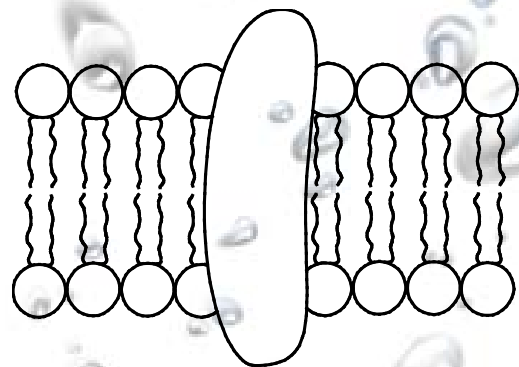
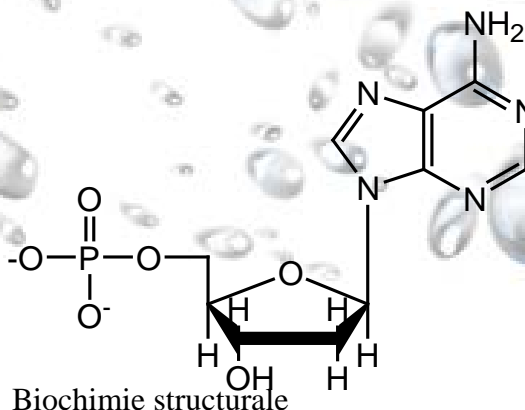
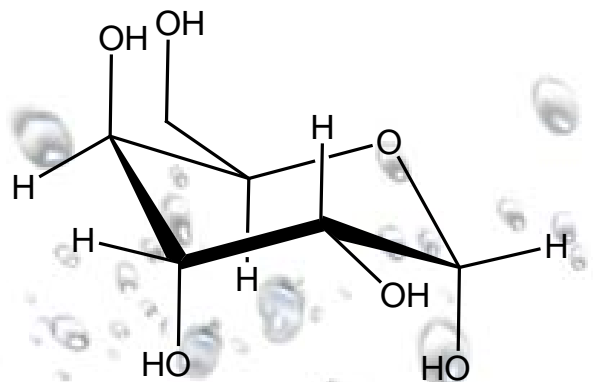
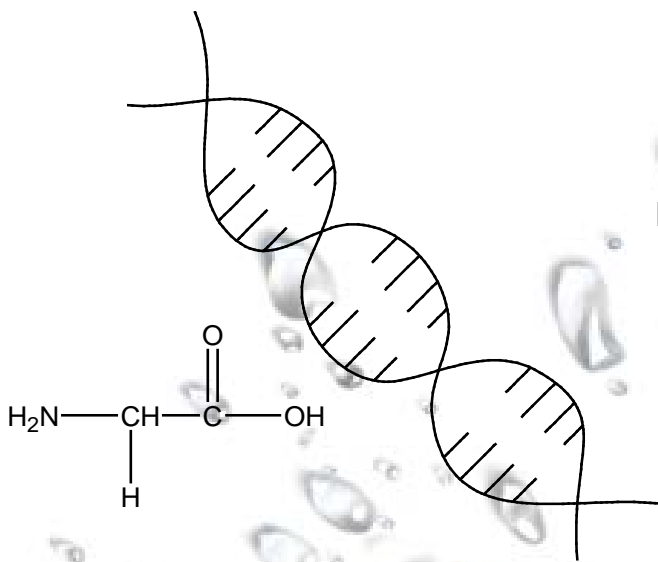


Cours

Biochimie structurale

Structure et propriétés des glucides

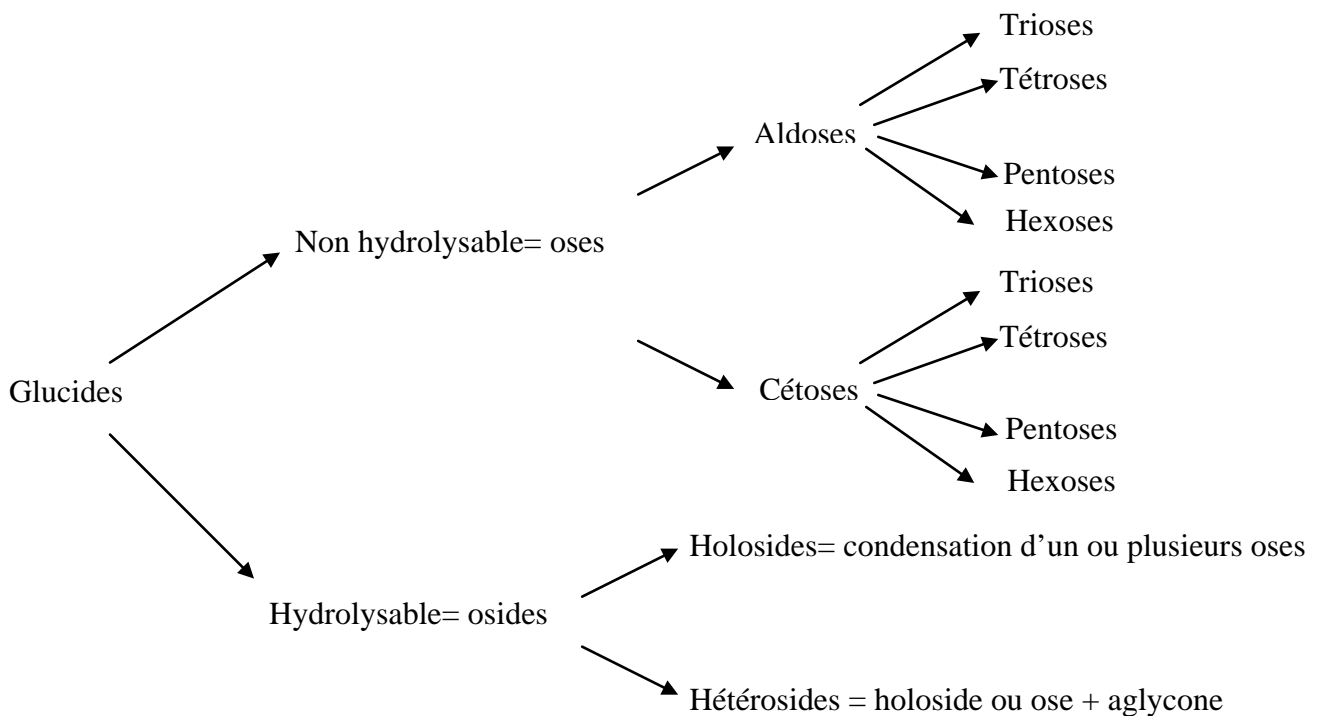


Structure et propriétés des glucides

1- Introduction

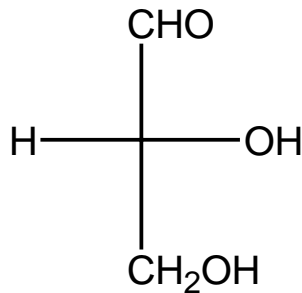
Les glucides sont des substances universellement répandus dans la matière vivante, ils représentent environ 5% du poids sec des animaux et 70% du poids sec des végétaux, ils sont d'une grande importance, certains représentent une source énergétique immédiate (glucose) ou bien énergétique sous forme de réserve (glycogène). D'autres ont un rôle structural (cellulose). Généralement les glucide sont nommés les hydrates de carbone cette dénomination est dû au fait qu'un grand nombre de ses composant répondent à la formule $C_n(H_2O)_n$ avec n compris entre 3 et 6, mais ce nom est abandonné car il existe plusieurs exceptions : le désoxyribose (qu'on trouve dans la molécule d'ADN) a une formule globale $C_5H_{10}O_4$, où l'oxygène et l'hydrogène ne sont pas dans le rapport H/O=2/1. En plus on classe actuellement parmi les glucides, des composés qui contiennent des atomes d'azote, soufre...etc.

Les glucides se répartissent en 2 groupes selon leur comportement en milieu faiblement acide et à chaud. Les sucres simples ou oses comme le glucose ne sont pas modifiés dans ces conditions ; ils ne sont pas hydrolysables. Les glucides complexe ou osides comme le saccharose ou amidon sont hydrolysables et libèrent un nombre variable de molécules d'un ou plusieurs oses. Ce groupe est subdivisé en holosides qui ne libèrent que les oses et en hétérosides qui libèrent en plus une fraction non glucidique appelée aglycone. La classification des oses repose d'une part sur le nombre d'atome de carbone (les trioses, où n = 3, les tétroses, où n = 4, les pentoses, où n = 5 et les hexoses, où n = 6) et d'autre part sur la nature de la fonction réductrice (aldose, cétose).

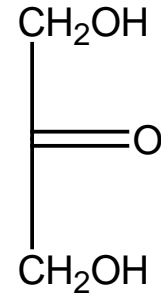


2- Les oses

Les oses ou sucres simple ou monosaccharides sont des molécules comportant plusieurs fonctions alcool et une fonction réductrice (aldéhyde, cétone). Les oses les plus simple sont :



Glycéraldéhyde
C'est un aldose



Dihydroxyacétone
C'est un cétose

2-1- Structure des oses.

a- conformation spatiale et propriétés physiques:

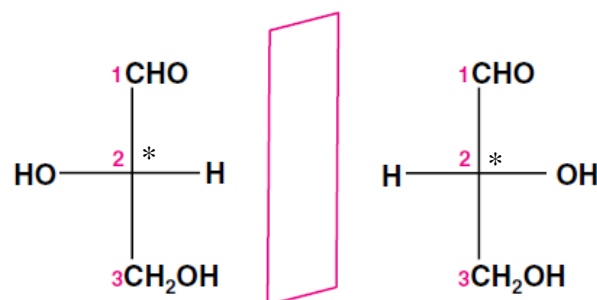
On appelle isomères des composés qui ont la même formule brute, mais des formules développées différentes.

Une première différence dans la formule développée des oses porte sur la nature de la fonction réductrice (aldéhyde, cétone). On parle d'**isomérisation de fonction**, ce qui permet de distinguer pour un **même nombre de C** des **aldoses** et des **cétooses**.

Mais en plus de la longueur de la chaîne carbonée et de la nature de la fonction réductrice, les oses peuvent être différenciés par la position dans l'espace des différents groupements hydroxyles qu'ils possèdent. On parle alors de **stéréoisomérisation**.

Cette stéréoisomérisation est due à la présence de carbone asymétriques au sein des molécules (notés C*).

Dans la molécule de glycéraldéhyde, le carbone C2 portant 4 substituants différents est asymétrique. Cela implique deux configurations possibles, non superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir appelées énantiomères dont les propriétés physique et chimique sont identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire, qui sera donc la seule propriété qui permettra de les différencier au laboratoire.



L-Glycéraldéhyde/D-Glycéraldéhyde

Si nous considérons la projection de glycéraldéhyde nous constatons qu'il y a 2 possibilités :

- dans le premier cas l'hydroxyle porté par le carbone voisin de la fonction alcool primaire à droite du plan formé par la chaîne carboné, c'est la configuration **D**.
- dans l'autre cas l'hydroxyle est situé à gauche du plan de la chaîne carboné, c'est la configuration **L**.

Ainsi, tous les oses qui présentent un ou plusieurs C* sont des molécules chirales (qui ne peuvent pas être superposées à leur image dans un miroir). Une seule exception : le dihydroxyacétone qui ne possède pas de C*.

La présence d'un C* permet à la molécule d'acquérir une activité optique, cette dernière se manifeste par la déviation de la lumière polarisée par cette molécule.

On dit de un composé qu'il est **dextrogyre** quand il dévie la lumière polarisée dans le sens des aiguilles de montre noté (+), et il est noté **lévogyre** est signalé (-) si il dévie la lumière dans le sens **contraire** des aiguilles de montre.

Cette propriété s'appelle le pouvoir rotatoire.

On définit le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20} = \alpha/L.C$.

α : rotation observée en degré

L : longueur de la cuve en décimètre.

C : la concentration de la solution en gramme par millilitre.

D : raie de sodium ($\lambda = 589,3$ nm).

20 : température de la solution du sucre.

Le mélange **équimolaire** de 2 composés **énantiomères** est un mélange **racémique**.

N.B

*L'appartenance à la série **D** ou **L** est une configuration absolue relative à **D** ou **L** glycéraldéhyde. Par contre l'activité optique est dû à la somme des activités optiques des divers C*.*

*Le sens de déviation de la lumière polarisée n'implique pas l'appartenance à une série. Un composé de la série **L** n'est pas forcément lévogyre.*

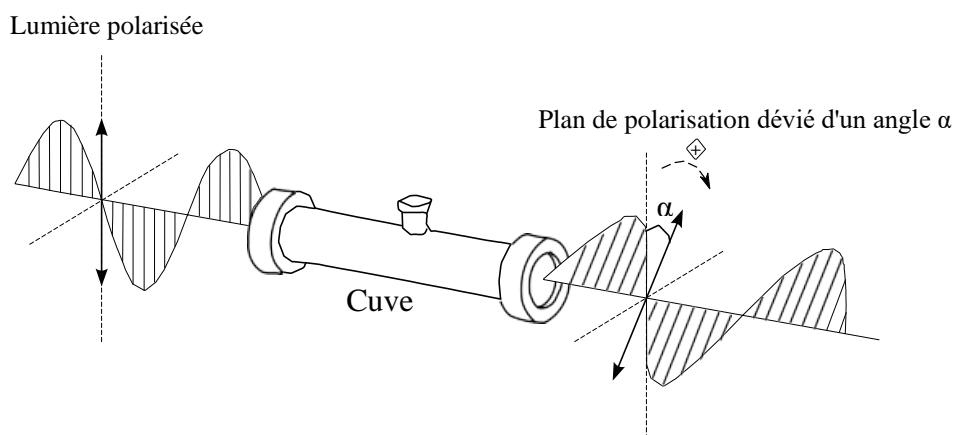


Schéma de principe d'une mesure de polarimétrie. Les flèches indiquent la direction de polarisation.

Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

b- conformation spatiale et filiation dans la série des oses.

Le nombre de stéréoisomères est donné par la formule 2^n où n est le nombre des C*.

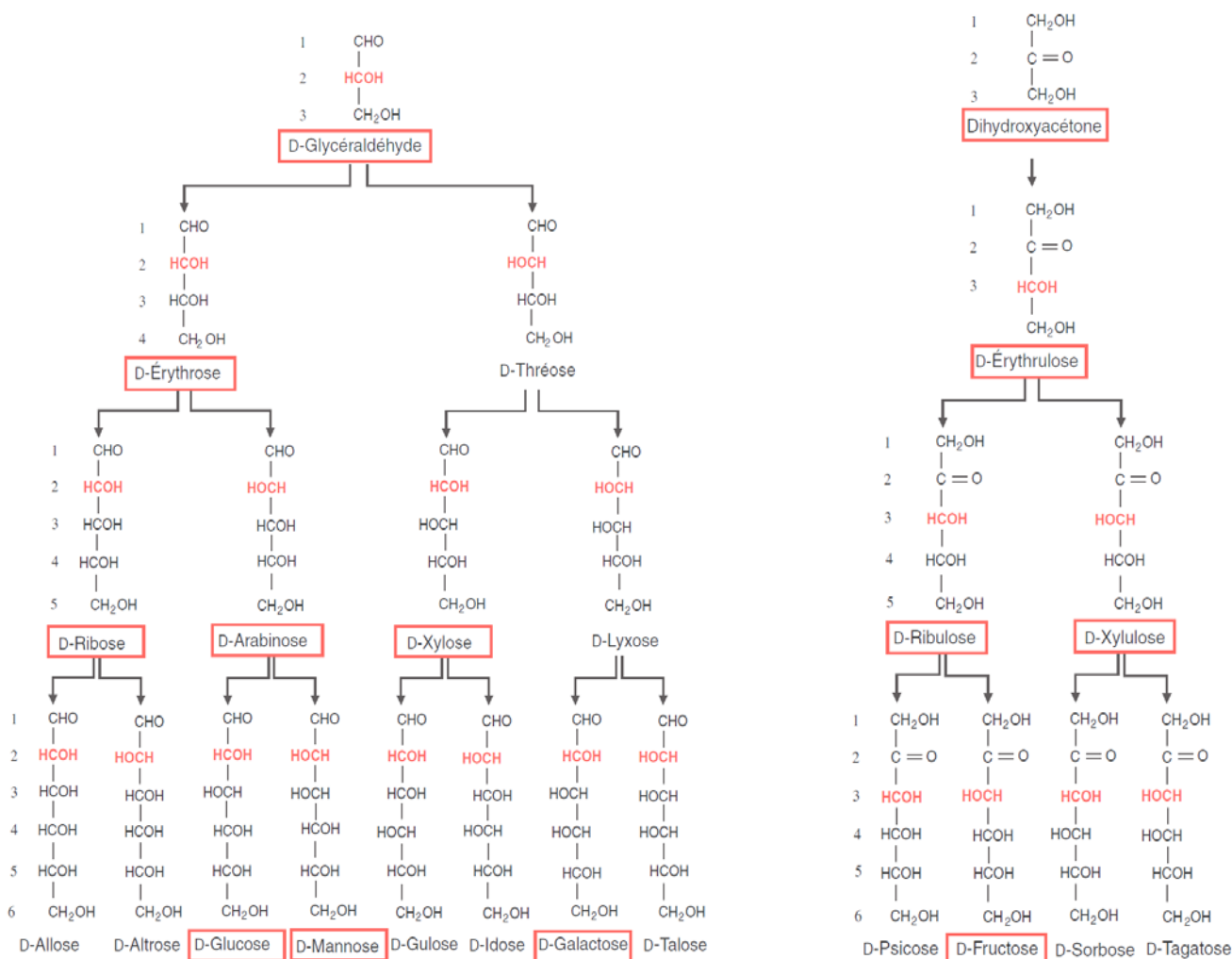
Les aldohexoses possèdent 16 isomères : 8 dans la série D et 8 dans la série L.

Les cétohexoses possèdent 8 isomères : 4 dans la série D et 4 dans la série L.

La plupart des oses naturels appartiennent à la série D.

Deux composés sont diastéréoisomère si ils sont stéréoisomère et non énantiomère.

On appelle épimère deux composés qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul C*.



Aldose de la série D

Cétose de la série D

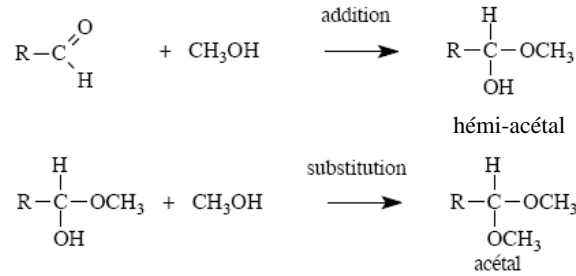
Oses de la série D ayant de 3 à 6 carbones

c- Structure cyclique des oses.

La structure des oses a été décrite sous forme d'une chaîne carbonée linéaire.

Mais cette représentation n'est pas satisfaisante car elle ne permet pas d'expliquer un certain nombre d'observations :

- les aldoses ne réagissent pas avec le réactif de schiff.
- En milieu acide, un aldéhyde peut se condenser avec deux fonctions alcool pour former un acétal selon le mécanisme suivant :



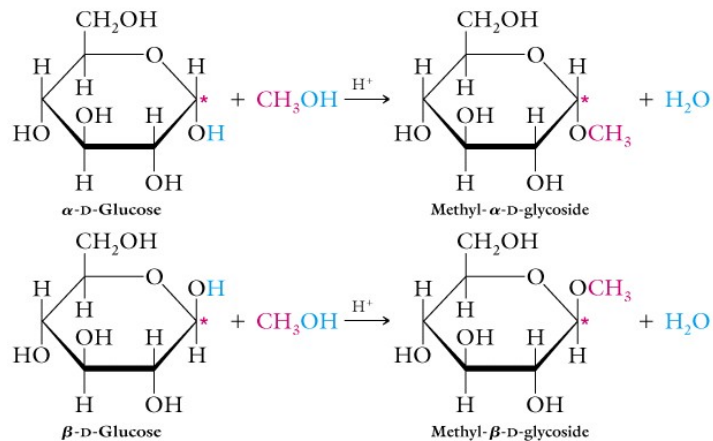
Mais avec le D-glucose par exemple, on constate que l'ose ne peut se combiner qu'à une seule molécule d'alcool.

Le produit obtenu peut être séparé en 2 constituants de même structure chimique mais différents par leur pouvoir rotatoire, et appelés :

- α méthyl-glucoside : $[\alpha]_D^{20} = + 159^\circ$
- β méthyl-glucoside : $[\alpha]_D^{20} = - 34^\circ$

Pouvoir rotatoire à 20°C, Concentration de 1g/ml
Longueur de la cuve 1 dm

L'explication des différentes observations est une structure cyclique du glucose.

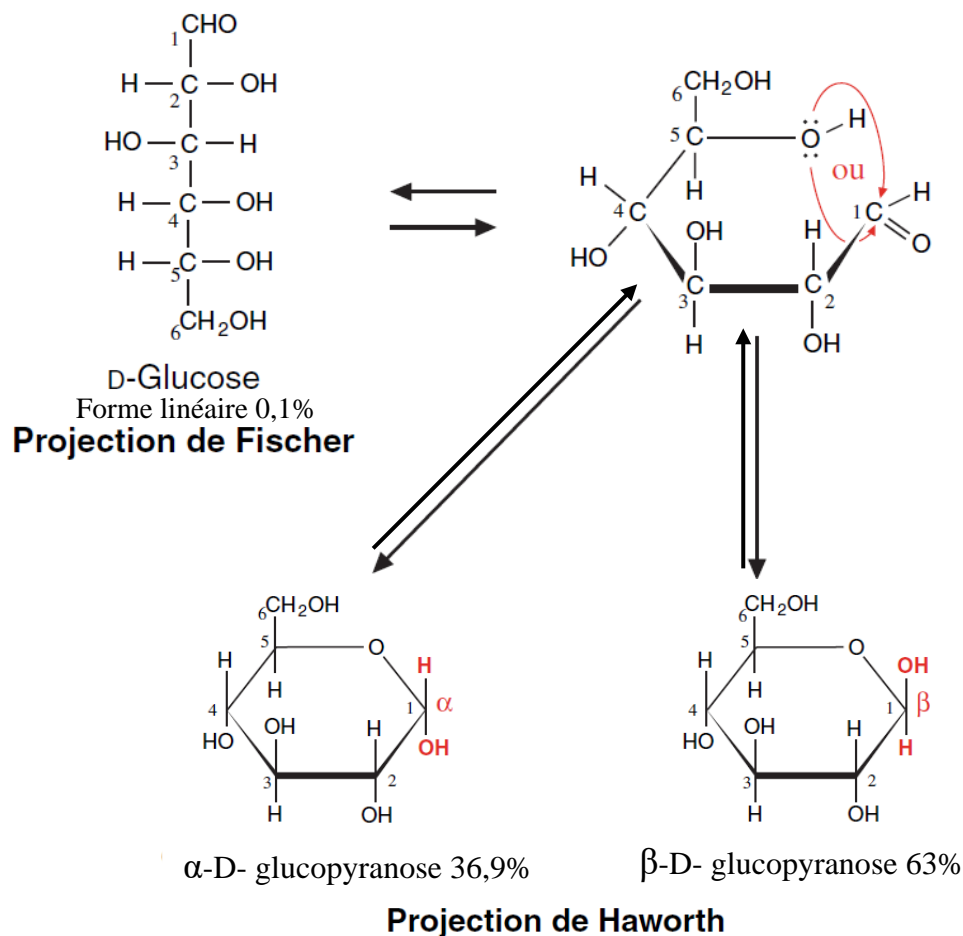


Les sucres étant porteurs de différents types de fonction chimique, il se produit une réaction entre la fonction réductrice et une des fonctions alcools. La création de cette nouvelle liaison entraîne donc la formation d'un cycle.

Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

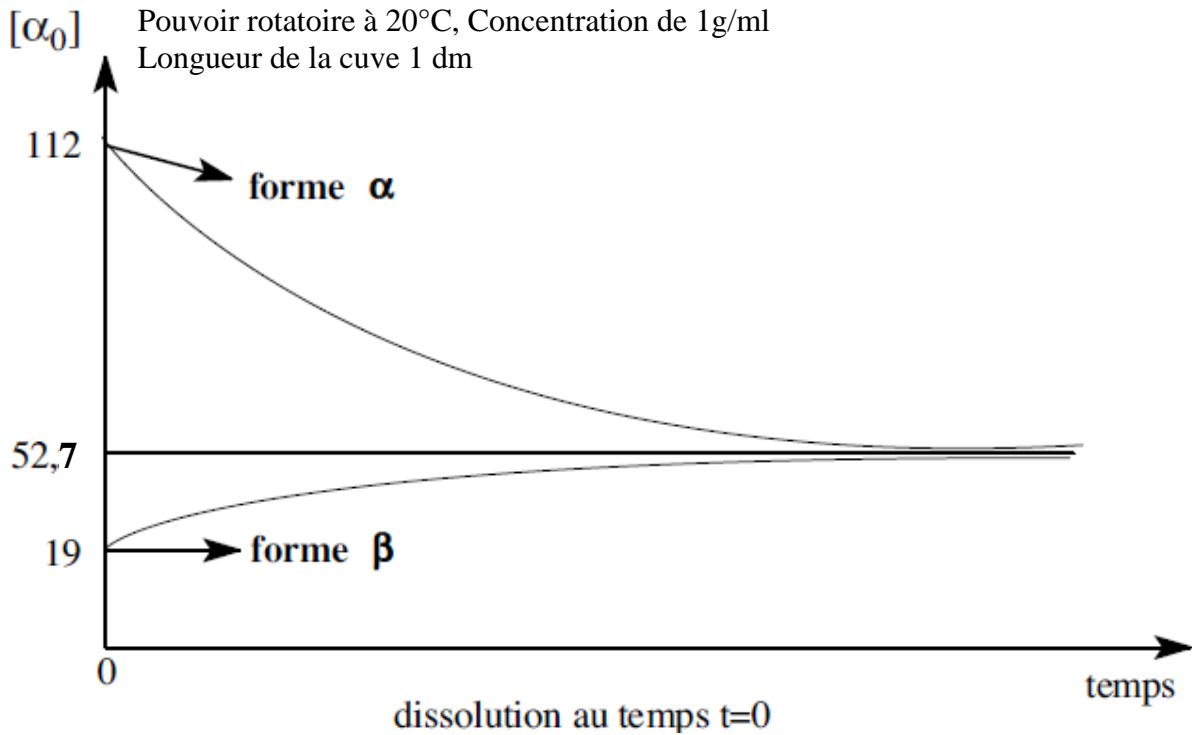
Le fait que les sucres se cyclisent entraîne la création d'une nouvelle représentation dite représentation de **Haworth**. Nous verrons sur la cyclisation des aldoses le principe de passage de la représentation de Fischer (linéaire) à celle de **Haworth**.

Dans le cas d'une solution de glucose fraîchement préparé on arrive à isoler à basse température le α -D- glucopyranose avec $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$ et le β -D- glucopyranose avec $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$. Mais une fois en solution chaque composé se modifie avec le temps et évolue vers une valeur commune de $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$ ce phénomène est appelé **mutarotation**.



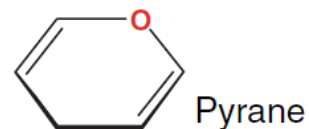
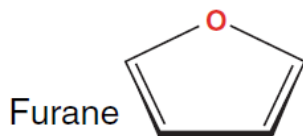
Cette cyclisation rend le carbone **C1** asymétrique. Les positions relatives dans l'espace des 4 substituants définissent 2 configurations de stéréoisomères, les **anomères α et β** . Le carbone **C1** est désigné sous le nom de **carbone anomérique**. Remarquons que les formes anomères α et β ne sont pas des énantiomères mais des **épimères**.

Forme linéaire	Forme cyclique
-OH à droite	-OH en dessous du cycle
-OH à gauche	-OH au dessus du cycle
Fonction réductrice aldéhyde ou cétone	Fonction réductrice héli-acétalique
C réducteur non asymétrique	C réducteur asymétrique : 2 anomères
	-OH héli-acétalique en bas : α
	-OH héli-acétalique en haut : β



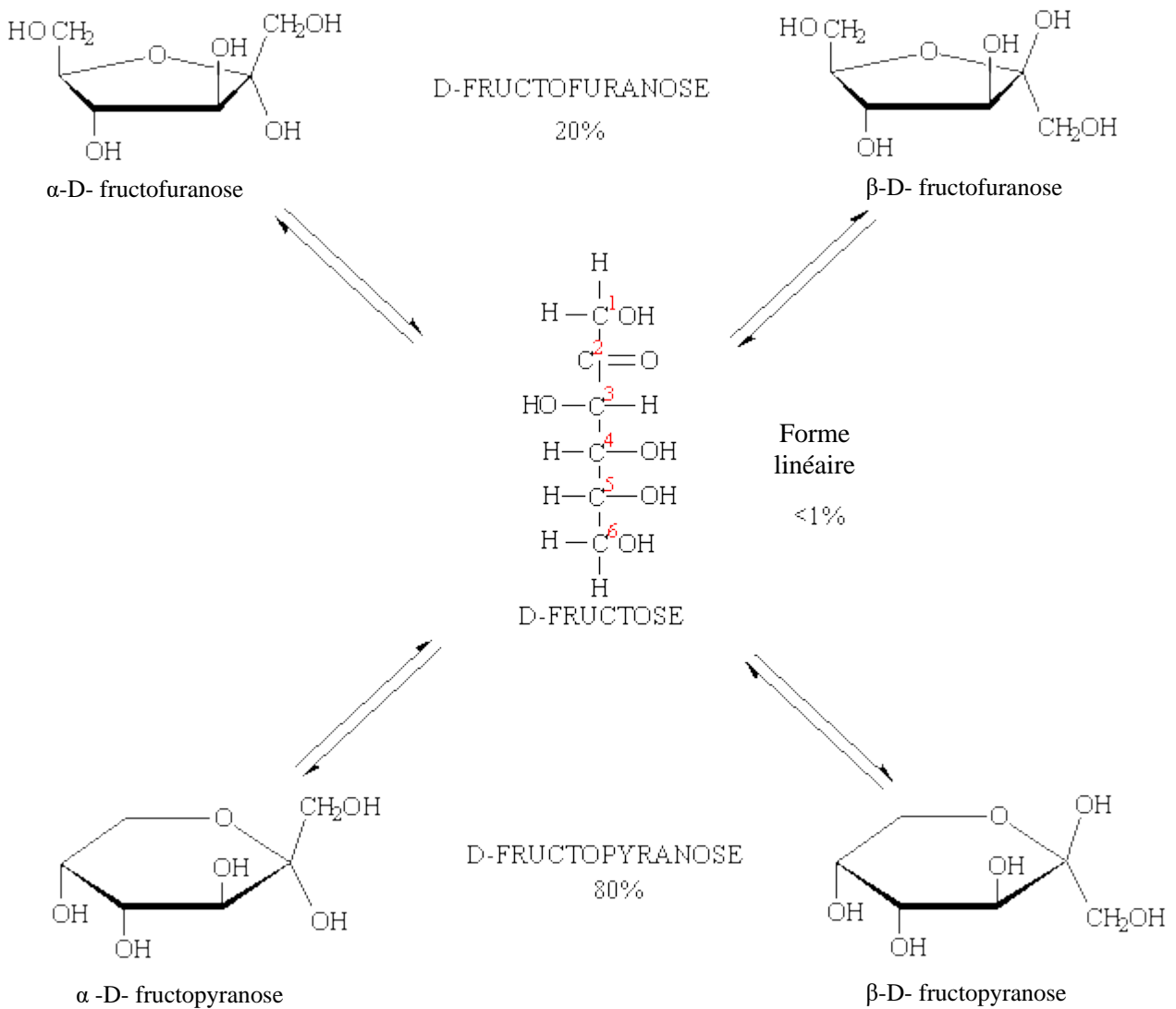
La réactivité de la fonction aldéhyde conduit à une héli-acétalisation intra-moléculaire qui peut avoir lieu :

- entre les carbones C1-C5, on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets (1O et 5C) appelé forme pyranique (ou pyranose) par analogie avec le noyau pyrane.
- entre les carbones C1-C4, on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets (1O et 4C) appelé forme furanique (ou furanose) par analogie avec le noyau furane.



La situation est plus complexe dans le cas du **fructose** dont le **pourcentage** de la forme **linéaire** est **plus élevé** et on a en plus un équilibre entre la forme **linéaire, furane et pyrane**.

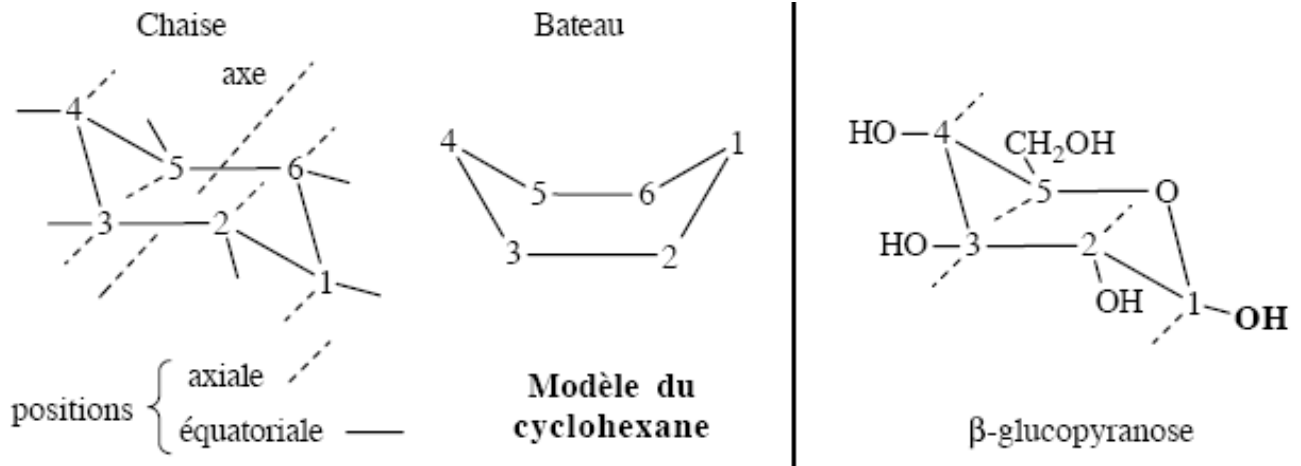
Chapitre I : Structure et propriétés des glucides



En réalité la conformation du cycle hexagonale n'est pas plane en raison des angles de valences, le cycle en pyrane prend la forme en bateau ou en chaise.

La conformation **la plus stable** est la forme **chaise**, et celle-ci sera d'autant plus stable que les substituants encombrants des carbones asymétriques seront en position **équatoriales**.

Ainsi, dans le **β -D-glucopyranose**, le $-\text{OH}$ héli-acétalique du C1 est en position **équatoriale** alors qu'il est en position **axiale** dans le **α -D-glucopyranose** : l'anomère **β** du D-glucopyranose sera **plus stable** que l'anomère **α** .



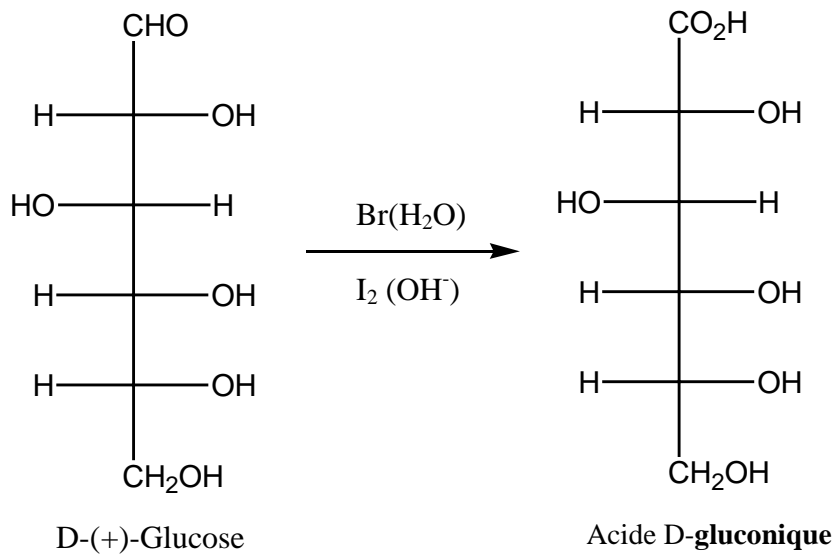
2-2- propriétés chimiques des oses.

2-2-1- propriétés liées au groupement carbonyle réducteur.

a- oxydation.

L'oxydation des oses fournit 3 principaux types d'acides :

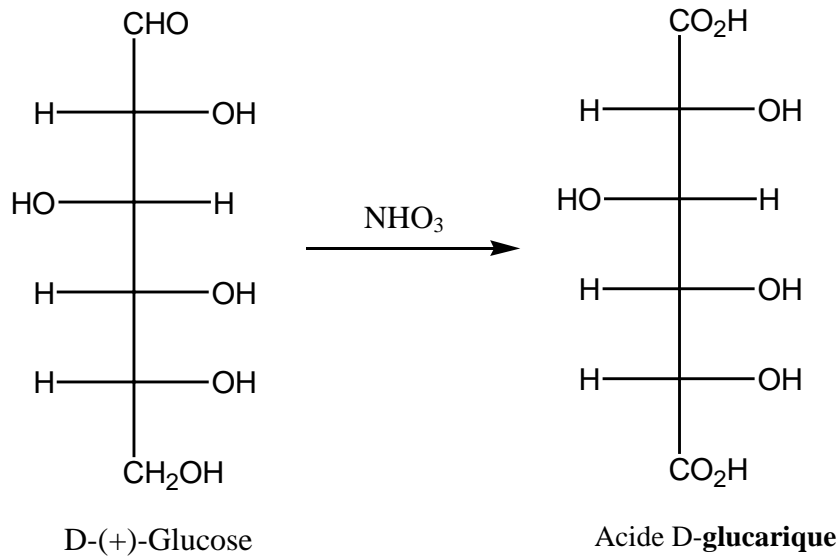
-l'oxydation douce par l'eau de brome ou l'iode en milieu alcalin d'un aldose sur le **C1** conduit à un acide **aldonique**.



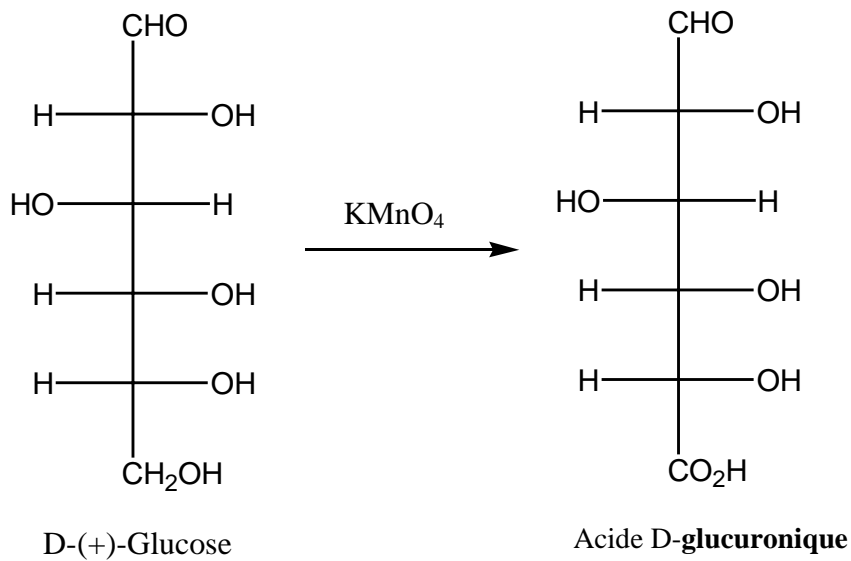
C'est une réaction **spécifique** des **aldoses** (si après oxydation le produit obtenu n'est pas un acide, donc le sucre en question **n'est pas un aldose**).

Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

- une oxydation plus poussée sur les **C1** et **C6** par un oxydant plus énergétique comme l'acide nitrique HNO_3 conduit à un acide **aldarique** (diacide).

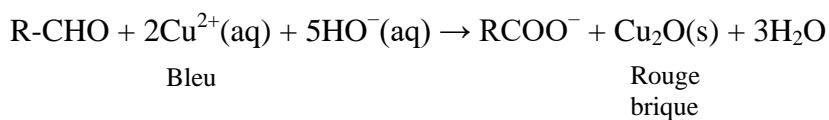


L'oxydation sélective de la fonction **alcool primaire** donne un acide **uronique**.



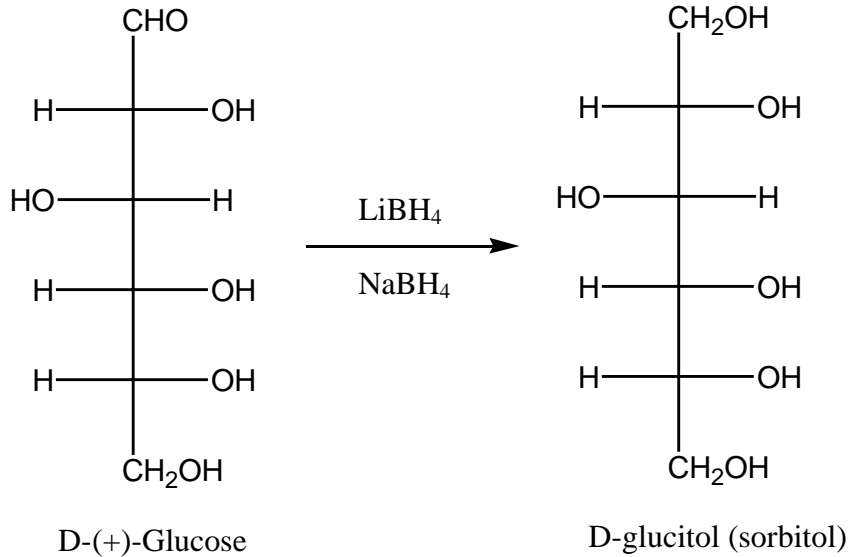
Propriété importante :

En milieu alcalin les oses réducteurs s'oxydent avec réduction des ions cuivrique en cuivreux (réaction de fehling).

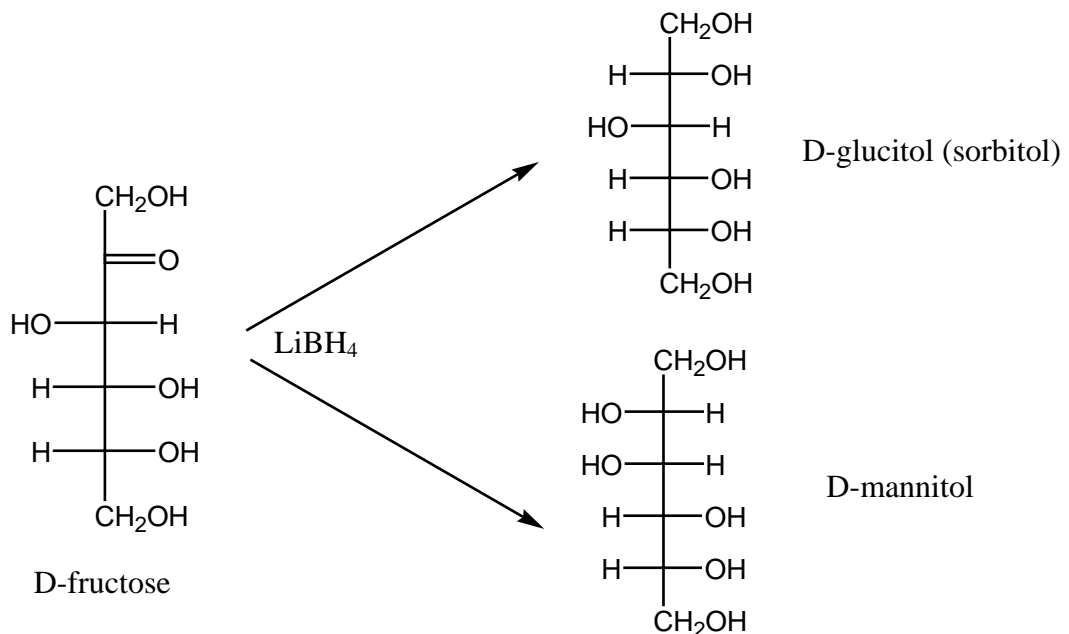


b- réduction.

Un polyalcool peut être obtenue après réduction d'un aldose par le borohydrure de sodium (NaBH_4) ou de lithium (LiBH_4).

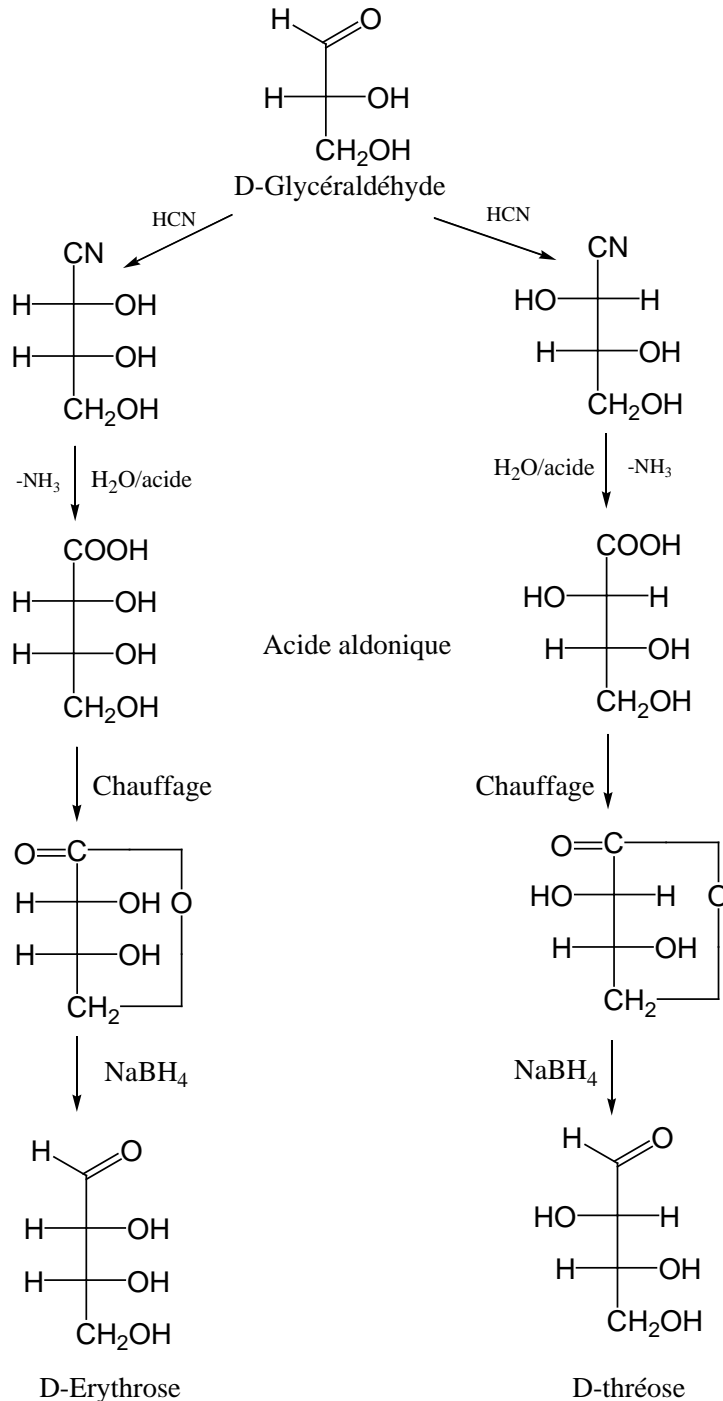


Par contre la réduction des cétooses par le borohydrure de lithium (LiBH_4) nous donne **deux** polyalcools (épimères en C2).



c- synthèse de Kiliani-Fischer

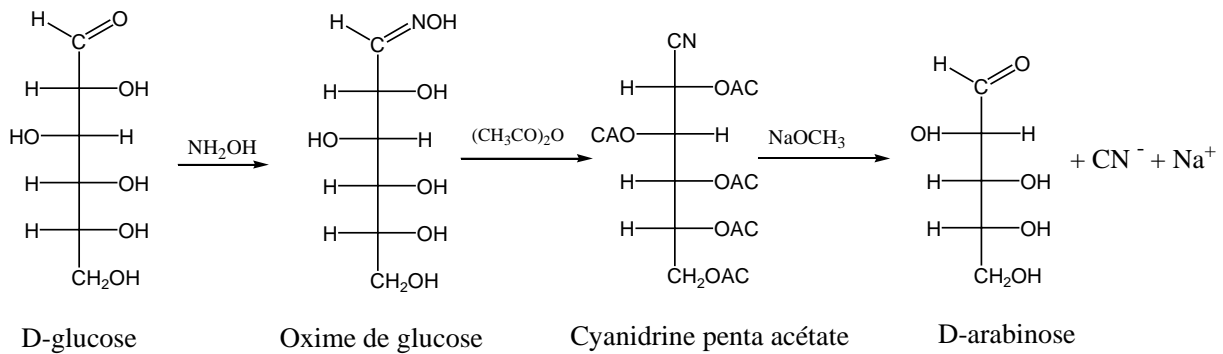
La synthèse de **Kiliani-Fischer**, est une méthode de synthèse de monosaccharides par **l'élongation** de leur chaîne carbonée. On peut synthétiser le aldotéroses (4C) à partir des aldotriose (3C).



Cette synthèse donnera naissance à un **nouveau carbone asymétrique** et par conséquence **deux isomères (épimère en C2)**

d- dégradation de Whol

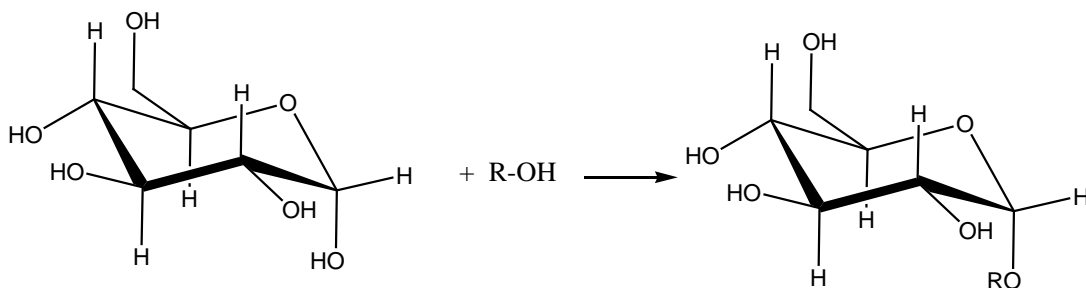
La dégradation de **Whol** est l'inverse de la synthèse de Kiliani-Fischer, elle implique la suppression d'un atome de carbone d'un ose. Cette dégradation permet d'obtenir un ose **ayant un carbone de moins**.



e- liaison osidique

L'hydroxyle de la fonction alcool du carbone anomérique d'un ose peut réagir avec l'hydroxyle d'un alcool pour former une **liaison osidique**.

Cette liaison peut se faire entre de oses de la même nature ou entre deux oses différents.



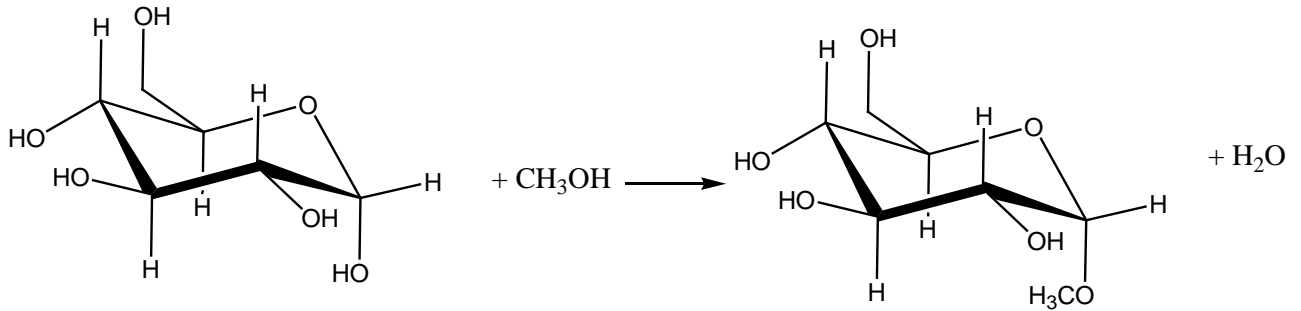
L'hydrolyse de la liaison osidique se fait facilement par un acide dilué.

2-2-2- propriétés liées à la fonction alcool.

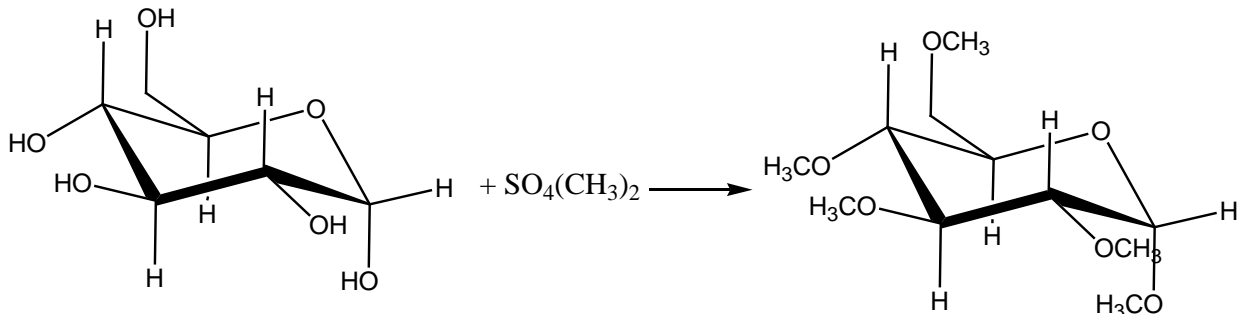
2-2-2-1- formation d'ether.

a- méthylation.

Les agents de méthylation doux substituent l'hydrogène anomérique par un groupement méthyle dans ce cas c'est une liaison osidique qui est formée.

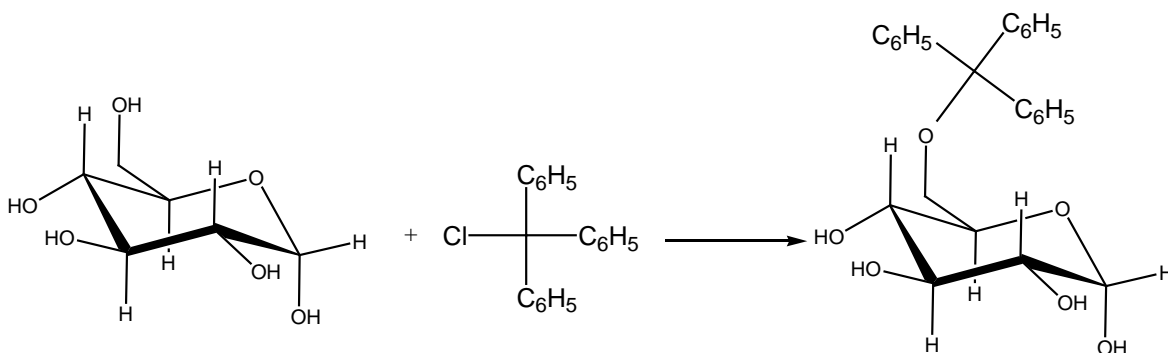


En présence d'un **méthylant fort** comme le $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ les oses sont transformés à des éthers méthyliques.



b-tritylation

Le chlorure de triphénylméthyle (trityle) réagit rapidement avec les fonctions alcool **primaire**.

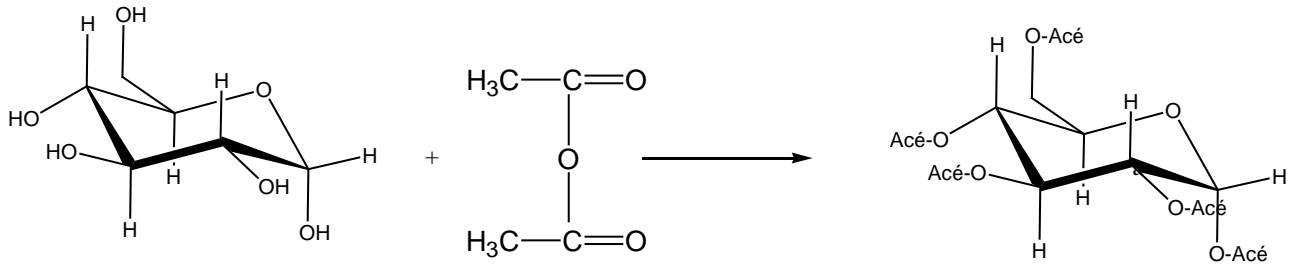


Les fonctions alcools **secondaires** réagissent **très lentement** avec le chlorure de triphénylméthyle de trityle.

2-2-2-2- formation d'esters.

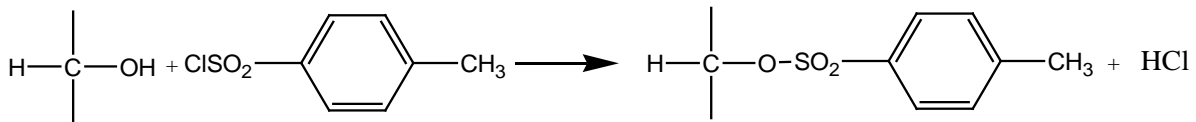
a- acétylation

Les hydroxyles libres peuvent être protégés par acétylation :



b- tosylation

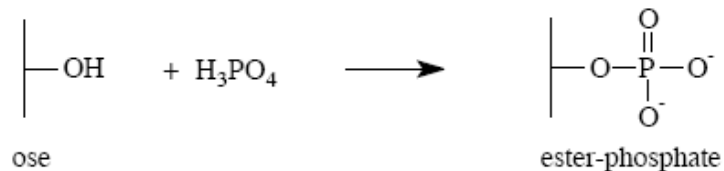
Les fonctions alcools des oses réagissent avec le paratoluène sulfochlorure pour donner les dérivés para toluène sulfonyle.



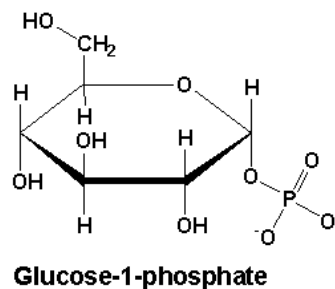
c- esters phosphorique.

Toutes les fonctions alcools des oses peuvent être estérifiées par des acides.

Le cas le plus rencontré est l'estérification par l'acide phosphorique, on obtient des dérivés phosphorylés, très importants dans le métabolisme glucidique.



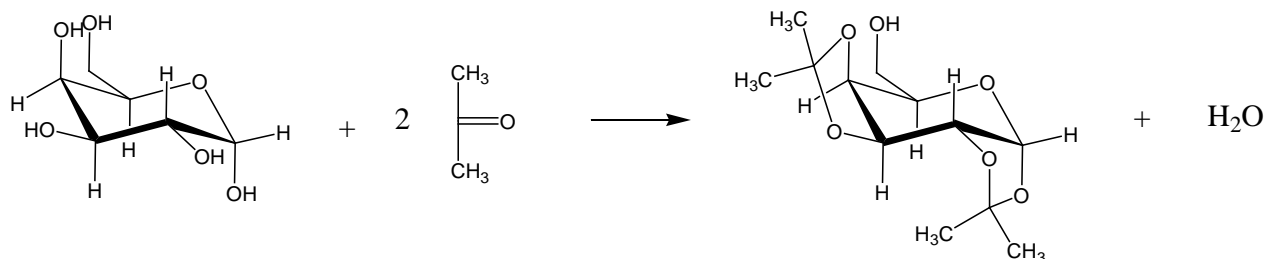
Exemple



2-2-2-3- réaction impliquant deux fonctions alcooliques adjacentes (cis glycol).

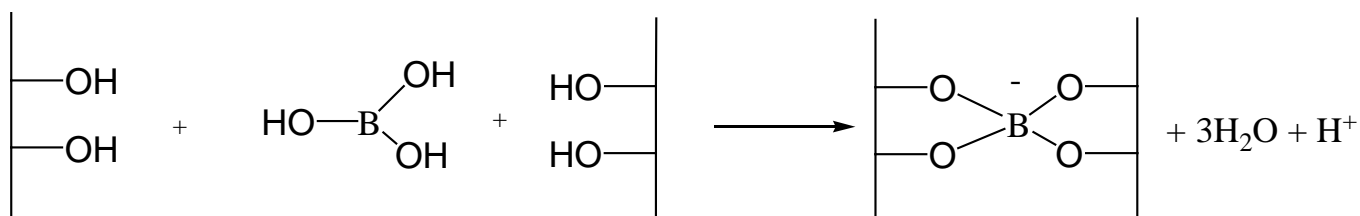
a- acétylation.

Si deux hydroxyles, sont placés sur 2 carbones adjacents et orientés dans le même sens peuvent agir avec un cétone pour donner un acétal.



b- formation des complexes boriques.

L'acide borique forme avec les groupements cis glycol des complexes chargés électriquement. On peut donc séparer ces complexes par électrophorèse.

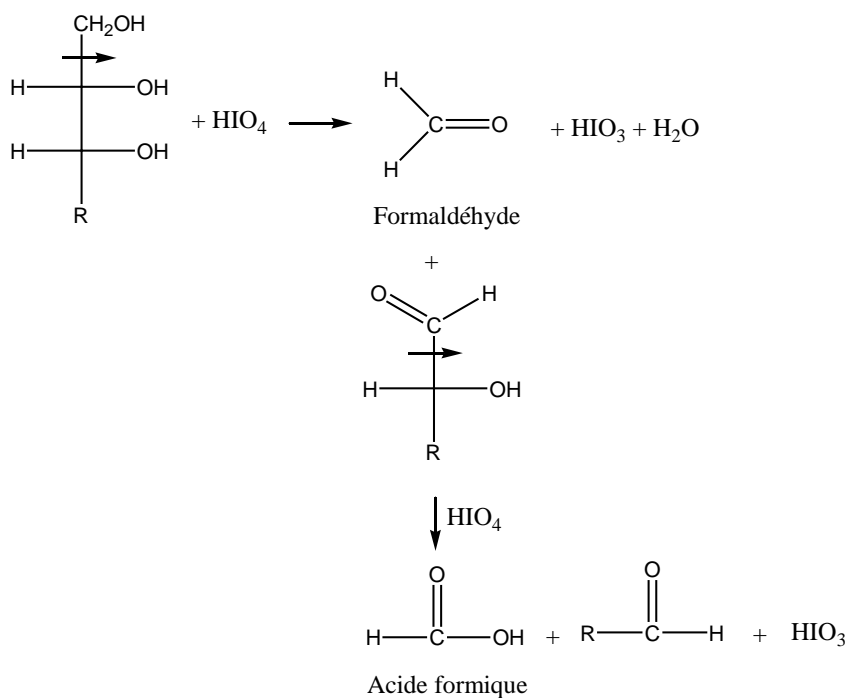


c- oxydation par l'acide périodique.

L'acide périodique oxyde les fonctions alcooliques adjacentes avec production de l'acide formique à partir des alcools secondaire et du formaldéhyde à partir des alcools primaires.

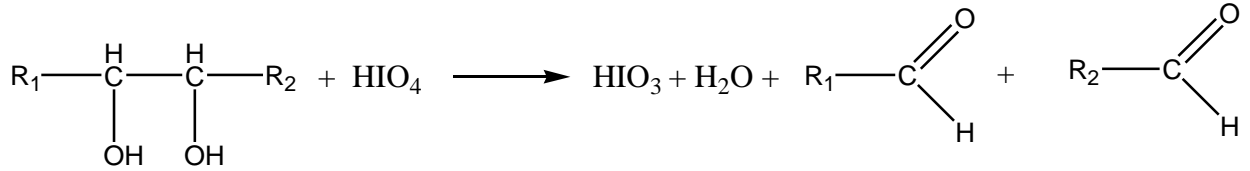
S'il y a une fonction alcool primaire au bout de la chaîne carbonée, il y a libération d'une molécule de formaldéhyde plus un aldéhyde ayant un carbone en moins.

Si la chaîne se termine par un aldéhyde, il y a libération d'acide formique et un aldéhyde ayant un carbone de moins.

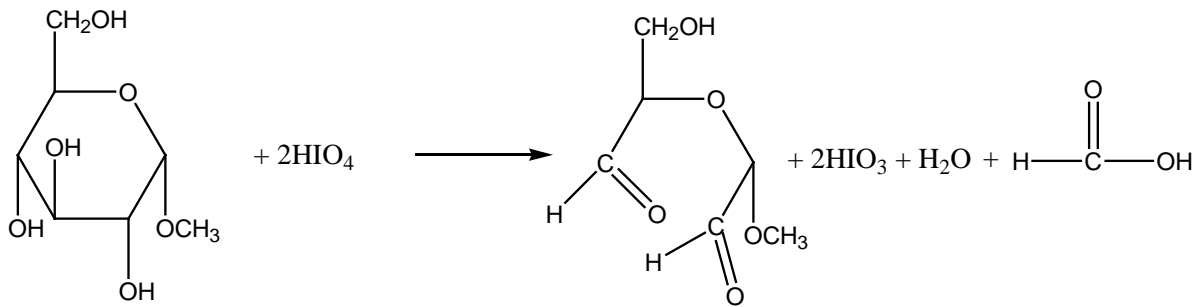


Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

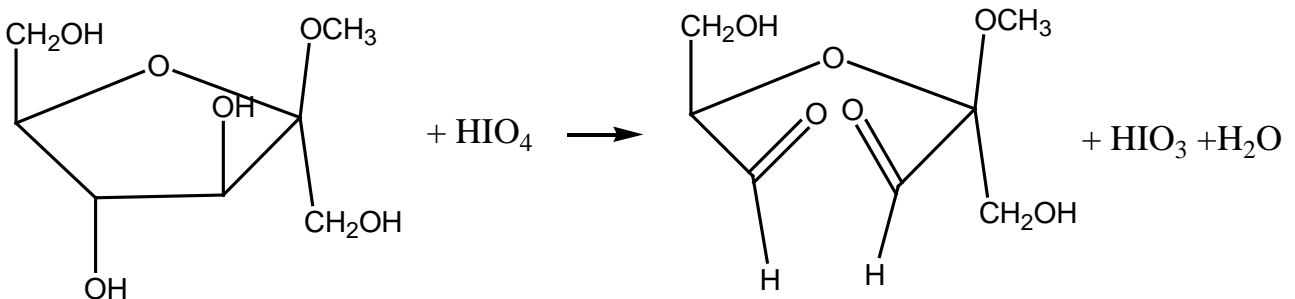
Si les fonctions alcools adjacentes sont à l'intérieur d'une chaîne ou d'un cycle dont le reste est inaccessible à l'oxydation, il y a coupure de cette chaîne ou de ce cycle.



Dans le cas du cycle du glucose par exemple, c'est la liaison 1-2 qui est attaquée en premier. Si on bloque l'hydroxyle hémiacétalique, l'oxydation périodique ne pourra pas débiter par le carbone 1. Cette caractéristique est utilisée pour la détermination de la nature des cycles des oses.

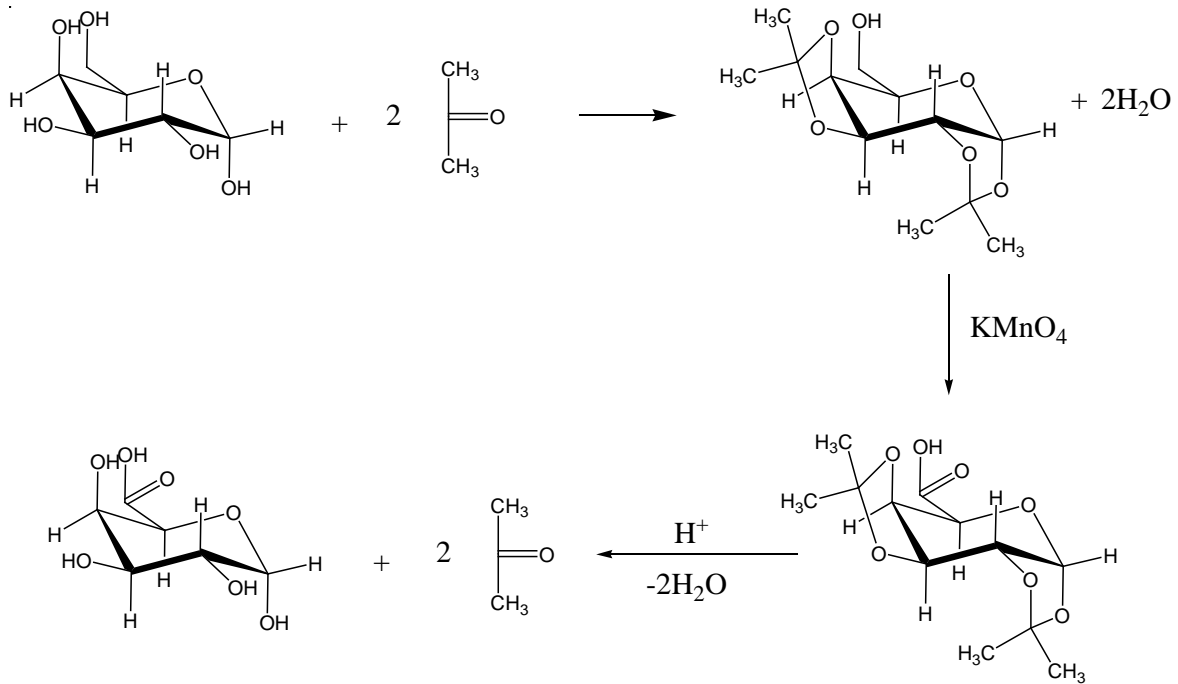


Dans le cas d'un cycle furane comme le fructose par exemple, il y a consommation d'une seule molécule d'acide périodique.



d- oxydation de la fonction alcool primaire

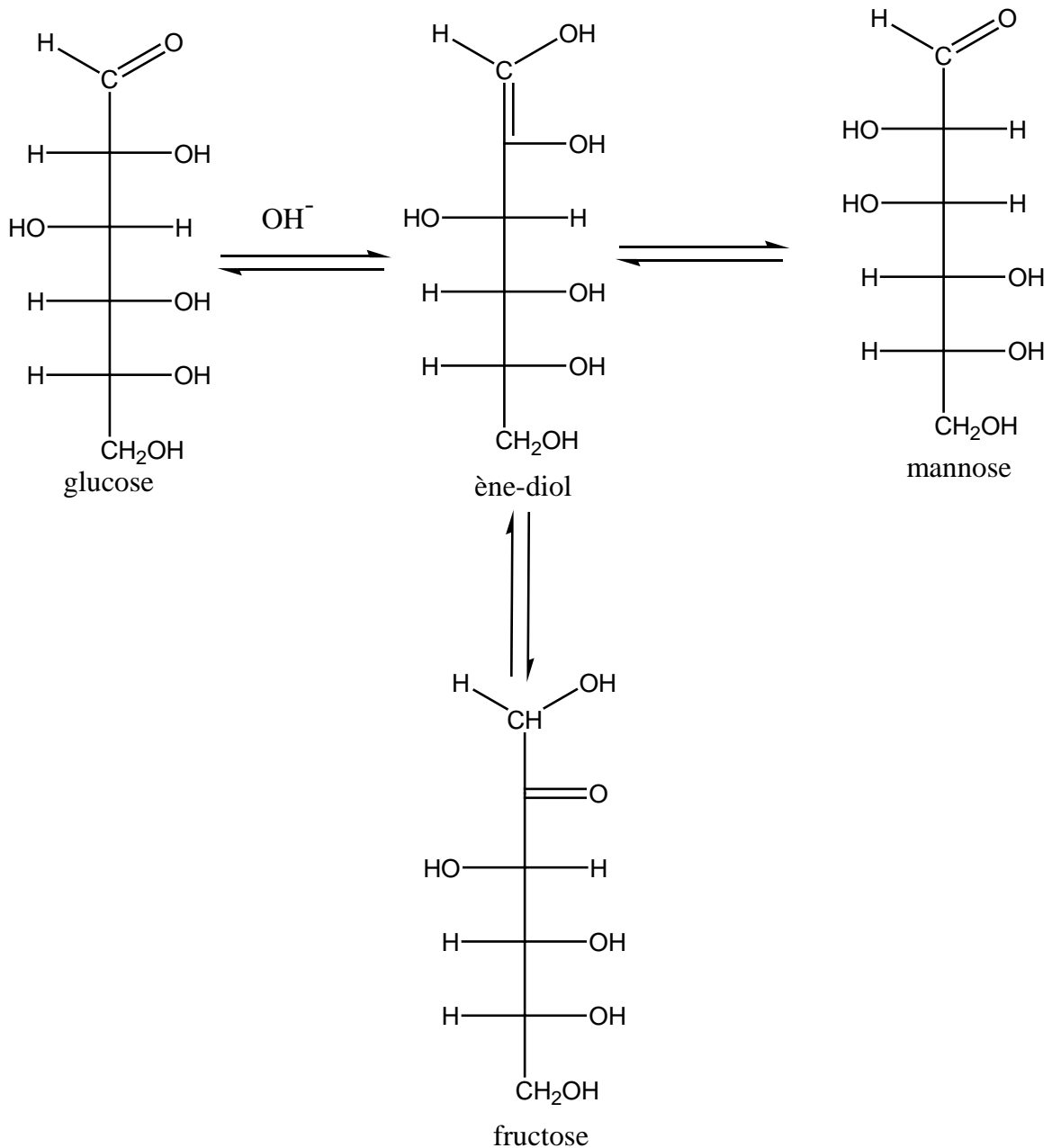
Pour oxyder sélectivement la fonction alcool primaire, il faut bloquer les fonctions alcools secondaires par acétalisation.



2-2-3- propriétés liées à la présence d'une fonction carbonyle et fonction alcool sur 2 carbone adjacents.

2-2-3-1- isomérisation.

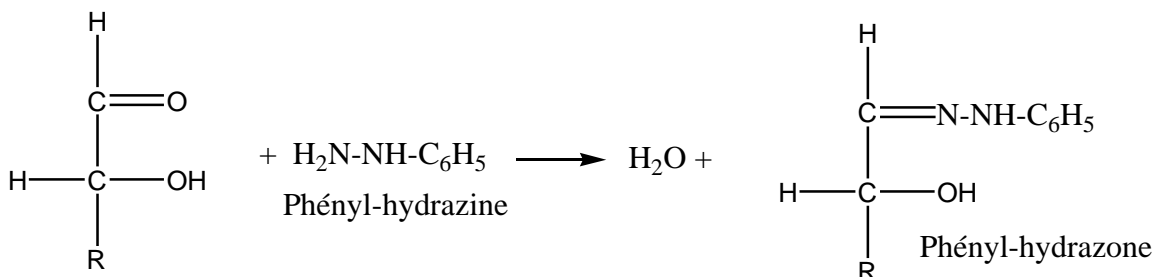
En milieu légèrement alcalin, un aldose donne un mélange de trois oses (lui-même, son épimère et un cétose). L'épimérisation se fait par le passage par une forme intermédiaire ène-diol commune aux trois sucres.



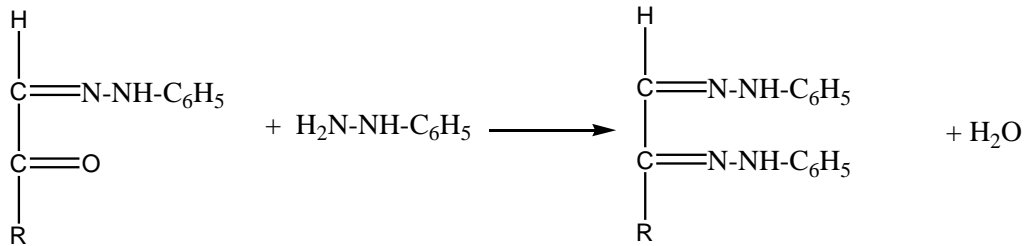
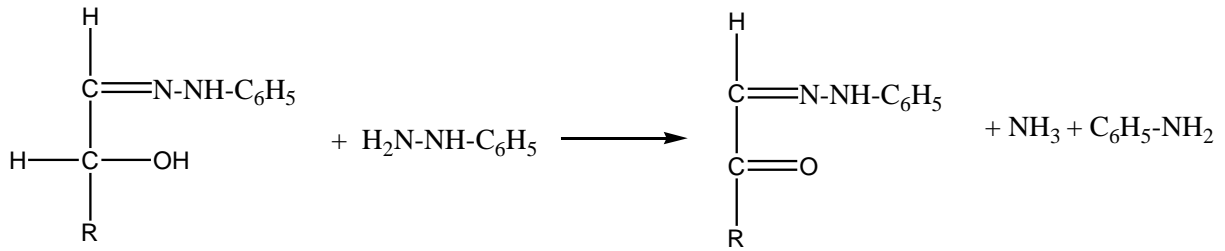
2-2-3-2- formation d'osazone.

La formation d'osazone est un moyen de préparer les dérivés cristallins des oses. Ils sont très utilisés pour l'identification des sucres.

C'est une réaction qui se déroule en deux étapes. D'abord il y a une molécule de phényle-hydrazine qui réagit avec une fonction carbonyle pour donner une phényle-hydrazone.



Ensuite deux autres molécules de phénylhydrazine agissent pour donner une osazone.

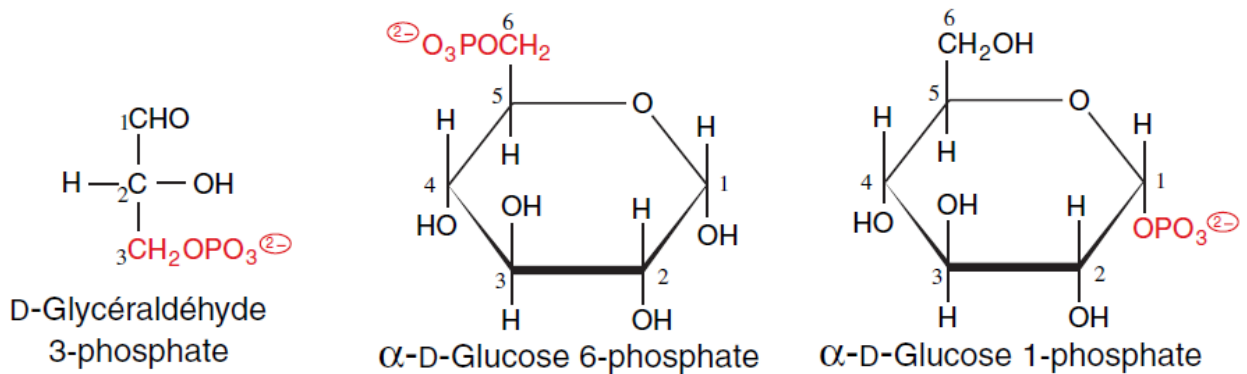


La réaction ne se produit pas aux autres atomes de carbones.

2-3- dérivés naturels des oses

Dans les organismes vivants, il y a, outre les oses décrits ci-dessus, des constituants biologiquement importants dérivés de ces derniers.

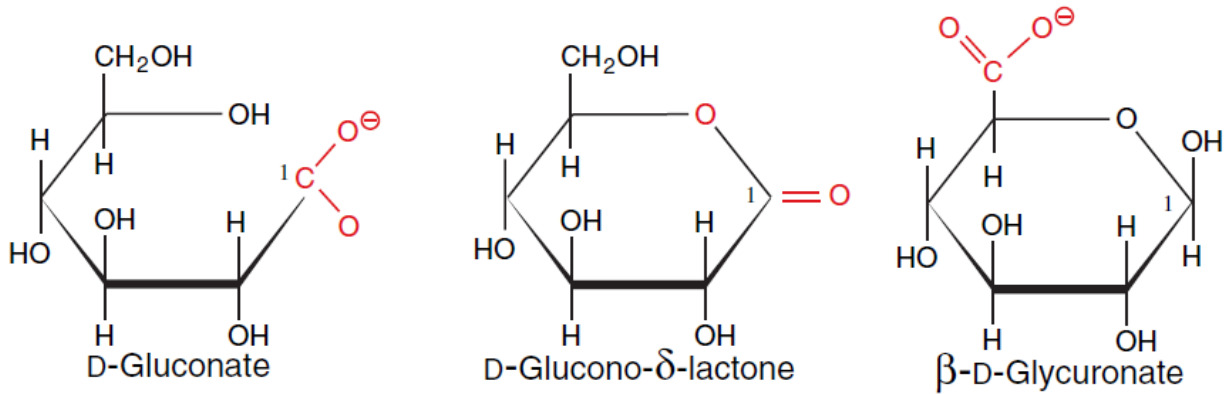
Lors de la biosynthèse et du métabolisme des glucides, la plupart des systèmes enzymatiques reconnaissent, non pas les oses eux-mêmes, mais leurs dérivés phosphorylés : par exemple, les trioses phosphate (D-glycéraldéhyde 3-phosphate et dihydroxyacétone phosphate), le glucose 6-phosphate, le glucose 1-phosphate.



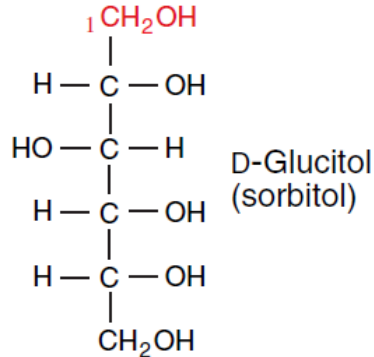
Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

Les aldoses sont réducteurs et l'oxydation de leur groupe carbonyle aldéhydique en un groupe carboxyle conduit aux acides aldoniques ; ainsi, au D-glucose correspond le D-gluconate susceptible de se lactoniser en D-glucono- δ -lactone.

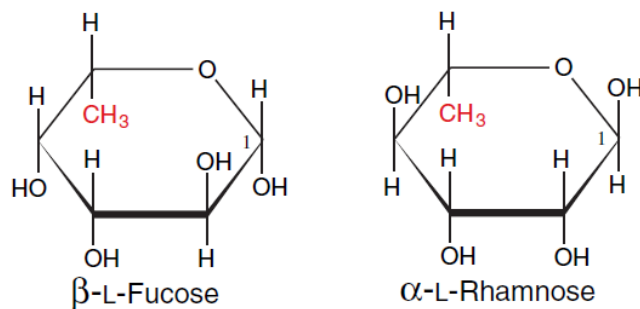
L'oxydation du groupe hydroxyle en C-6 donne l'acide uronique correspondant ; ainsi, au D-glucose correspond le D-glycuronate



La réduction du groupe carbonyle aldéhydique des aldoses en un groupe hydroxyle conduit aux alditols ; ainsi, au D-glucose correspond le D-glucitol, souvent appelé sorbitol.

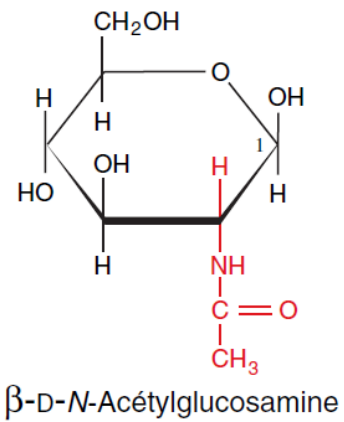
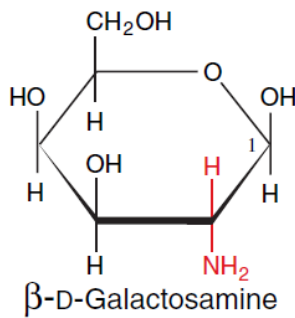
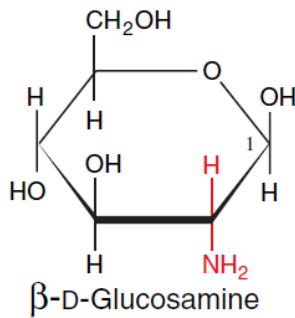


Un groupe hydroxyle peut être remplacé par un atome d'hydrogène, comme dans le L-fucose et le L-rhamnose qui deviennent des désoxyoses.

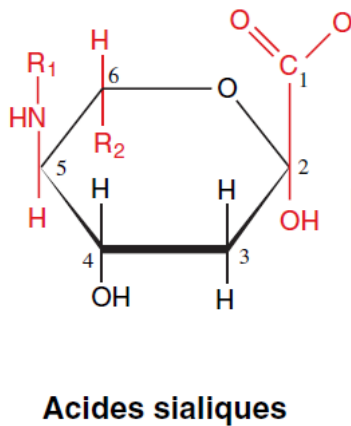
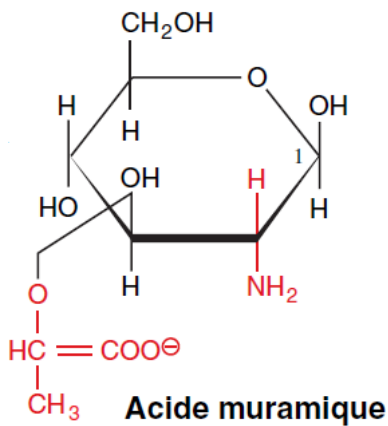


Chapitre I : Structure et propriétés des glucides

Il peut aussi être remplacé par un groupe amine pour donner, par exemple, la glucosamine ou la galactosamine, acétylées ou non.



Ces oses aminés peuvent subir des substitutions supplémentaires et conduire, entre autres, à l'acide muramique ou à l'acide neuraminique dont les dérivés N-acétylés ou N-glycolylés sont appelés acides sialiques.



$R_1 = -$ Acétyle ou glycolyle ($\text{HO-CH}_2\text{-CO-}$)
 $R_2 = -$ $(\text{CHOH})_2\text{-CH}_2\text{OH}$

Tous ces composés sont d'importants constituants de nombreux glycoconjugués naturels.

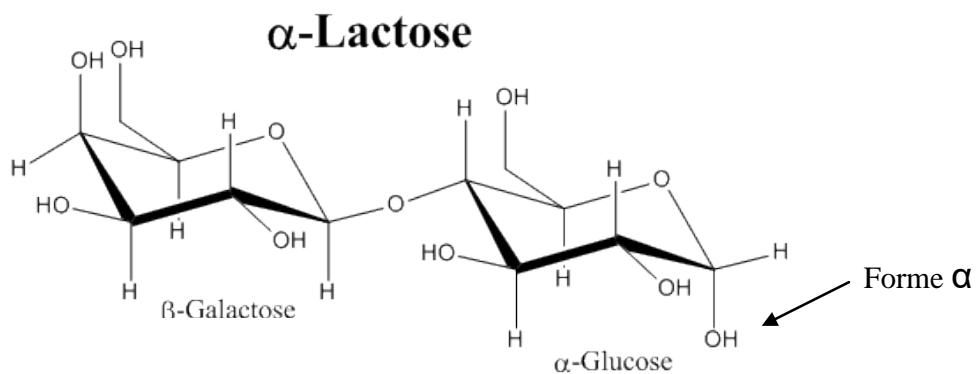
3- les osides

- un oside est un composé ayant une liaison –o- osidique (glycoside)
- un hétéroside est un sucre formé par une liaison entre une molécule osidique (aglycone).
- un holoside est un oside constitué de l'union d'un ou plusieurs oses
- un oligoside est formé de 2 à 10 oses. Au-delà de 10, on parle de polysides.

La liaison entre deux oses peut se faire de deux manières :

3-1- Les oligosides (oligosaccharides)

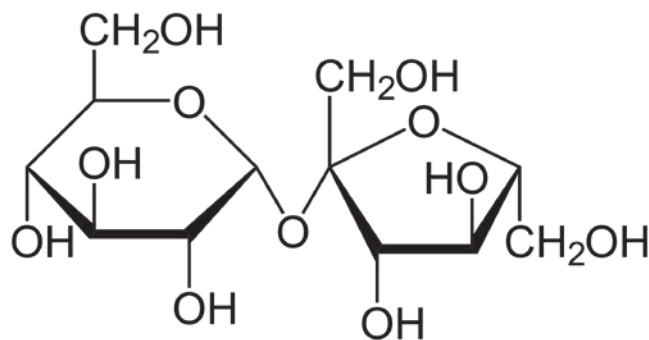
- **1^{er} cas** : la liaison se fait entre OH réducteur d'un ose et un OH alcoolique d'un autre oses. C'est le cas le plus fréquent : le Lactose par exemple, qui est un sucre abondant dans le lait :



Lactose en forme α = β -D-galactopyranosyl(1→4) α -D-glucopyranose

Il reste un groupement réducteur libre, il y a possibilité d'anomérisation. Dans un tel cas on rajoute le suffixe « yl » au radical de l'ose dont le OH réducteur est engagé dans la liaison et on place le suffixe « ose » à la fin.

- **2^{ème} cas** : il arrive que le second sucre soit engagé dans la liaison osidique par son OH réducteur. Dans ce cas, on rajoute le suffixe « ide » à la fin. Le sucre qui en résulte (disaccharide) n'est pas réducteur. Il n'y a pas de possibilité d'anomérisation et la liaison sera appelée diosidique.



Saccharose = α -D-glucopyranosyl(1→2) β -D-fructofurannoside

3-2- Les polysaccharide.

On distingue deux types de polysaccharides :

- polysaccharide de réserve
- polysaccharide de structure

3-2-1- polysaccharide de réserve.

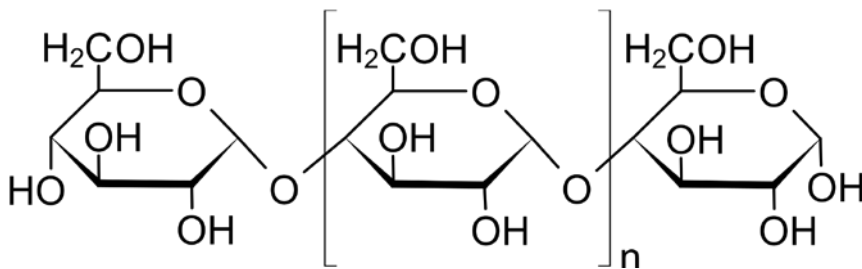
a- Amidon

C'est une source de réserve qui existe sous forme de grains, dans les cellules végétales ; céréales (blé, maïs, riz), tubercules de pomme de terre.

Par hydrolyse, il ne donne qu'un seul type de sucre : le D-glucose. C'est donc un homopolysaccharide. La présence d'amidon est caractérisée par la coloration bleue en présence d'iode. Le plus souvent, il est formé de deux constituants : Amylose et isoamylose (amylopectine).

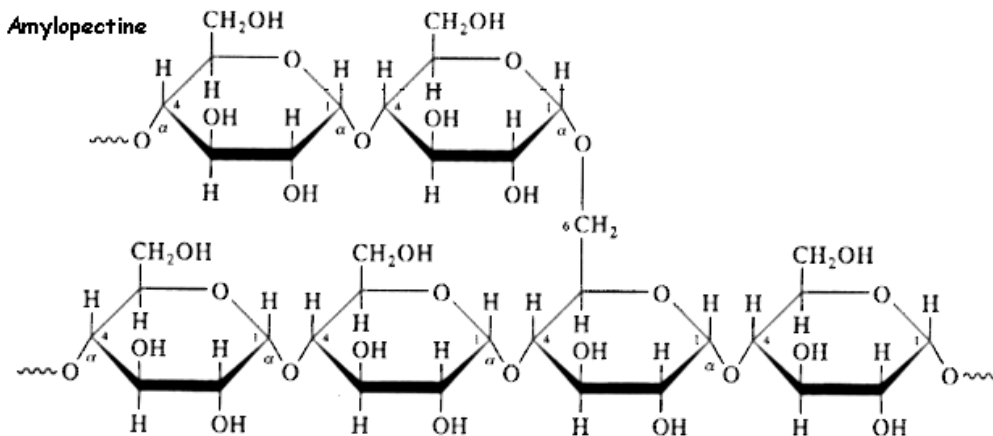
a-1 amylose

Un polysaccharide à chaîne linéaire, formé par l'union de molécule de D-glucose, par des liaisons α 1-> 4 glucosidique. Ce constituant représente environ 20% de l'amidon. Sa masse molaire varie entre 150.000 à 600.000 g/mole.



a-2- amylopéctine.

C'est un polysaccharide dont la masse moléculaire est de plusieurs millions (10^8) Elle est formée par des chaînes principales identique à celle de l'amylose (α 1 -> 4) mais sur lesquelles viennent s'attacher par des liaisons (α 1->6) glucosidique des chaînes latérales ayant les même structures que les chaînes principales dont la longueur varie de 20 à 25 résidus de glucose.



b- glycogène.

C'est la forme de réserve en sucre chez les animaux, on le trouve aussi chez quelques bactéries, des algues et chez certaines levures.

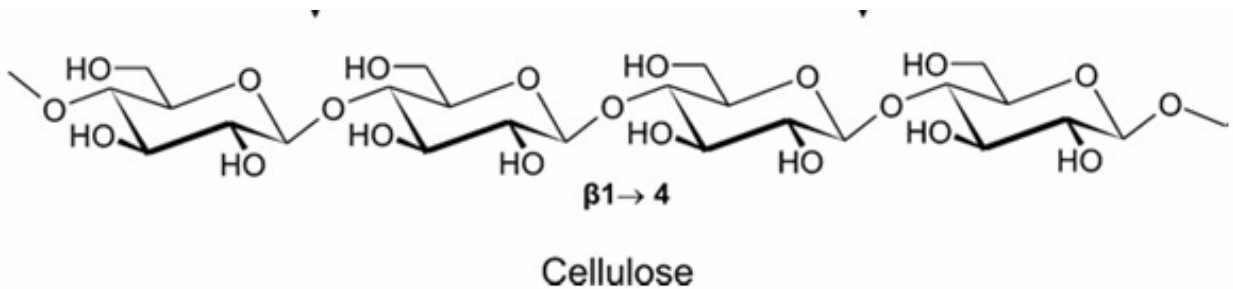
Chez les vertèbres, il s'accumule dans le foie et les muscles sans modifier la pression des cellules, sa structure est voisine à celle de l'amylopectine mais fortement branchée.

3-2-2- polysaccharide de structure.

a- la cellulose.

Elle est principalement responsable de la structure des parois cellulaires des végétaux. Elle n'est pas hydrolysable par des enzymes présentes chez l'homme, de sorte qu'elle n'a pas l'importance alimentaire de l'amidon. La cellulose est constituée de longues chaînes exclusivement linéaire formées d'unités D-glucose reliées par des liaisons β ->4 glucoside. Ces chaînes s'associent entre elles par des liaisons hydrogène entre OH du C3 d'un glucose et l'oxygène hétérocyclique de l'autre glucose. Ces types de liaisons confèrent à cette substance des structures fibreuses compactes insolubles qui sont à la base de l'utilisation industrielle de la cellulose (papier, tissu...).

La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre.



b- les hemicelluloses

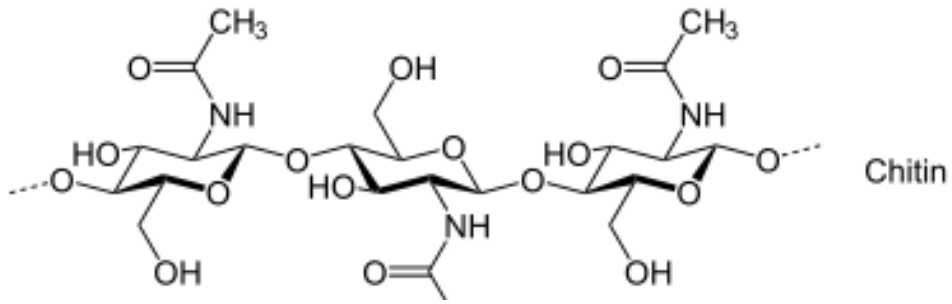
Ce sont des polysaccharides de structure assez complexe qui accompagnent la cellulose dans sa structure du bois. Elles sont constituées de différents types d'oses tels que le glucose, le xylose, l'arabinose et l'acide gluconique.

c- la chitine

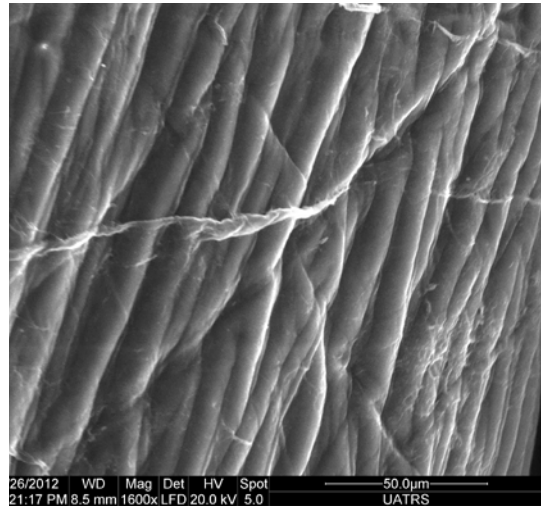
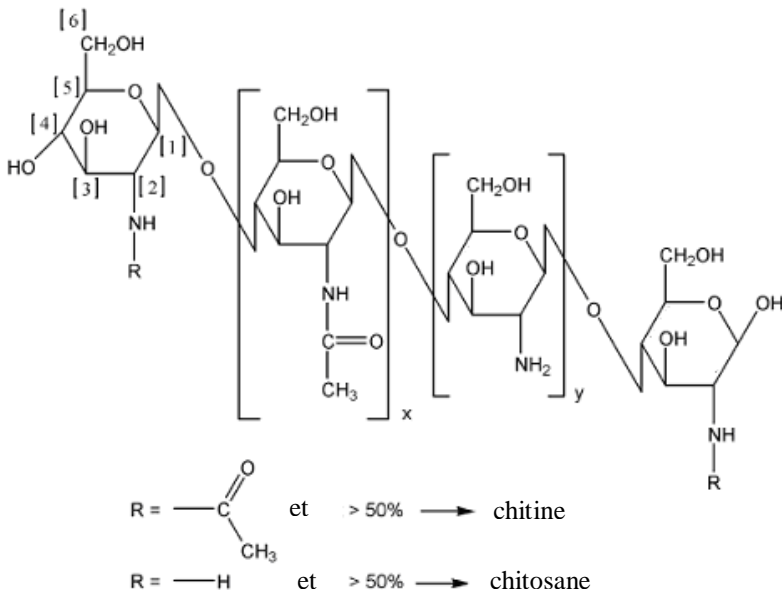
C'est un polymère de N acétylglucosamine dont les molécules sont unies en enchaînements linéaires par des liaisons β -1->4.

Ils se trouvent liés à des sels minéraux et à des protéines. Ils constituent le composant organique majeur des carapaces chez les insectes et l'exosquelette des arthropodes.

Chapitre I : Structure et propriétés des glucides



Après désacétylation de la chitine on obtient le chitosane. En conséquence, on appelle chitosane tout échantillon avec des degrés d'acétylation résiduels inférieur ou égale à 50%.



Micrographies MEB du chitosane, Dahmane et al, 2014