froid, en présence d'halogènes (iode ou brome), la fonction aldéhyde des aldoses est transformée en fonction acide carboxylique. • partir d'un aldose on forme un **acide aldonique**, par exemple l'acide gluconique à partir du glucose. Les acides aldoniques se cyclisent facilement par estérification interne pour donner une lactone.



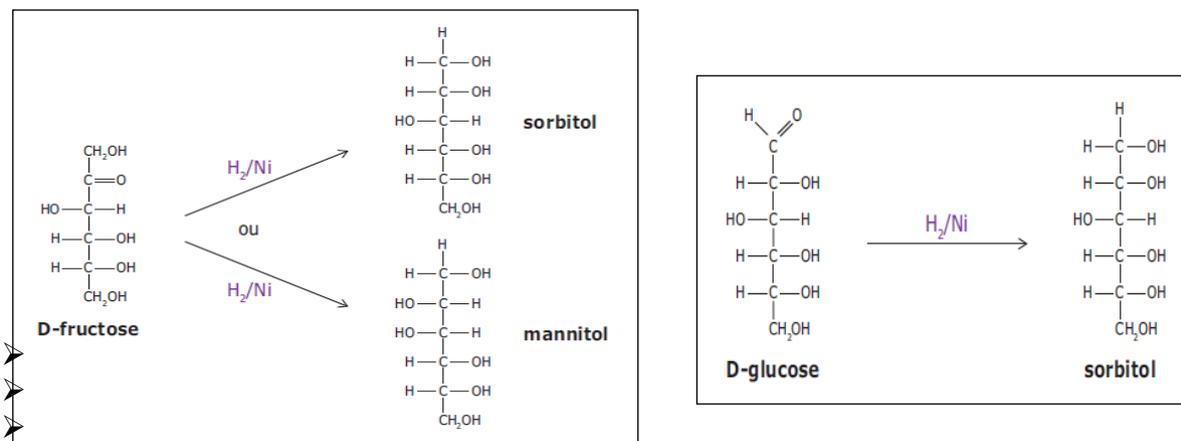
-Oxydation de la fonction alcool primaire du carbone n :

Dans certaines conditions la fonction alcool primaire des oses peut être oxydée sans que la fonction carbonyle le soit, elle est transformée en fonction acide carboxylique. • partir d'un aldose on forme un **acide uronique**, par exemple l'acide glucuronique à partir du glucose.



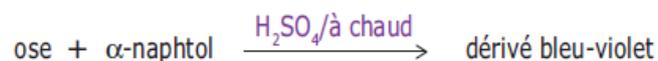
➤ Réduction des oses :

En présence d'hydrogène et d'un catalyseur comme le nickel la fonction carbonyle des oses peut être réduite, elle est donc transformée en fonction alcool. A partir des oses il se forme des **polyols**, on obtient un isomère à partir de la réduction d'un aldose et deux isomères à partir de la réduction d'un cétose.



➤ Réaction de déshydratation :

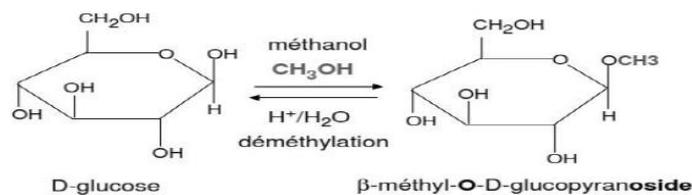
Les pentoses et les hexoses peuvent en milieu acide concentré et à chaud se déshydrater pour donner des **dérivés du furfural** qui se condensent avec des molécules phénoliques pour donner des produits colorés, la réaction peut donc être utilisée comme méthode de dosage (qualitatif). La réaction la plus connue est la **réaction de Molisch** :



➤ Action des alcools et des phénols (addition) : formation d'osides

L'action des alcools conduit à la formation de méthyloses appelés les **O-Hétérosides**.

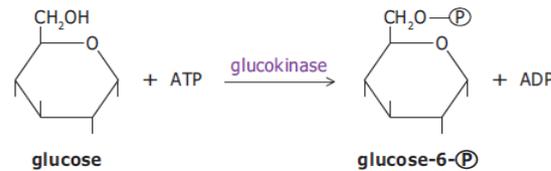
Exemple : Action du méthanol sur le glucose.



➤ Estérification :

Les oses étant des alcools ils peuvent réagir avec des acides organiques ou minéraux pour former des **esters**. De nombreuses réactions métaboliques mettent en jeu des esters phosphoriques

d'oses :

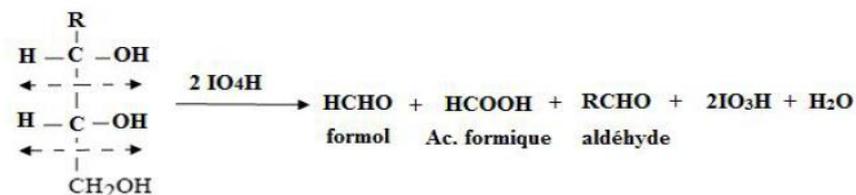


➤ **Acétalisation :**

Un **hémiacétal** se forme par réaction d'un alcool avec un aldéhyde.

d. Oxydation par l'acide periodique (HIO₄) :

L'acide periodique sous forme hydratée (IO₆H₅=métaperiodate) possède la propriété de couper la chaîne carbonée en provoquant la rupture de la liaison covalente porteuse de **α glycol libre (OH)**. Il apparaît deux groupements carbonyles.

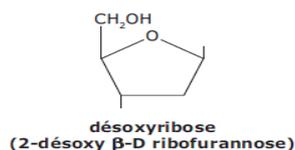


3. LES PRINCIPAUX DERIVES D'OSSES

➤ Les désoxyoses

Les **désoxyoses** sont des oses qui ont perdu un (ou plusieurs) atomes d'oxygène. Les plus fréquents sont les 2-désoxyoses qui se caractérisent par une perte d'oxygène sur le carbone 2.

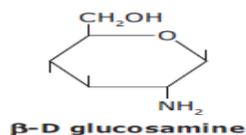
Le **désoxyribose** (2-désoxy β-D ribofurannose) est le sucre constitutif des **désoxyribonucléotides** et donc de l'**ADN**.



➤ Les osamines

Les **osamines** sont des oses qui possèdent une fonction amine à la place d'une fonction alcool. Les plus fréquents sont les 2-osamines.

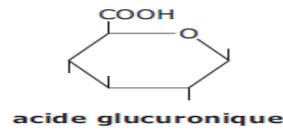
La β-D glucosamine est dans l'organisme un précurseur des glycoprotéines.



➤ Les acides uroniques

Les **acides uroniques** se forment à partir des oses par oxydation (*voir ci-dessus*). L'acide β-D glucuronique est utilisé dans les réactions de **détoxification hépatique**. La substitution

de molécules non hydrosolubles à l'acide glucuronique les rend hydrosolubles, ce qui permet de les éliminer par voie biliaire.



3. LES OLIGOSIDES :

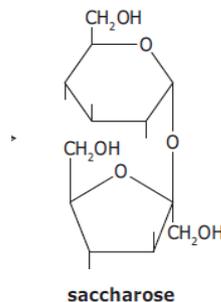
La **liaison osidique** (ou **O-glycosidique**) se forme par condensation de deux oses avec élimination d'une molécule d'eau. Elle peut mettre en jeu les deux fonctions réductrices des deux oses, l'oside obtenu n'est alors plus réducteur (**oside-oside**, exemple du saccharose) ou bien la fonction réductrice du premier ose et l'une de fonctions non réductrices du second, l'oside obtenu étant toujours réducteur (**oside-ose**, exemple du maltose).

Lorsque des molécules glucidiques sont liées par liaison osidique, on parle de résidus d'oses.

Les principaux diholosides :

➤ Le saccharose :

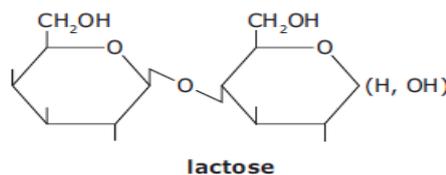
Il n'est pas réducteur. Son hydrolyse libère en quantités équimolaires du glucose et du fructose. Elle peut se faire soit en milieu acide soit par voie enzymatique en présence de **saccharase** (α -glucosidase d'origine intestinale) ou d'une **β -fructosidase**.



α -D-glucopyranosyl(1→2) β -D-fructofuranoside

➤ Le lactose :

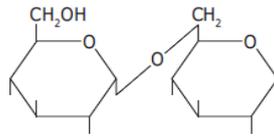
Le **lactose** est formé par la condensation d'une molécule de galactose et d'une molécule de glucose grâce à une liaison β 1→4. C'est le sucre du lait (5 % dans le lait de vache, 6,2 % dans le lait maternel). C'est un oside-ose, il est donc réducteur.



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

➤ **Le maltose :**

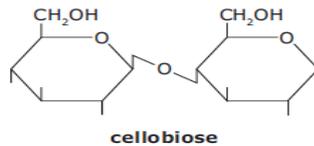
Le **maltose** est issue de l'hydrolyse de l'**amidon**.



α -D-Glucopyranosyl(1-4) α -D-glucopyranose

➤ **Le cellobiose :**

Le **cellobiose** est une molécule obtenue par condensation de deux molécules de glucose grâce à une liaison β 1-4. Elle n'existe pas à l'état naturel et est en fait issue de l'hydrolyse de la **cellulose**.



β -D-glucopyranosyl(1→4) β D-glucopyranose.

➤ **Le tréhalose :**

Le **tréhalose** est une molécule obtenue par condensation de deux molécules de glucose grâce à une liaison α 1-1 : α -D-glucopyranosyl (1-1) α -D-glucopyranoside.

- Le **raffinose (Triholoside)** : qui est formé de galactose, de glucose et de fructose : Gal α 1-6
Glc α 1- β 2 Fru.

4. LES POLYOSIDES :

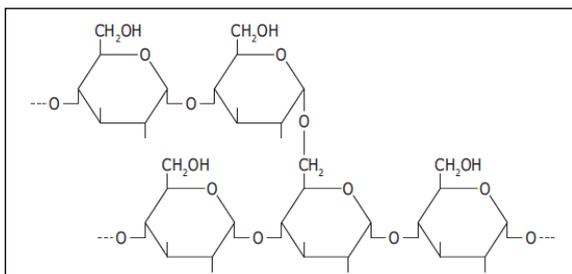
4.1. Les polyosides homogènes

➤ **L'amidon :**

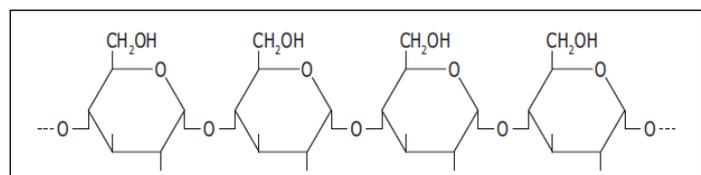
L'**amidon** est une molécule d'origine végétale, elle constitue la forme de **réserve énergétique des végétaux**.

L'amidon est en fait constitué d'un mélange de deux molécules différentes : l'**amylose** (15 à 35 %) et l'**amylopectine** (65 à 85 %).

L'**amylose** est un polymère **linéaire**. L'**amylopectine** est un polymère de grande taille et **ramifié** constitué de portions linéaires de glucoses (plusieurs milliers) reliés en α 1,4, ces portions linéaires étant elles-mêmes reliées en α 1,6.



L'amylopectine



L'amylose

➤ **Le glycogène :**

Le **glycogène** est une molécule d'origine animale, elle constitue la molécule de **réserve énergétique des animaux**. Chez les animaux supérieurs il est stocké au niveau hépatique et musculaire.

La structure du glycogène est analogue à celle de l'amylopectine mais les molécules sont généralement plus grosses et elles sont plus ramifiées (environ 10 % de liaisons α 1,6) donc plus compactes.

Le glycogène est hydrosoluble et peut être mis en évidence par l'eau iodée qui donne une coloration brun acajou.

L'hydrolyse enzymatique du glycogène se fait grâce aux amylases.

➤ **La cellulose :**

La **cellulose** est une molécule d'origine **végétale**. Elle forme des chaînes linéaires de quelques centaines à quelques milliers de résidus de glucose liés par des liaisons β 1,4.

Dans la paroi pecto-cellulosique des végétaux les chaînes de cellulose sont associées par des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles.

L'hydrolyse enzymatique de la cellulose se fait grâce à des **cellulases** présentes chez certains micro-organismes ou chez les ruminants par exemple mais absentes chez l'homme. Nous ne pouvons donc pas digérer la cellulose qui constitue ainsi une fibre végétale augmentant le volume et l'hydratation des selles donc la vitesse du transit.

4.2. Les polyosides hétérogènes :

Les hémicelluloses

Les **hémicelluloses** sont des polymères glucidiques **hétérogènes** très divers dont les résidus constitutifs sont tous liés en béta, ils sont donc indigestibles par l'Homme. Ils sont généralement ramifiés et les parties linéaires sont formées de chaînes de xylanes, de galactanes, d'arabanes...

Autres hétéroglycannes : gommés, mucilages, agar-agars, carraghénanes, pectines...

5. LES HÉTÉROSIDES :

Les **hétérosides** sont des composés formés d'une fraction glucidique (ose ou oside) associée à une fraction non glucidique (aglycone). La liaison entre les deux fractions peut se faire par l'intermédiaire d'une fonction hydroxyle (**O-hétéroside**), d'un groupement thiol (**S-hétéroside**) ou d'une fonction amine (**N-hétéroside**).