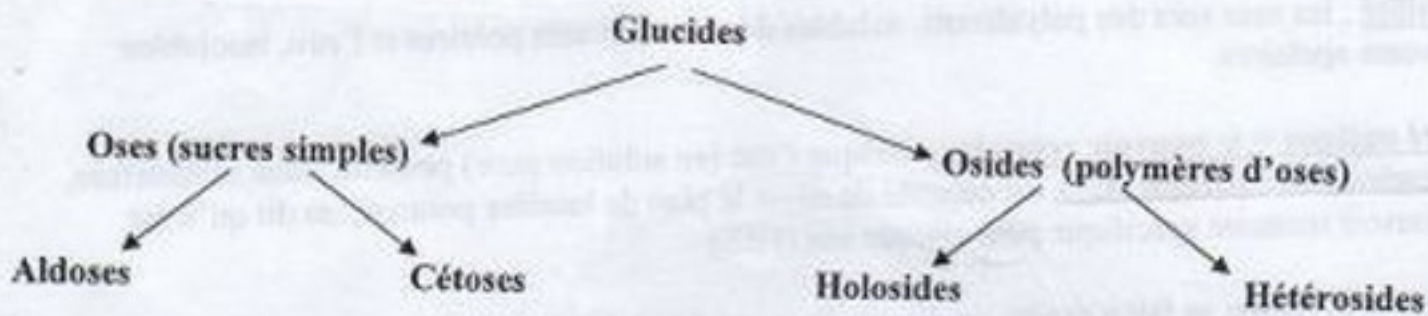


# Chapitre glucides

Composés organiques naturels, jouent un rôle comme source d'énergie, forme de stockage et de réserve d'énergie, éléments fondamentales de l'alimentation.  
 Forme globale :  $C_n(H_2O)_n$ , d'où le nom d'hydrates de carbone

## I- CLASSIFICATION DES OSES :



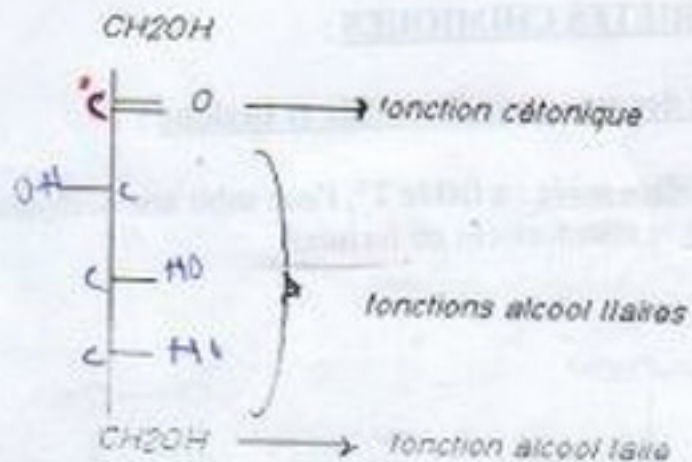
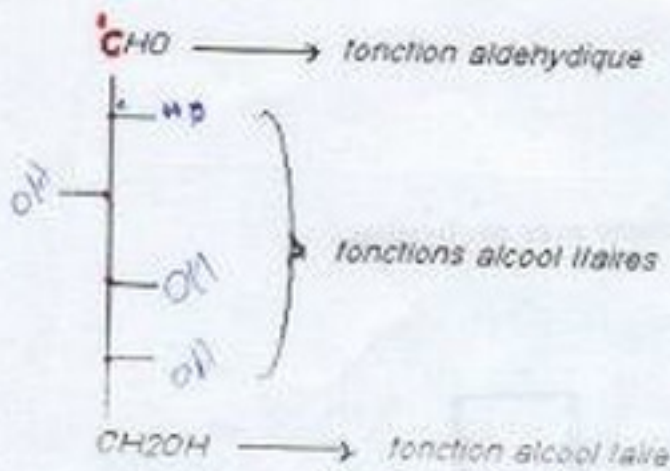
Oses = monosaccharides = sucres : petites molécules, l'unité élémentaire de synthèse des glucides de grandes tailles

Osides : polymères d'oses, on distingue :

- Les holosides : composés uniquement d'oses, molécules homogènes, selon la taille :
  - 1- les oligoholosides, dont le nombre d'unités d'oses  $\leq 10$
  - 2- les polyholosides, composés de grande taille dont le nombre d'unités d'oses  $> 10$ , jusqu'à 3000 unités oses.
- Les hétérosides : composés hétérogènes, formés d'oses et de molécule non osidique = aglycane (protéine, lipide, ion métallique...) relevant d'autres fonctions chimiques.

## II- NOMENCLATURE DES OSES:

Chaque ose est caractérisé par : Une fonction **carbonyle** : aldéhyde ou cétone  
 Une ou deux fonctions **alcool Iaire**  
 Des fonctions **alcool IIaire**



**D Glucose** (selon la représentation de Fischer)

**(D) Fructose**

Ose + fonction aldéhyde = aldose  
 Ose + fonction cétone = cétose

Le carbone porteur de la fonction carbonyle est appelé C anomérique

$\longrightarrow$  de l'avant dernier

### Remarque :

Pour tous les oses, la position du OH porté par le carbone avant dernier, définit la série de l'ose, si c'est à droite c'est la série D, si c'est à gauche, c'est la série L.

*Les oses naturels sont de série D sauf l'arabinose de série L*

Nombre d'atomes de C	03	04	05	06	07
Nom de l'ose	Triose	tétrade	pentose	hexose	heptose

### III-PROPRIETES PHYSIQUES :

**1 : La solubilité** : les oses sont des polyalcools, solubles dans les solvants polaires et l'eau, insolubles dans les solvants apolaires.

**2 : L'activité optique = le pouvoir rotatoire** : lorsque l'ose (en solution pure) possède, dans sa structure, au moins un carbone asymétrique (C\*), est capable de dévier le plan de lumière polarisée, on dit qu'il est doué d'un pouvoir rotatoire spécifique pour chaque ose (PRS).

- Quant la déviation se fait à droite, on dit que l'ose est dextrogyre (signe +)
- Quant la déviation se fait à gauche, on dit que l'ose est lévogyre (signe -)

Le PRS est calculé selon la loi de **BIOT**, et dans les conditions expérimentales :  $T^{\circ} 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda$  de la raie D de Na soit  $589.4 \text{ nm}$

$$[\alpha] = \pm \frac{R \times 100}{L \times C}$$

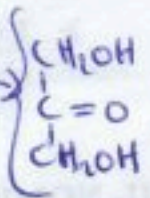
avec : R = angle de déviation de la lumière polarisée à la sortie du tube  
L = largeur de la cuve (1cm ou dm)  
C = concentration de la solution (g / 100 ml)

### Remarques :

1 : Tous les oses possèdent un pouvoir rotatoire spécifique sauf le dihydroxyacétone (DHA), car ne possède aucun C\*

2 : Il n'y a aucune relation entre la série de l'ose (sa configuration stéréochimique) et son pouvoir rotatoire, le sens de déviation de la lumière est indiqué par un signe (+) ou (-).

3 : Le mélange équimolaire des 02 isomères donne un composé racémique **inactif** sur le plan de lumière polarisée,  $PR = 0$ .

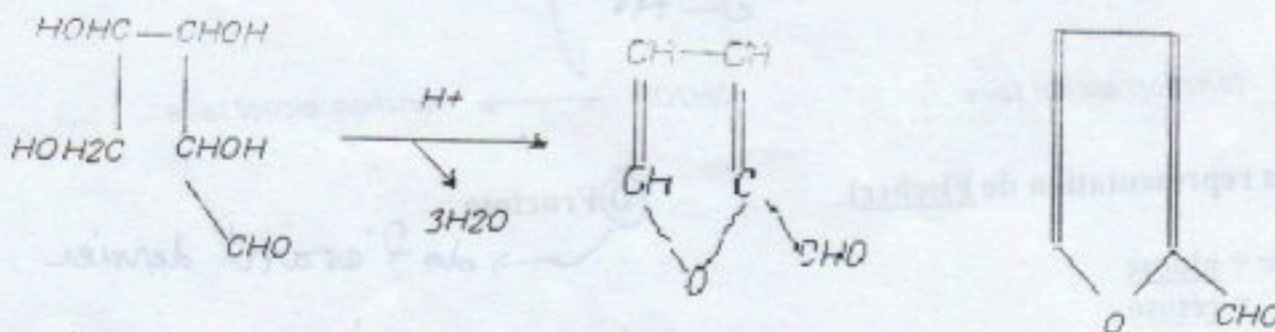


**3 : Propriété spectrale** : les oses absorbent la lumière dans l'infra rouge (IR)  $\lambda > 800 \text{ nm}$

### VI : PROPRIETES CHIMIQUES :

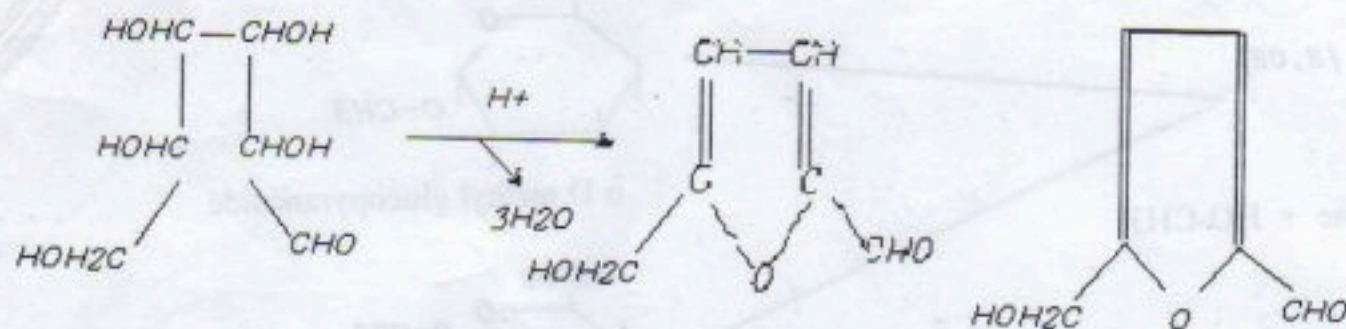
#### 1 : Stabilité des oses en milieu acide et basique :

➤ En milieu acide : à faible  $T^{\circ}$ , l'ose subit une déshydratation interne avec cyclisation  
Les pentoses se transforment en furfural



*furfural*

Les hexoses se transforment en hydroxyméthyle furfurals



➤ En milieu basique : à faible T°, l'ose se transforme en son isomère ou son épimère  
 Exp: le **D glucose** en milieu basique donne soit le **mannose** ou le **fructose**  
 A haute T° les oses subissent une destruction.

## 2 : Réactions liées à la fonction carbonyle :

A/ la réduction : la réduction de la fonction carbonyle peut être obtenue soit par réaction enzymatique ou chimique en présence de réducteurs puissants : Li BH<sub>4</sub>, Na BH<sub>4</sub> ou le Al BH<sub>4</sub> et l'ose se transforme en un polyalcool = polyol

Exp: D glucose → D glucitol = sorbitol

D mannose → D mannitol

D fructose → 50% D glucitol ET 50% D mannitol

*1 pond oxydation pour les cétose*

B/ L'oxydation: se fait selon les conditions : réactif HNO<sub>3</sub>, en présence d'un halogène : Cl, Br...en milieu alcalin, seuls les aldoses sont oxydés, les cétose sont détruits, on distingue :

➤ Oxydation ménagée = douce = non brutale : en présence de **HNO<sub>3</sub> dilué**, l'ose se transforme en acide aldonique (seule la fonction carbonyle est touchée).

Exp: D glucose → acide D gluconique

➤ Oxydation partielle : **concentration du réactif est importante**, avec protection de la fonction carbonyle (seule la fonction alcool laire qui est touchée). L'ose se transforme en acide uronique

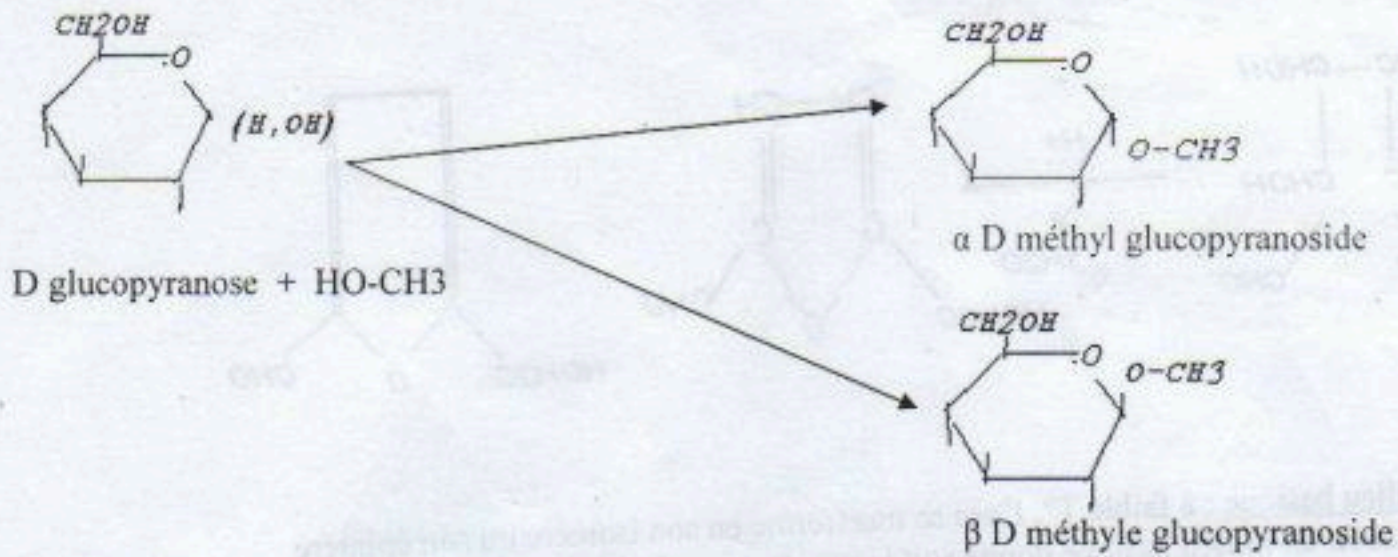
Exp: UDP- glucose → UDP- acide glucuronique

➤ Oxydation brutale : **concentration maximale** de réactif, les deux fonctions sont touchées, l'ose se transforme en acide aldrique

Exp: D glucose → acide D glucarique

L'oxydation en présence d'ions métalliques : aldose + liqueur de Fehling à haute T° : la fonction aldéhydique réduit le Cu<sup>+2</sup> en Cu<sup>+</sup>, ce qui donne une couleur caractéristique de la réaction, rouge brique.

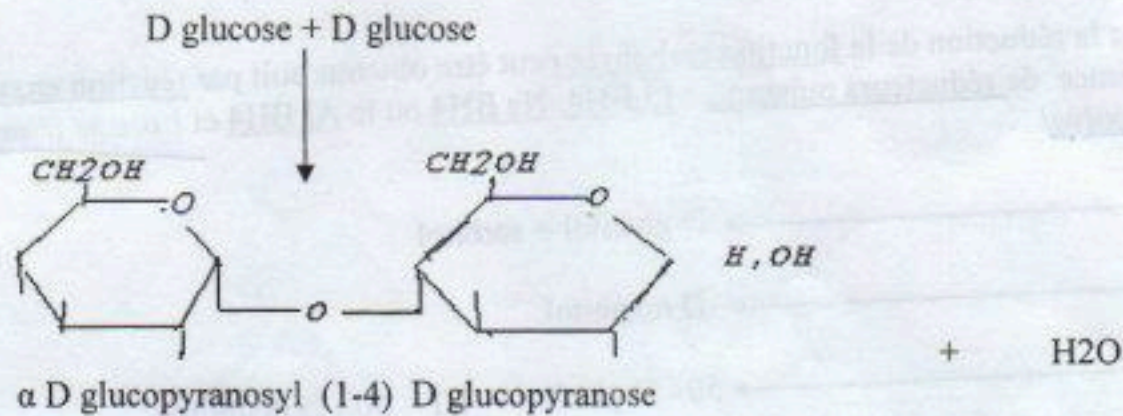
**C / Réaction d'addition** : Action des alcools sur la fonction carbonyle :



La méthylation sur le C anomérique est stable en milieu alcalin, instable en milieu acide.

La liaison entre deux oses par une liaison osidique :

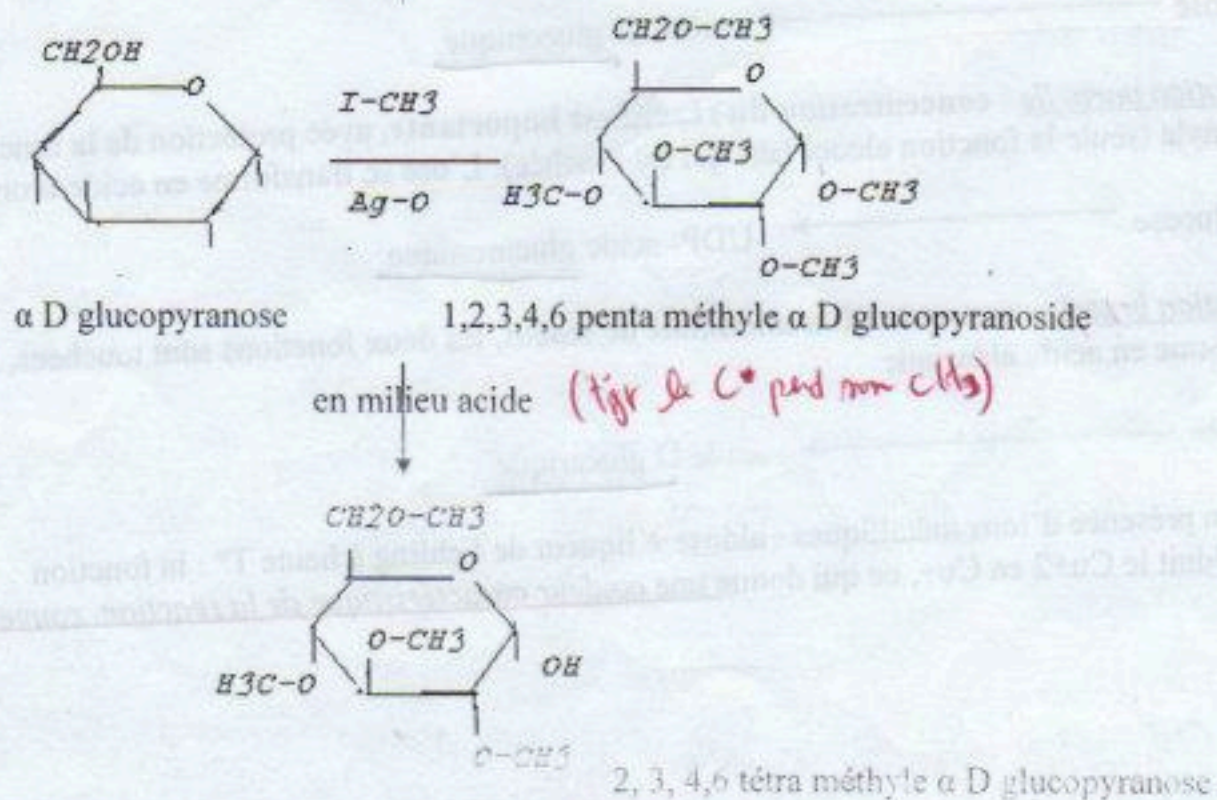
Exp:



**3 : Réactions liées aux fonctions alcools laires et liaires :**

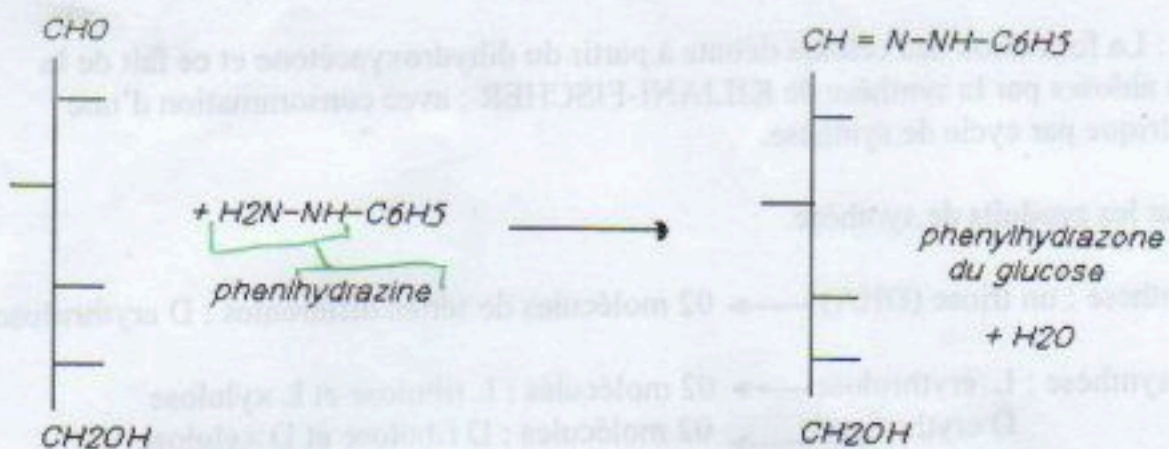
**A/ Perméthylation** : Substitution des atomes H des groupements OH libres par des groupements CH<sub>3</sub>. En présence de réactif : iodure de méthyle + un catalyseur (l'oxyde d'argent : Ag-O).

Exp :

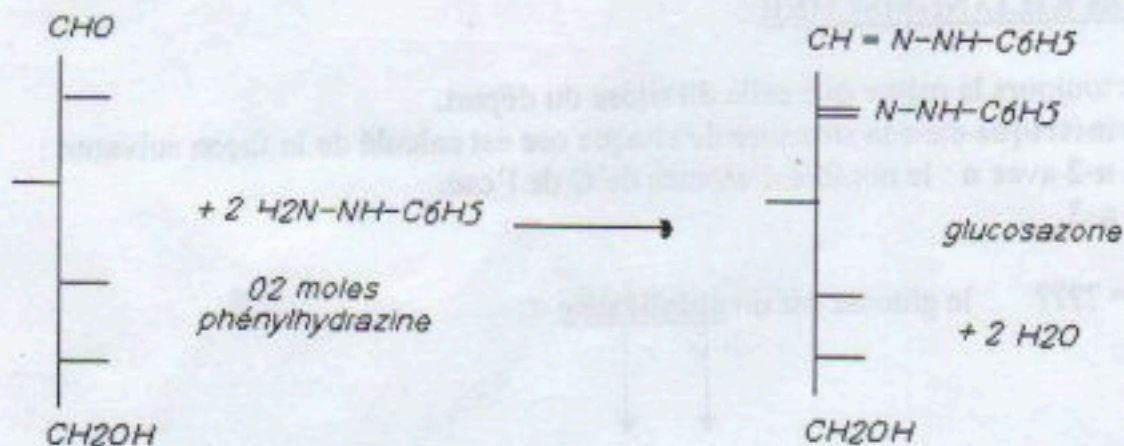


## B / Action du phényle hydrazine (NH<sub>2</sub>-NH-Ø) :

➤ A T° basse : une mole d'ose + une mole de NH<sub>2</sub>-NH-Ø → **phényle hydrazone**



➤ A T° élevée, une mole d'ose + deux moles de NH<sub>2</sub>-NH-Ø → **osazone**  
 (Avec fixation des 02 molécules de NH<sub>2</sub>-NH-Ø sur les carbonnes 1 et 2) + 02 H<sub>2</sub>O



Exp : D glucose + 02 moles de NH<sub>2</sub>-NH-Ø → D glucosazone  
 D mannose + 02 moles de NH<sub>2</sub>-NH-Ø → D glucosazone  
 D fructose + 02 moles de NH<sub>2</sub>-NH-Ø → D glucosazone

Le glucose, le mannose et le fructose (Les épimères et les isomères de fonction d'un même ose) donnent la même osazone

D galactose + 02 moles de NH<sub>2</sub>-NH-Ø → D galactosazone

## V : LA FILIATION DES OSES : synthèse de KILIANI - FISCHER = synthèse cyanhydrique

C'est la synthèse des oses (tetroses, pentoses et hexoses) à partir de trioses, en présence d'acide cyanhydrique

**A / Synthèse des aldoses** : En partant du D glycéraldéhyde et du L glycéraldéhyde, il est possible d'augmenter le **nombre d'atomes de C** de la chaîne par cycle, pour obtenir des tetroses (1<sup>er</sup> cycle de synthèse), pentoses (2<sup>eme</sup> cycle de synthèse), hexoses (3<sup>eme</sup> cycle de synthèse)

Tous les oses qui dérivent du L glycéraldéhyde appartiennent à la série L et ceux qui dérivent du D glycéraldéhyde appartiennent à la série D.

**Conclusion :**

A partir d'une molécule D glycéraldéhyde → 08 molécules D aldohéxoses  
A partir d'une molécule L glycéraldéhyde → 08 molécules L aldohéxoses

Donc une molécule de glycéraldéhyde donne 16 molécules aldohéxoses : 08 série D et 08 série L

**B / Synthèse des cétooses :** La formation des cétooses débute à partir du dihydroxyacétone et ce fait de la même façon que celle des aldoses par la synthèse de KILIANI-FISCHER ; avec consommation d'une molécule d'acide cyanhydrique par cycle de synthèse.

La série est conservée pour les produits de synthèse.

- Le 1<sup>er</sup> cycle de synthèse : un triose (DHA) → 02 molécules de séries différentes : D erythrulose et L erythrulose
- Le 2<sup>eme</sup> cycle de synthèse : L erythrulose → 02 molécules : L ribulose et L xylulose  
D erythrulose → 02 molécules : D ribulose et D xylulose

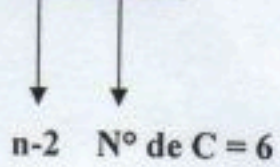
**Conclusion :**

A partir d'une molécule DHA, et après 03 cycles de synthèse (consommation de 03 molécules d'acide cyanhydrique), on obtient → 08 cétohexoses : 04 série D ; et 04 série L

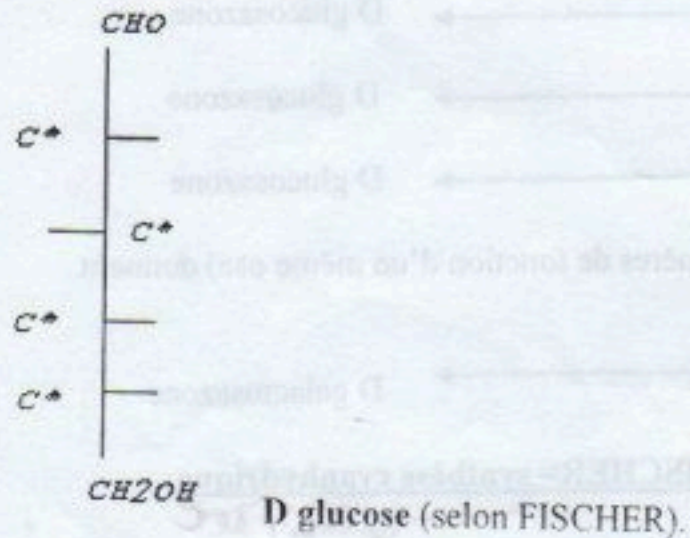
**Conséquences de la synthèse de KILIANI-FISCHER :**

- 1 : la série des oses produit est toujours la même que celle du triose du départ.
- 2 : le nombre de carbones asymétrique dans la structure de chaque ose est calculé de la façon suivante :  
Pour les aldoses correspond à n-2 avec n : le nombre d'atomes de C de l'ose.  
Pour les cétooses correspond à n-3.

Exp : le glucose : le N° de C\* = ??? le glucose est un aldohéxose



Donc le N° de C\* = 6-2 = 4 C\*



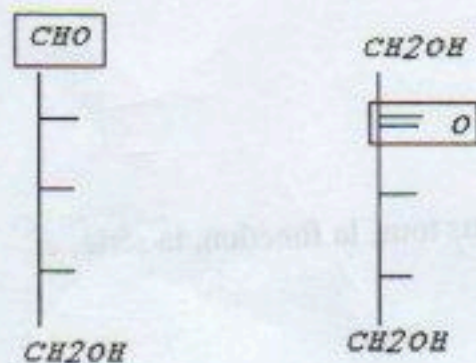
**3 : les différents types d'isoméries : différent types d'isomérie :**

- **Les stéréoisomères :** sont les oses qui ont la même formule développée, la même fonction carbonyle, le même N° d'atomes de C, et diffèrent par la disposition des OH dans l'espace.

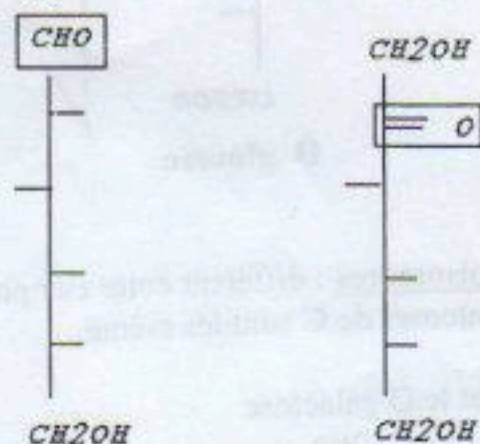
Exp : les cétohexoses = 08 stéréoisomères, les aldopentoses = 08 stéréoisomères ....

- **Les isomères de fonction :** 02 oses isomères de fonction, on la même configuration, même N° d'atomes de C, ils diffèrent par la fonction carbonyle. *CH2OH vs CHO*

Exp : D ribose et D ribulose

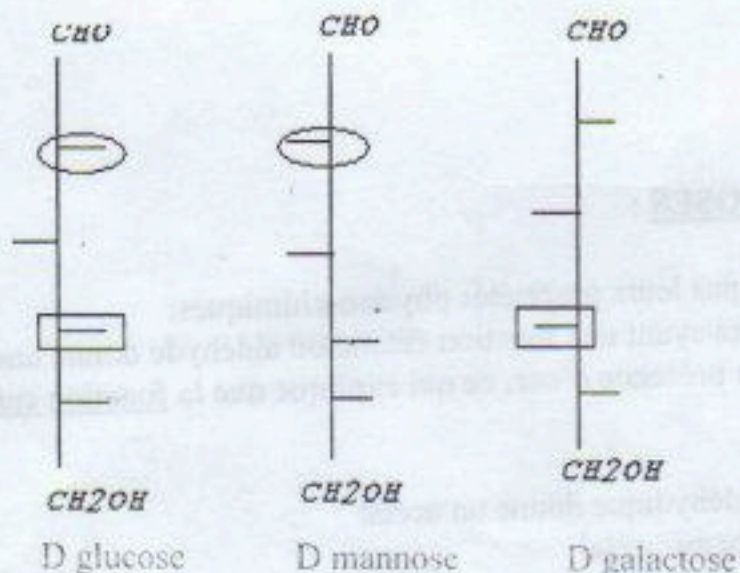


D glucose et D fructose

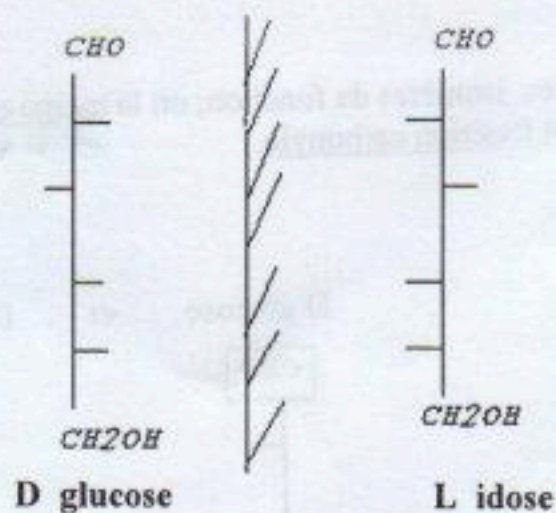


- **Les épimères :** ne diffèrent entre eux que par la configuration d'un seul carbone, la série, la fonction carbonyle et le nombre d'atomes de C sont les mêmes,

Exp : D glucose et D mannose : sont des épimères en C2  
Le D glucose et D galactose : sont des épimères en C4

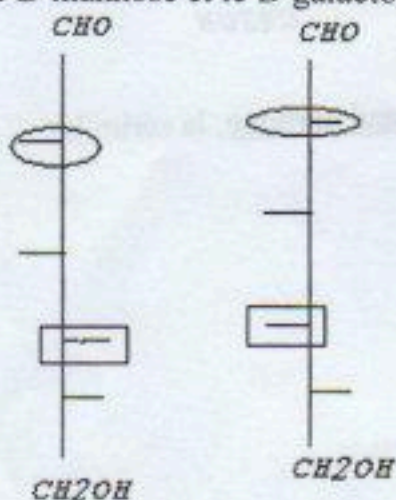


➤ **Les énantiomères**: 02 oses sont énantiomères, sont l'image de l'un de l'autre dans un miroir.



➤ **Les diastéroisomères** : différent entre eux par plus d'un C mais pas tous, la fonction, la série, et le nombre d'atomes de C sont les même.

Exp : le D mannose et le D galactose



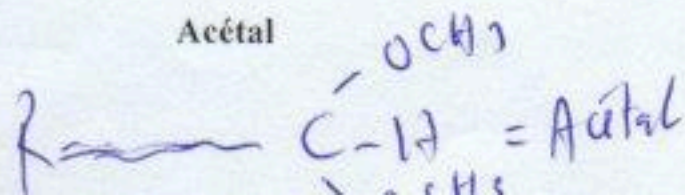
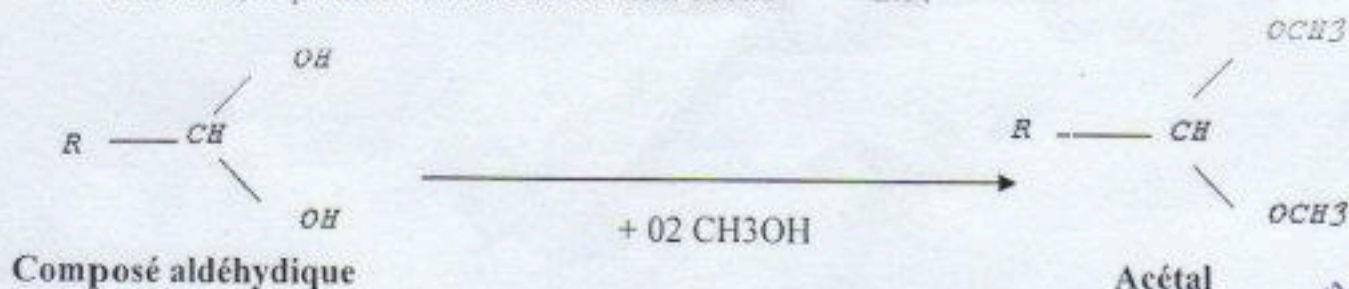
## VI : STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES :

La structure linéaire des oses n'explique pas leurs propriétés physico-chimiques.

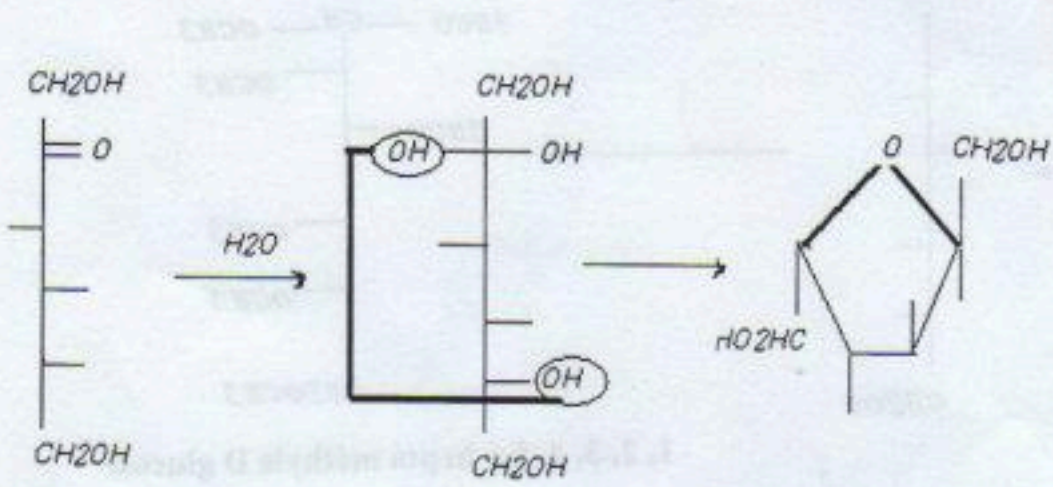
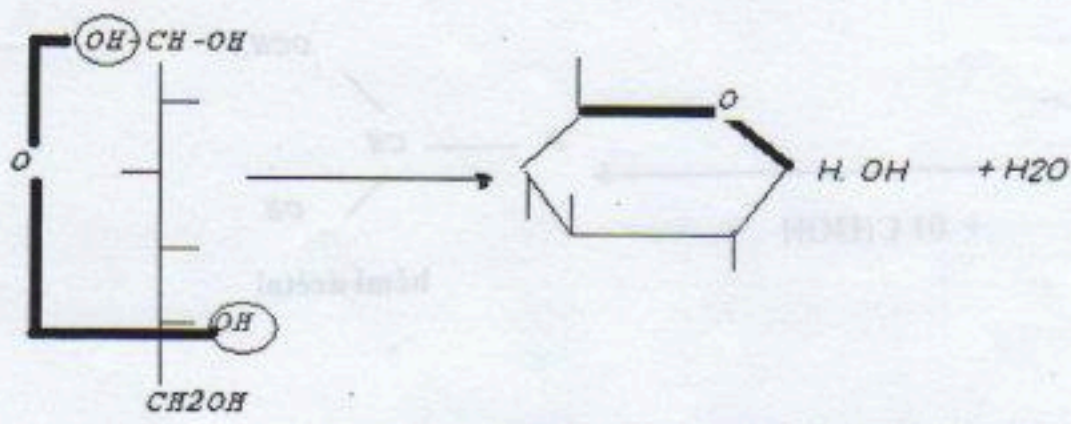
1 : En présence de Fuchsine, les molécules ayant une fonction cétone ou aldéhyde donne une coloration rouge, alors qu'il n'y'a pas de réaction en présence d'ose, ce qui explique que la fonction carbonyle de l'ose n'est pas libre.

2 : L'alcool en présence d'un composé aldéhydique donne un acétal

Avec un aldose, le produit obtenu est un hemi-acétal

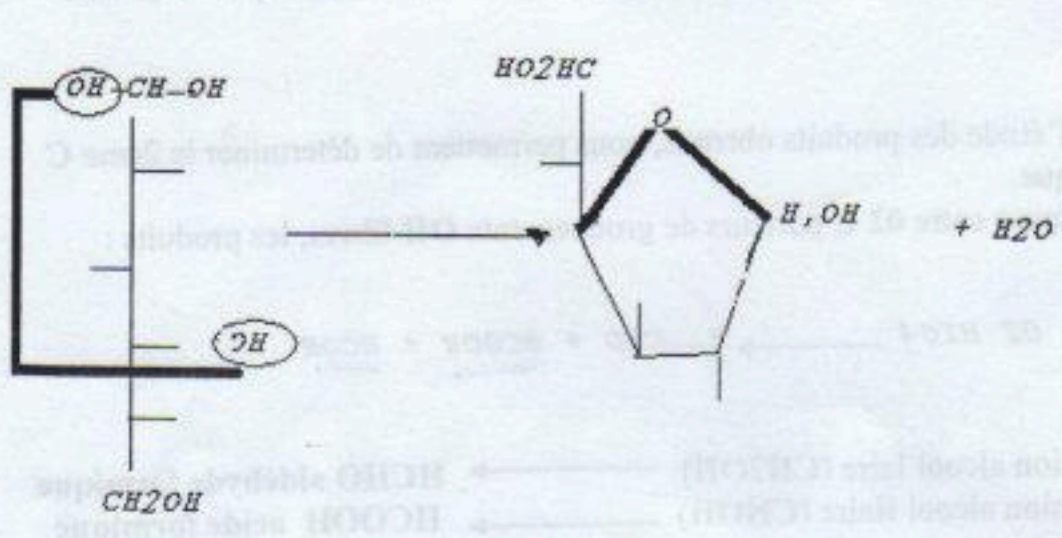






Les aldohexoses peuvent adoptés la conformation cyclique furane C1 et C4  
 et les Cetohexoses la conformation cyclique pyrane C2 et C6

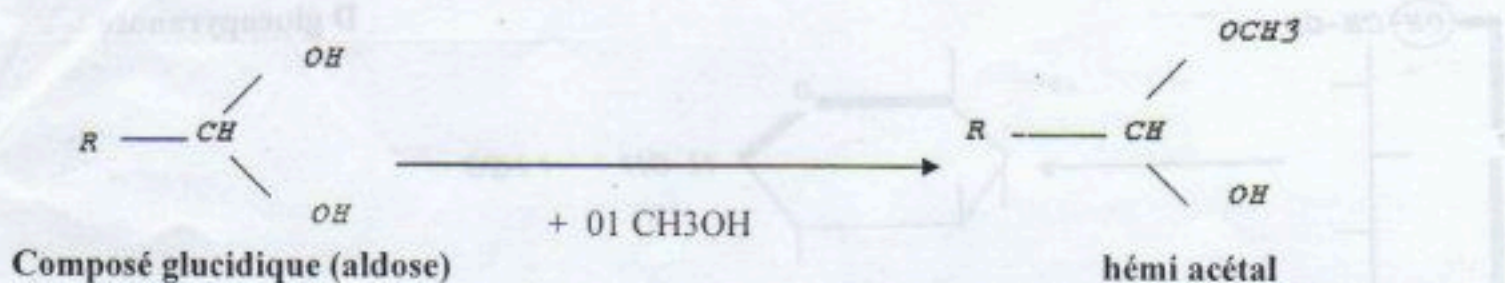
Exp :



Conséquences de la cyclisation des oses :

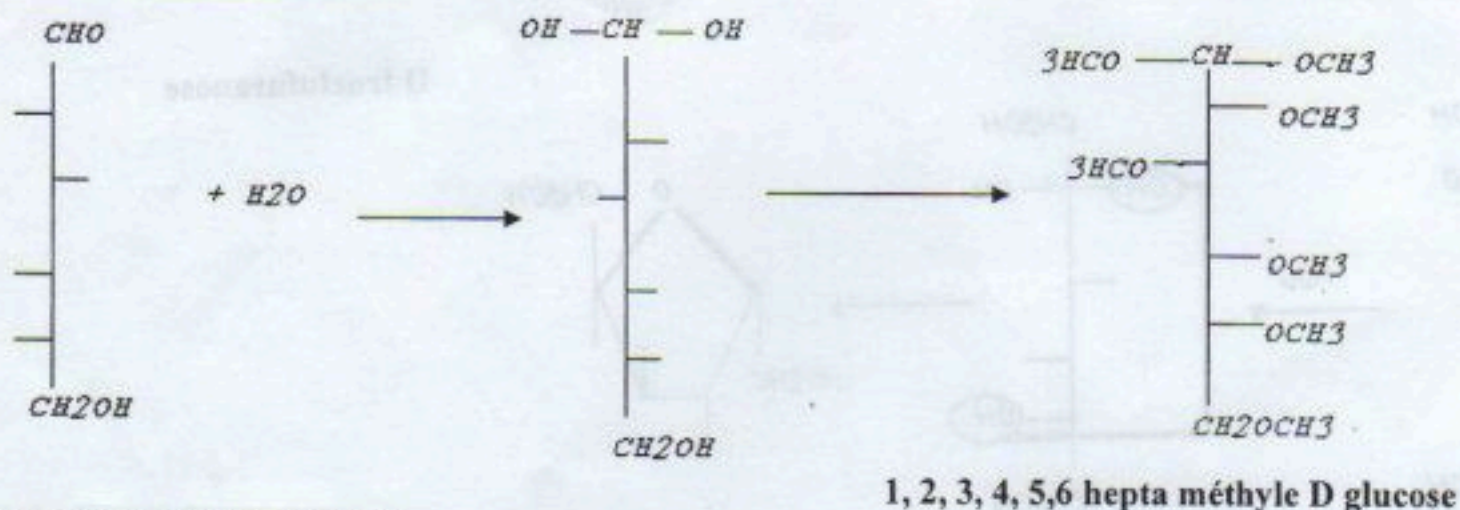
- L'anomère α (OH porté par le C\* en position trans par rapport au groupement CH<sub>2</sub>OH porté par le C5)
- L'anomère β (OH porté par le C\* en position cis par rapport au groupement CH<sub>2</sub>OH porté par le C5)

La forme α de l'ose à toujours le pouvoir rotatoire le plus élevé en solution pure.



La 2eme fonction OH du C\* n'a pas réagit, elle est impliquée dans une liaison.

**3 :** Après méthylation du D glucose, théoriquement, donne un composé héptaméthylé. On pratique la méthylation du D glucose naturel et pure donne un composé pentaméthylé, donc 02 OH non méthylés et sont engagés dans une liaison.



D glucose (selon FISCHER)

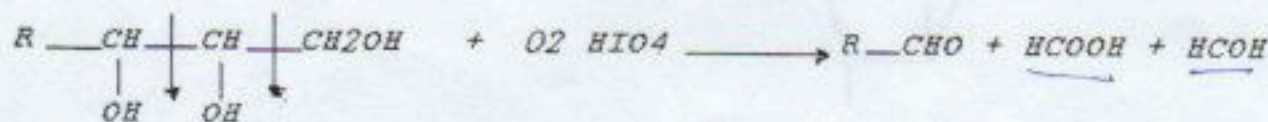
**Conclusion :**

Les oses naturels ne sont pas sous forme linéaire, mais sous forme cyclique, et l'un des OH de la fonction carbonyle (C\*) est engagé dans le pont osidique avec un OH d'un autre C de la même séquence (même ose)

**Remarque :**

L'action de l'acide périodique, et l'étude des produits obtenus, nous permettent de déterminer le 2eme C qui est engagé dans la liaison osidique.

L'acide périodique provoque la coupure entre 02 C porteurs de groupements OH libres, les produits :



Dans le milieu réactionnel : la fonction alcool Iaire (CH<sub>2</sub>OH)  $\longrightarrow$  HCHO aldéhyde formique  
 La fonction alcool IIaire (CHOH)  $\longrightarrow$  HCOOH acide formique

**Conclusion :**

- Les aldohexoses stables  $\longrightarrow$  pont oxydique entre le C1 et C5 cycle pyrane
- Les cétohexose  $\longrightarrow$  pont oxydique entre le C2 et C5 cycle furane

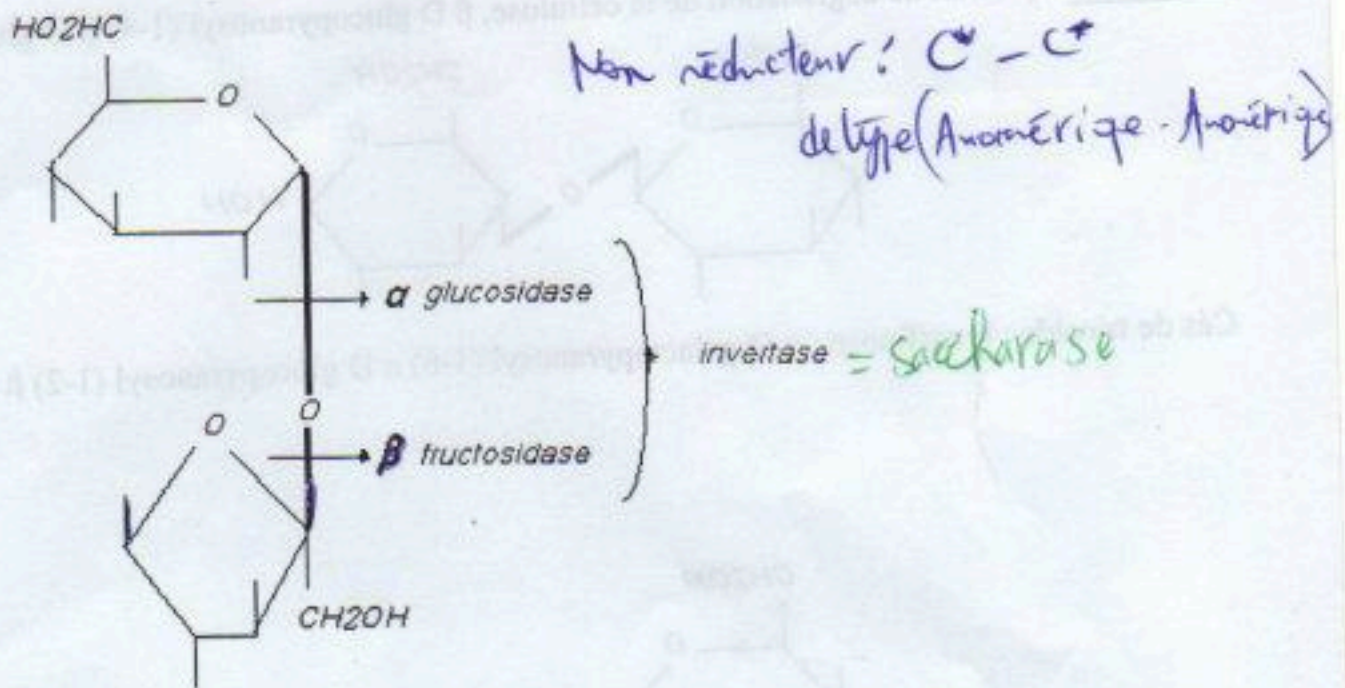
## Les oligosides :

Polymères d'oses dont le  $N^{\circ} \leq 10$ , les oses sont reliés par des **liaisons osidiques**, stables en milieu basique et instables en milieu acide ou en présence d'enzymes spécifiques

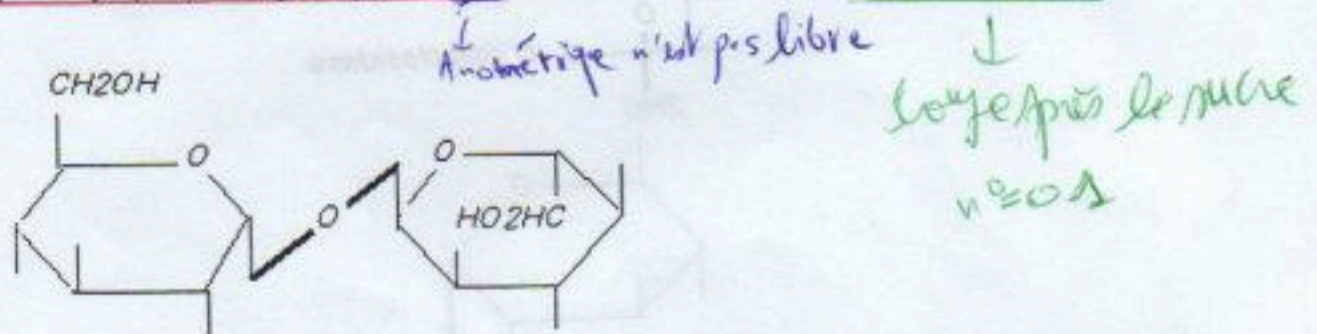
Les différents dioligosides naturels :

A/ les dioligosides non réducteurs :

Saccharose :  $\alpha$  D glucopyranosyl (1-2)  $\beta$  D fructofuranoside, sensible à l'action de l'invertase ou saccharase

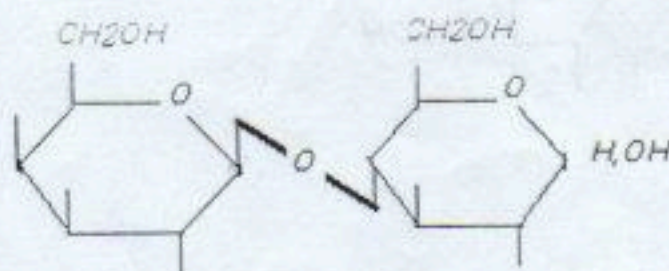


Tréhalose :  $\alpha$  D glucopyranosyl (1-1)  $\alpha$  D glucopyranoside, sensible à l'action de la  $\alpha$  glucosidase

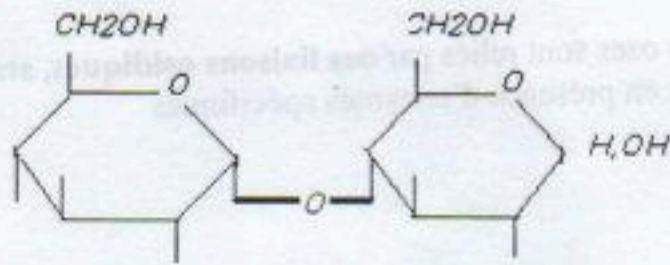


B / Les dioligosides réducteurs : un  $C^*$  libre

Lactose :  $\beta$  D galactopyranosyl (1-4)  $\alpha$  D glucopyranose. Sensible à l'action de la  $\beta$  galactosidase

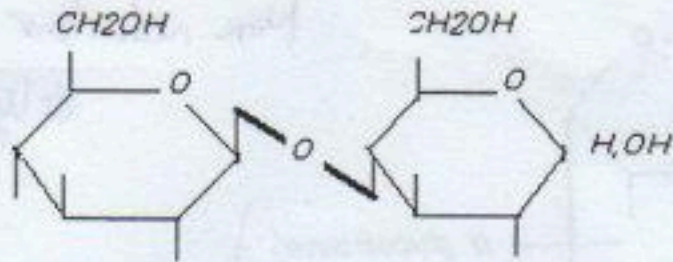


Le maltose :  $\alpha$  D glucopyranosyl (1-4)  $\alpha$  D glucopyranose, sensible à l'action de la  $\alpha$  glucosidase

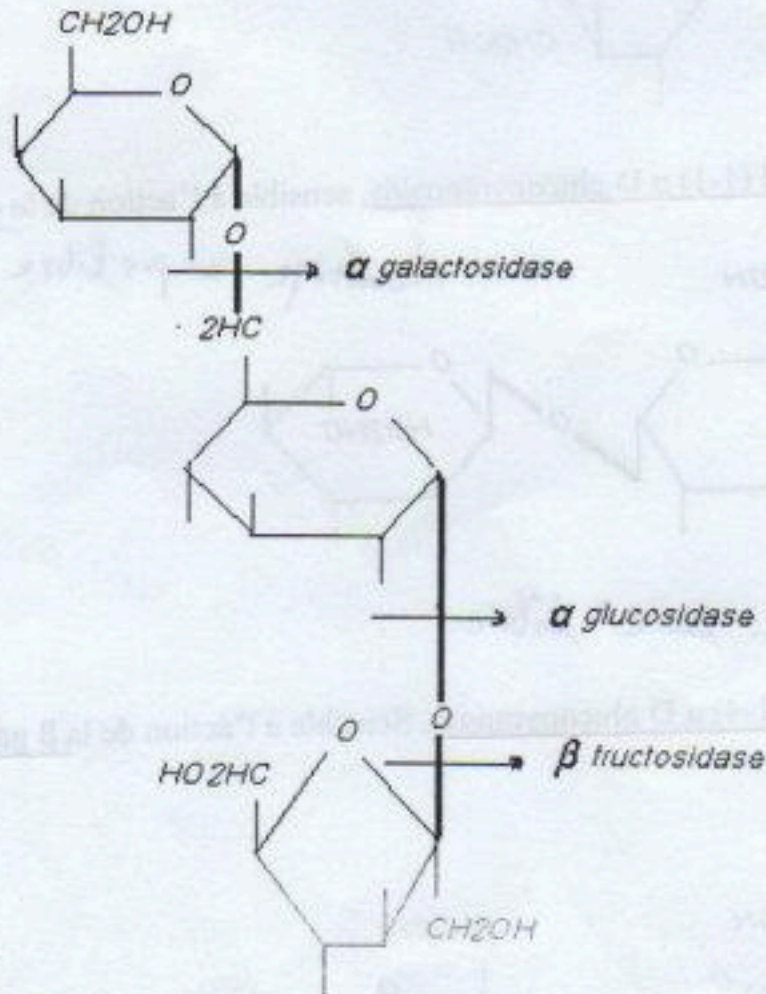


Cellobiose : produit de dégradation de la cellulose,  $\beta$  D glucopyranosyl (1-4)  $\beta$  D glucopyranose

$\beta$  glucosidase



Cas de trioside : le raffinose :  $\alpha$  D galactopyranosyl (1-6)  $\alpha$  D glucopyranosyl (1-2)  $\beta$  D fructofuranose



## Les polysides :

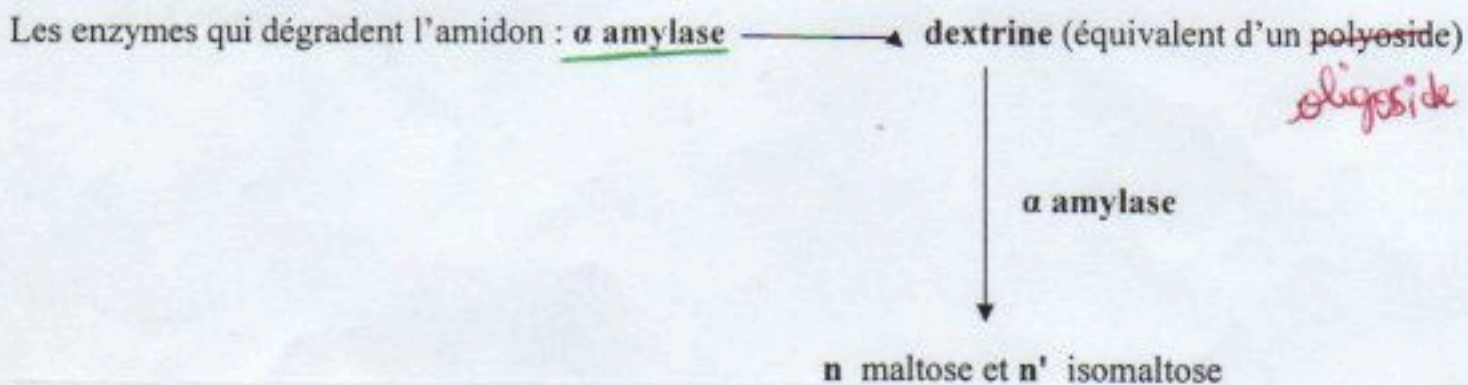
Chaînes d'oses de PM très important, les oses peuvent être homogènes ou hétérogènes.

### A / Les polysides homogènes :

**La cellulose** : c'est un polymère de **n glucose** liés par des liaisons  $\beta$  (1-4), dégradé par la cellulase en disaccharides : cellobiose (Végétaux)

**L'amidon** : polymère de **n glucoses** liés par des liaisons de type  $\alpha$  (1-4) et  $\alpha$  (1-6), dans cette structure on distingue :

- Une partie linéaire : **amylose**, **n  $\approx$  800 résidus glucoses** liés par des liaisons de type  $\alpha$  (1-4)
- Et une partie ramifiée appelé : **amylopectine**, se sont les ramifications, **n glucoses** liés par des liaisons de type  $\alpha$  (1-6) et  $\alpha$  (1-4). On note un branchement ou ramification tous les 20 - 25 résidus glucoses



Le maltose (02 glucoses liés par (1-4))  $\xrightarrow{\text{Maltase}}$  02 glucoses

L'isomaltose (02 glucoses liés par  $\alpha$  (1-6))  $\xrightarrow{\text{isomaltase}}$  02 glucoses

**Le glycogène** : c'est la forme de réserve du glucose chez les animaux, structure proche de celle de l'amidon, avec plus de ramifications, on note un branchement chaque 10 résidus glucoses sur la chaîne linéaire

**La chitine** : forme l'enveloppe de protection chez les arthropodes : **N acétyl D glucosamine** liés par une liaison  $\beta$  (1-4).

### B / Les polysides hétérogènes :

Le peptidoglycane : constitue la paroi des bactéries, formé d'unités alternées et répétitives : **N acétyl glucosamine** et **N acétyl muramique** liés par une liaison de type :  $\beta$  (1-4).

**Polysides de la matrice extra cellulaire** : Exp : les GAG, les protéoglycanes et les glycoprotéines

Les glycolipides de la membrane plasmique.