

Chapitre IV: les glucides

IV.1.Définition

Les glucides sont des composés organiques formés de chaînes de carbone porteur de groupement hydroxyle et une fonction aldéhydrique ou cétonique.

Le terme hydrate de carbone s'explique par leur formule brute générale $C_n (H_2O)_n$, où $n \geq 3$.

Les unités de base des glucides sont appelés oses ou monosaccharides.

IV.2.Propriétés biologiques

1. Rôle énergétique : 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides. Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène).
2. Rôle structural : Les glucides interviennent comme éléments de soutien (cellulose, chitine), de protection et de reconnaissance dans la cellule (glycanes et glycolipides). Ce sont les constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...

IV.3.Classification des glucides

Elle repose à la fois sur deux critères :

- Nombre d'atomes de carbone de l'ose (le premier élément ayant 3C)
- Nature de la fonction carbonyle ou réductrice.

On distingue les oses et les osides.

Les Oses : Monoses, sucre simple ou encore monosaccharides non hydrolysables.

Les Osides : Hydrolysables, formés par la condensation de deux ou plusieurs molécules d'oses ou dérivé d'ose et pouvant à leur tour être divisé en deux grandes classes :

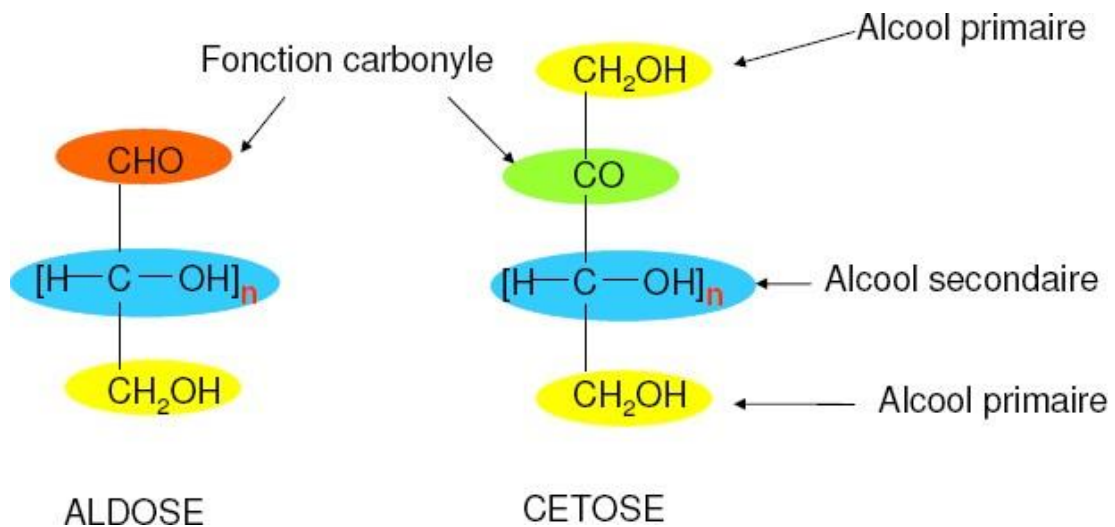
Holosides : Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques. Elle se divise en :

- Oligosides : sont des polymères de 2 à 10 résidus d'oses, les plus communs étant les disaccharides.
- Polyosides (Polysaccharides) : Ce sont des polymères, formés d'oses liés en longues chaînes linéaires ou ramifiées (plus de 10 molécules d'oses). On distingue :

Hétérosides :

- Ils donnent par hydrolyse: oses + aglycone (partie non sucrée).

- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides).



IV.4. Stéréoisomérisie

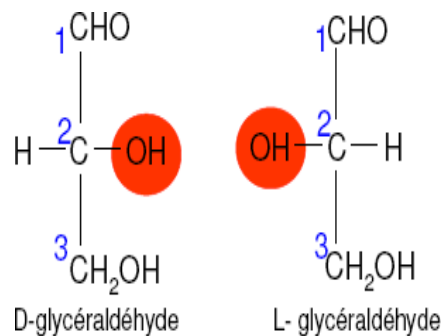
a. Configuration absolue et isomérisie

Tout carbone asymétrique (C*) est défini par sa configuration absolue qui décrit l'arrangement dans l'espace des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

Pour le glycéraldéhyde, **deux configurations** absolues sont possibles (**1C***). On a **deux molécules** différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre.

Ce sont deux formes stéréoisomères du glycéraldéhyde. Cette stéréoisomérisie est appelée énantiomérisie.

Les deux molécules ont des activités optiques contraires, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées.



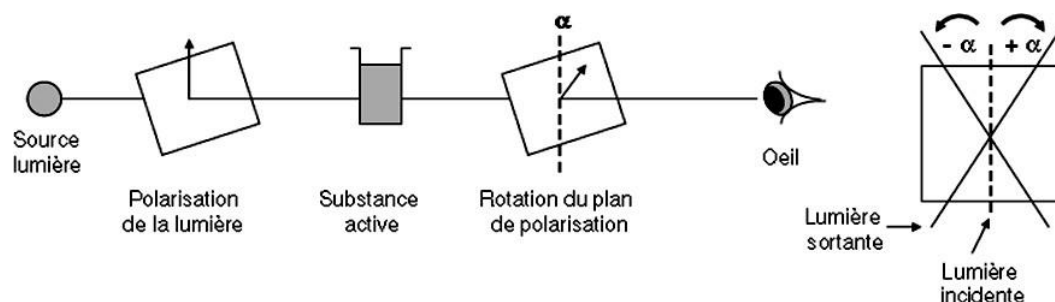
La configuration L et D des oses à nombre élevé d'atome de carbone, repose sur l'hydroxyle porté

par le carbone asymétrique voisin de l'alcool primaire

b. Pouvoir rotatoire ou activité optique:

Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire : Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière.

La mesure de l'angle de rotation α permet de définir le pouvoir rotatoire spécifique, caractéristique d'une substance optiquement active, à une température donnée et pour une longueur d'onde donnée. $\alpha = [\alpha]^{20}_D C l$



$[\alpha]$: est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée,

l : est la longueur de la cuve polarimétrique en dm

C : la concentration de la solution étudiée en g/ ml

α ou R : l'angle de rotation

- Lorsque la rotation est vers la droite le composé est dit **dextrogyre** et son pouvoir rotatoire est **positif**.
- Lorsque la rotation est vers la gauche le composé est dit **lévogyre** et son pouvoir rotatoire est **négatif**.

NB :

- La série D ou L de Fischer ne préjuge en rien du caractère dextrogyre (+) ou lévogyre (-) de la molécule.
- Ainsi, le D(+) glucose est bien dextrogyre ($= +52^\circ$), mais le D(-) fructose, lui, est fortement lévogyre ($= -92,4^\circ$).

Les stéréo-isomères: sont des composés ayant la même formule brute et développée mais différent par l'arrangement spatial des groupements OH.

D'une façon générale pour n C* on a 2^n stéréo-isomères :

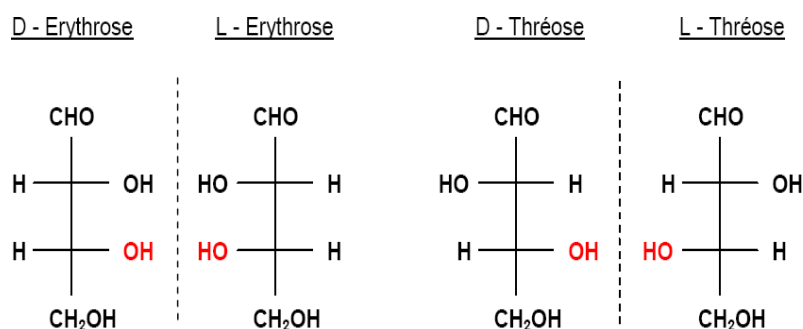
- Pour des aldoses a n atomes de carbone on a $n-2$ C* et donc 2^{n-2} stéréo-isomères.
- Pour les cétooses on a un C* de moins que leurs aldoses isomères, donc pour des cétooses a n atomes de carbone on a $n-3$ C* et donc 2^{n-3} stéréo-isomères.

Exp: Aldose $n=6$ C*= $6-2=4$ I= $2^4=16$ (8 série D+ 8 série L)

Cétoose $n=6$ C*= $6-3=3$ I= $2^3=8$ (4 série D+ 4série L)

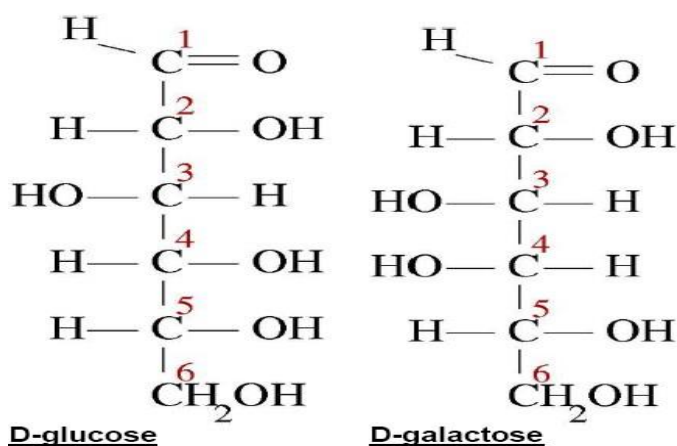
c. Formes d'isomérisation :

- **Les énantiomères :** deux isomères qui diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir.



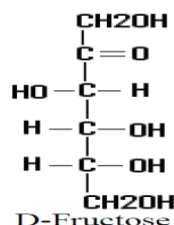
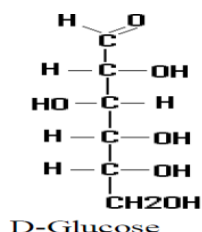
- **Les épimères:** sont des stéréo-isomères qui diffèrent par la position de leur groupe hydroxyle au niveau d'un seul carbone asymétrique.

Ex : le D-glucose et le D-galactose sont des épimères en ce qui concerne leur C₄.



- **Les isomères de fonctions:** deux isomères de fonction, on la même configuration, même nombre d'atomes de C, ils diffèrent par la fonction carbonyle.

Ex : le D-Glucose et le D-fructose ont la même formule $C_6H_{12}O_6$ mais pas la même formule développée (car ils diffèrent par leur fonction).



IV.5. Structure cyclique des oses

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La forme linéaire des oses est une représentation simple mais incomplète, elle ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

a. Diverses objections à la formule linéaire des oses :

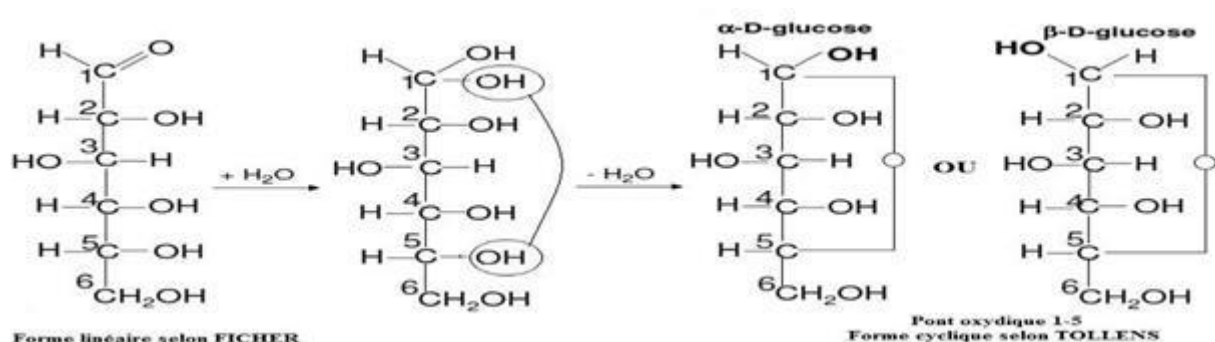
- Si le glucose se comporte comme un aldéhyde vrai avec certains réactifs, il n'en est pas de même dans toutes les réactions caractéristiques de la fonction.
- Il ne réagit pas non plus de la même manière que les autres aldéhydes avec le méthanol en milieu acide : Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des **Acétals** alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un **Hémi acétal**.
- Le pouvoir rotatoire d'une solution de D glucose fraîchement préparée diminue pour se stabiliser au bout d'environ 1 heure.
- Ce changement (mutarotation) traduit une modification de structure qui ne peut pas être expliquée par la forme linéaire.
- On voit qu'à temps égale à zéro ($t=0$) la solution a un $[\alpha]_{20}^D = +113^\circ$. On déduit qu'elle est formée: α -D-glucose mais cette valeur démunie et devient égale à $[\alpha]_{20}^D = +18^\circ,7$. On déduit qu'elle est formée que de B-D glucose, pour arriver avec le temps à une valeur stable qu'est de $+53^\circ$.

- 35% d' α -Dglucopyranose $+112^\circ$
 - 65% de β -Dglucopyranose $+18,7^\circ$
 - 0,005% de D-glucose linéaire
- } $\longrightarrow +52,7^\circ$

En conclusion on sait juste qu'une solution de glucose contient 1/3 de forme α et 2/3 de forme β plus une très faible quantité de la forme ouverte (0,005 %)

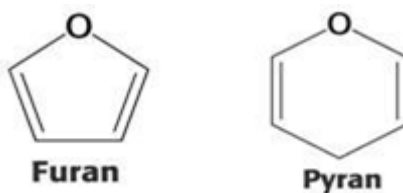
b. Représentation cyclique du glucose

TOLLENS, en 1883 a émis une hypothèse pour les expliquer et arriver à une représentation cyclique du glucose : un pont osidique s'établit par formation d'une liaison hémiacétalique interne entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool du même ose, formant ainsi un cycle.



Cyclisation du glucose selon TOLLENS

En effet un aldéhyde ou une cétone réagit avec un alcool pour former un **hémi-acétal**. Ici groupement carbonyle et alcool sont présents dans une même molécule flexible, séparée par 2 ou 3 atomes de carbone: ils peuvent réagir pour former un **hémi-acétal interne** pour obtenir une structure en cycles à 5 sommets : **furane** et on obtient un **furanose** ou à 6 sommet : **pyrane** et on obtient un **pyranose**.



a. Cyclisation des Aldoses

La réaction d'hémi-acétalisation interne peut avoir lieu avec la paire de carbone **C1-C5** pour former un hétérocycle à oxygène à 6 sommets : **pyranose** ou avec la paire de carbone **C1-C4** pour former un hétérocycle à oxygène à 5 sommets : **furanose**.

IV.6. propriétés physiques des oses

a. La solubilité

Les oses sont solubles dans l'eau donc capables d'établir des liaisons hydrogènes. Ils sont par contre insolubles dans les solvants apolaires ex: l'éther mais solubles dans le méthanol.

b. Pouvoir rotatoire

Les molécules qui ont des carbones asymétriques dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Tous les oses (sauf dihydroxy-acétone) ont une activité optique.

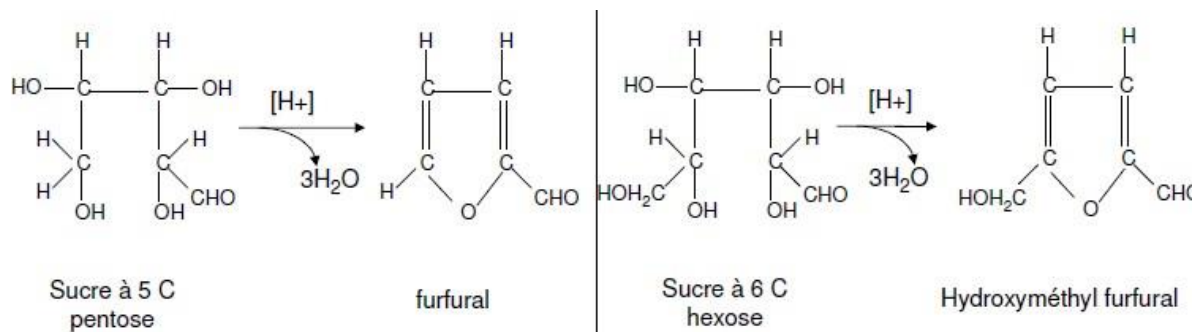
c. Spectre d'absorption

Les glucides absorbent peu dans le visible et l'ultraviolet. Ils possèdent par contre un spectre Infra-Rouge caractéristique.

IV.7. Propriétés chimiques des oses

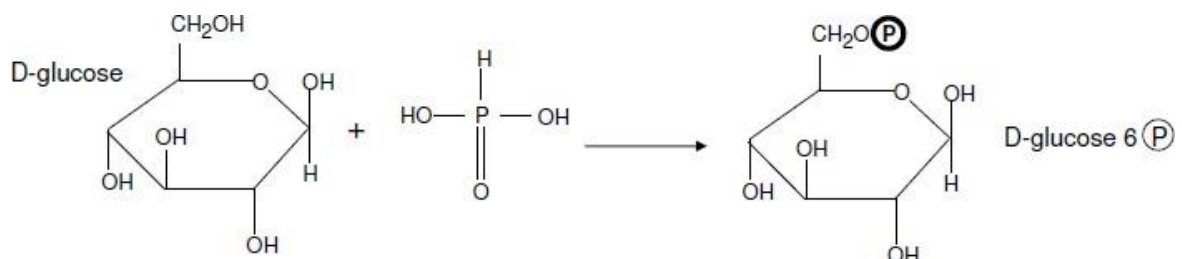
a) déshydratation en milieu acide

Sous l'action d'un acide concentré et à chaud, les aldoses et les cétooses donnent naissance au furfural (dans le cas des pentoses), ou un dérivé hydroxyméthylé du furfural (dans le cas des hexoses).



b) Formation d'esters

Les fonctions alcool primaire et alcool secondaire des oses peuvent être estérifiées par l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour donner des esters phosphoriques. Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.

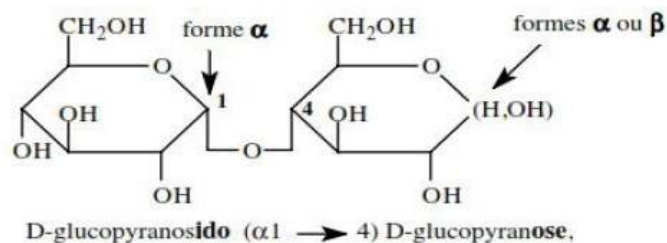


IV.8.Diholosides

a. Les diholosides réducteurs

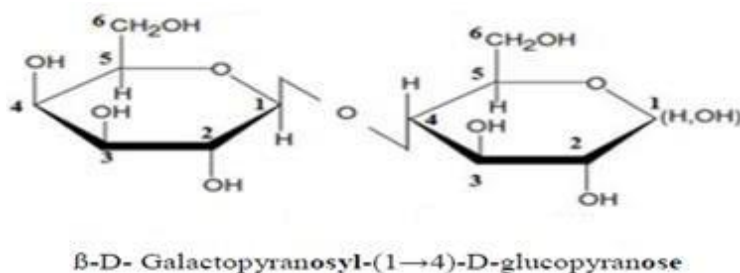
a1. Le Maltose

- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1 -4. C'est un oside réducteur.
- Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la maltase.



a2. Le Lactose

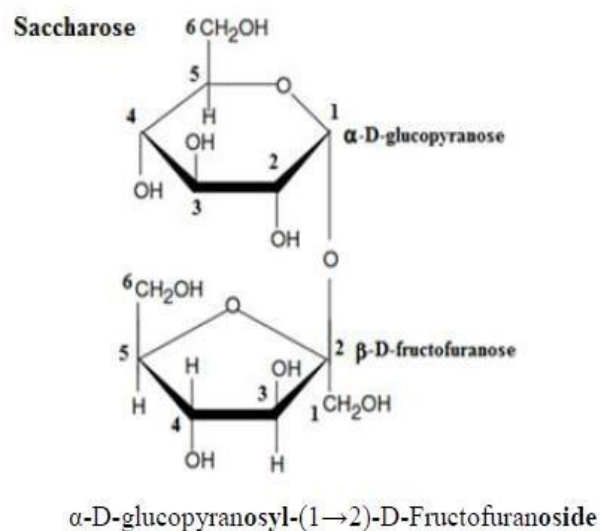
- Il est présent dans le lait de tous les mammifères.
- C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Galactose et d'une molécule de Glucose unies par une liaison β (1 -4) osidique.
- L'intestin de certaines personnes ne sécrète pas la lactase(Enzyme), la substance responsable de la séparation dans l'intestin du lactose en glucose et galactose. Le lactose non digéré se retrouve alors dans leur gros intestin où il est fermenté par des bactéries qui y vivent.



b. Le diholoside non réducteur

- **Le Saccharose (sucrose)**

- C'est un diholoside non réducteur, très répandu dans les végétaux et tout particulièrement dans la canne à sucre et la betterave. C'est le sucre de table et le moins cher.
- Il est formé par l'union de 2 molécules (glucose + fructose) unies en β 1-2. C'est un oside non réducteur.
- Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une α - glucosidase ou une β -fructosidase.



IV.9.Polyosides

La plupart des glucides se présentent à l'état naturel sous forme de polysides de haut poids moléculaire. Le D-glucose en est le constituant majeur.

Les plus représentatifs sont l'amidon dans le règne végétal et le glycogène dans le règne animal.

a. L'amidon

C'est la réserve glucidique principale du monde végétal, ce qui explique son importance dans l'alimentation humaine. Les sources essentielles en sont les graines des céréales (blé, maïs et riz) et certains tubercules (pommes de terre).

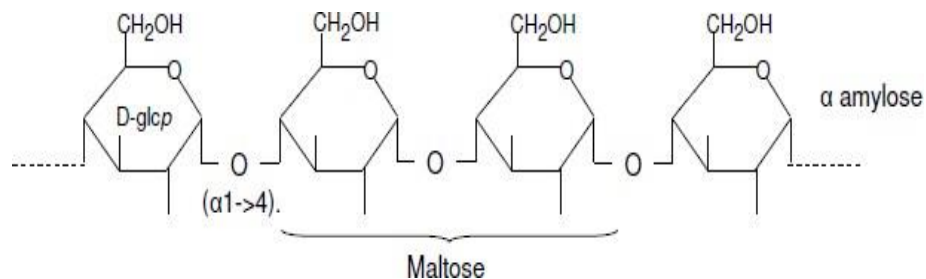
L'amidon est composé de deux substances différentes:

- 15 à 30 % d'amylose.
- 70 à 85 % d'amylopectine (ou iso-amylose).

a.1. L'amylose

c'est un polymère à chaîne linéaire résultant de la condensation d'unités de D-glucose par des liaisons osidiques $\alpha(1-4)$. Le nombre de résidus de D-glucose est compris entre 200 et 3000 par molécules.

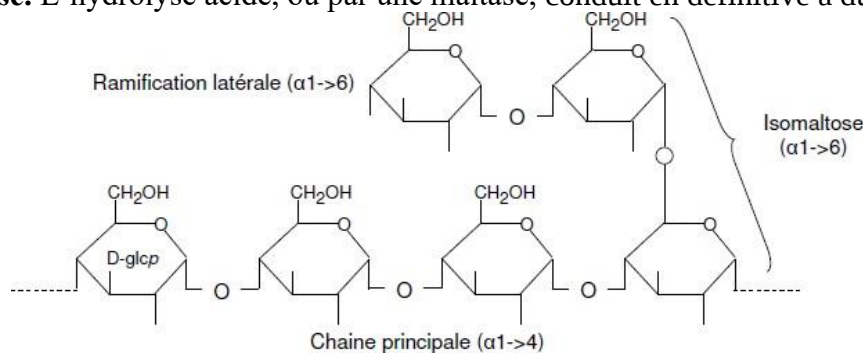
L'hydrolyse de l'amylose par une enzyme, l'*amylase*, donne naissance à des polymères à courte chaîne, les *dextrines*, puis à un diholoside, le *maltose*. Son action est complétée par une maltase (ou une hydrolyse acide) qui libère des résidus de D-glucose.



a.2. L'amylopectine

Elles est constituée de chaînes de D-glucose unis par des liaisons $\alpha(1-4)$, ces chaînes étant elles-mêmes ramifiées par des liaisons $\alpha(1-6)$.

L'hydrolyse de l'amylopectine par les amylases donne donc naissance à du **maltose** et à de l'**isomaltose**. L'hydrolyse acide, ou par une maltase, conduit en définitive à du D-glucose.

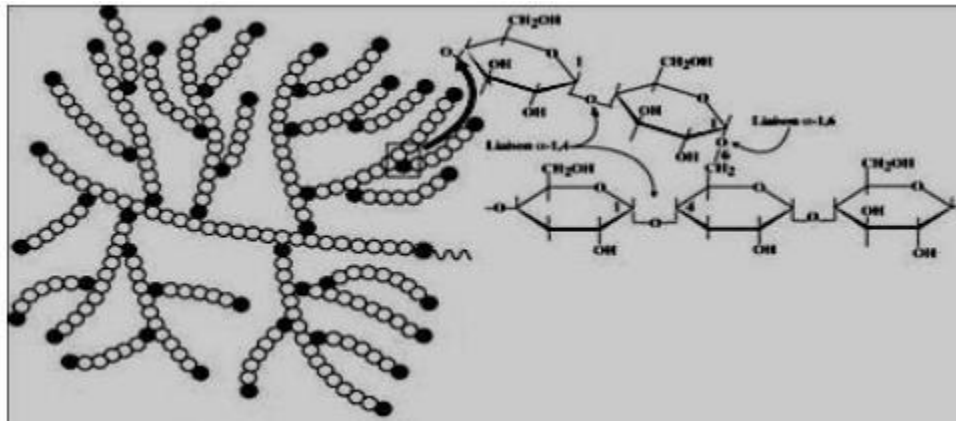


b. Glycogène

C'est l'équivalent animal de l'amidon végétal. Le glycogène est la réserve essentielle de glucose chez les animaux supérieurs et l'élément de base de la contraction musculaire.

Le glycogène résulte de la condensation d'unités D-glucose par des liaisons $\alpha(1-4)$ formant des chaînes réunies par des liaisons $\alpha(1-6)$.

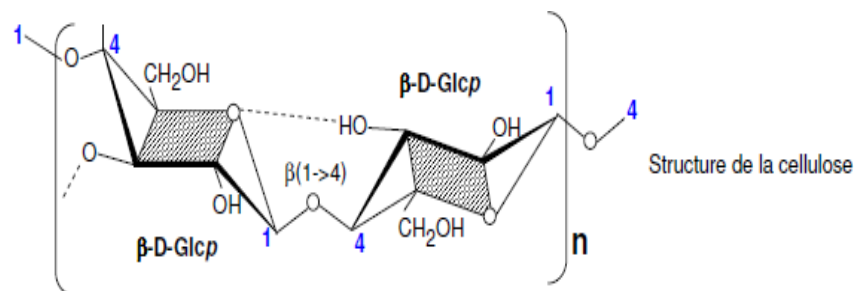
Le glycogène est très fortement ramifié la molécule de glycogène a une structure arborescente, comme l'amylopectine, mais l'abondance plus grande des ramifications lui donne un caractère compact plus marqué.



c. La cellulose

La molécule de cellulose résulte de la condensation exclusivement **linéaire** de plus de 10 000 unités de D-glucose, unies entre elles par des liaisons osidiques $\beta(1-4)$.

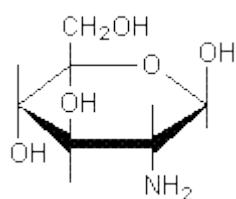
La cellulose est un composant végétal fondamental, mais elle ne peut être attaquée par les sucs digestifs de l'homme qui ne contiennent pas les systèmes enzymatiques nécessaires à l'hydrolyse des liaisons β -osidiques.



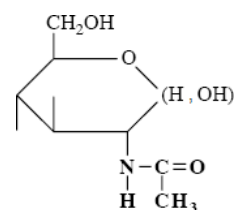
VI.4.1. Dérivés des oses

a) Osamines :

Dérivent des oses par remplacement d'un hydroxyle du carbone 2 par une fonction amine, les plus courantes est D glucosamine et acide Nacetyl-muramique.



D. glucosamine



N. acetyl-muramique

b) Acide ascorbique :

C'est une lactone dérivée de l'acide 2-céto L-gulonique

c) Polyalcools (polyols) :

Les polyols, résultent de la réduction de la fonction réductrice aldéhyde ou cétone d'un ose en fonction alcool : on obtient alors un polyol, molécule dont chaque carbone porte une fonction alcool.

Exemple :

-à partir du glucose on obtient du sorbitol,

-à partir du galactose on obtient du galactitol,

-à partir du mannose on obtient du mannitol