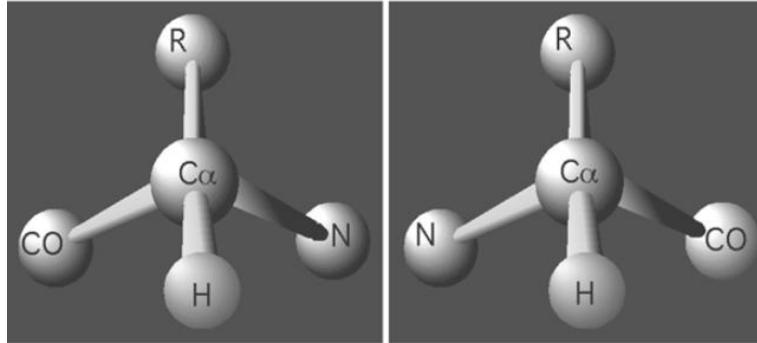




République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie.
Département des Sciences Agronomiques



Biochimie structurale :

Cours

Pr : MESSAÏ Ahmed.

Département des sciences agronomiques. Université Mohamed-Khider de Biskra.

Chapitre deuxième : les glucides

Introduction

Les glucides sont les composés biochimiques qui se forment les premiers dans les végétaux au cours de la photosynthèse. Ils constituent une partie importante de l'alimentation : sucre, miel, pain, riz, maïs, etc (Kruh, 1978). Ils représentent la principale partie de l'apport calorique chez l'homme et la plupart des animaux, ainsi que chez de nombreux microorganismes (Lehninger, 1985).

Les glucides sont des carbohydrates ou hydrates de carbone (anciennement appelés **sucres**) de formule générale $C_n(H_2O)_n$. Ils sont constitués de : sucres simples libres (**oses**), ou assemblés entre eux (**holosides**), ou encore associés à d'autres composés (**hétérosides**).

Les glucides ont des fonctions biologiques importantes :

- Ils représentent une source d'énergie, soit immédiatement utilisable (glucose), soit sous forme de réserves (amidon chez les végétaux et glycogène chez les animaux) (Weil, 2009) ;
- Des polymères insolubles de glucides servent d'éléments structuraux et de soutien aux parois cellulaires des bactéries et des végétaux ainsi qu'aux tissus conjonctifs et aux revêtements cellulaires des animaux ;
- Certains glucides servent de lubrifiants aux articulations squelettiques, au maintien d'une adhésion entre les cellules et confèrent des spécificités biologiques aux surfaces des cellules animales (Lehninger, 1985).

1. Structure des glucides

D'un point de vue chimique, les glucides peuvent être définis comme des polyhydroxyaldéhydes ou des polyhydroxycétones, ou des polymères susceptibles de libérer ces même composés par hydrolyse. On distinguera ainsi les **oses** ou sucres simples et les **osides** dont l'hydrolyse donne plusieurs oses (Weil, 2009 ; Weil, 1995). Les glucides sont également appelés des hydrates de carbone (la plupart des glucides ont des formules empiriques qui suggèrent que le carbone est *hydraté*) (Lehninger, 1985).

La plupart des glucides se conforment à la formule empirique $(CH_2O)_n$. Néanmoins, d'autres ne possèdent pas ce rapport et certains enfin contiennent de l'azote, du phosphore ou du soufre (Lehninger, 1985).

2. Classification des glucides

Plusieurs classifications ont été proposées. Nous adopterons une classification simplifiée, qui divise les glucides en **trois catégories**, selon la composition et le nombre de leurs unités : **Oses**, **Holosides** et **Hétérosides**.

2.1. Oses ou monosaccharides : sont des sucres simples non hydrolysables, formés d'une seule unité glucidique.

2.2. Holosides : sont des sucres hydrolysables qui résultent de l'association de plusieurs molécules d'oses liées entre elles par des liaisons covalentes appelées **liens osidiques**. Cette catégorie peut être divisée en deux classes :

- **Oligosides ou oligosaccharides** : formés de l'union d'un petit nombre d'oses, compris entre 2 et 10 unités. Les oligosides les plus abondants dans la nature sont les **diosides** formés de deux molécules d'oses.

- **Polyosides ou polysaccharides** : formés de longues chaînes qui atteignent des centaines ou des milliers d'unités d'oses liées en longues chaînes linéaires ou ramifiées (amidon, glycogène, cellulose, etc).

2.3. Hétérosides : sont des sucres qui résultent de la combinaison d'une ou plusieurs molécules d'oses avec un composé **non glucidique**, tel que : glycoprotéines, glycolipides, acides nucléiques.

3. Les oses ou monosaccharides

3.1. Définition

Le squelette des oses est une chaîne carbonée, non ramifiée, contenant des liaisons simples. Un des atomes de carbone est doublement lié à un atome d'oxygène pour former un **carbonyle** (C=O) ; **chacun des autres** atomes de carbone possède un **hydroxyle (OH)** (Lehninger, 1985). La fonction carbonyle des oses peut être :

- **Aldéhyde** : sa position est terminale (**C1** : le carbone n° 1 de la chaîne) ;
- **Cétone** : sa position est sub-terminale (**C2** : le carbone n° 2 de la chaîne).

La chaîne carbonée des oses est de longueur variant entre **3** et **7** atomes de carbones.

Les monosaccharides les plus simples sont les 2 trioses (à 3 atomes de carbone) : le glycéraldéhyde (aldose) et la dihydroxyacétone (cétose) (cf. Figure 1). L'ose le plus abondant dans la nature est un ose à 6 carbones : le D-glucose.



Figure 1 : (a) le glycéraldéhyde (aldose), (b) la dihydroxyacétone.

3.2. Classification

Dans les oses on distingue **deux familles** ; les aldoses et les cétooses. La classification des oses repose, d'une part, sur le nombre d'atomes de carbone de leurs molécules, et, d'autre part, sur la nature de la fonction réductrice (carbonyle) (Weil, 2009).

➤ **Classification suivant le nombre d'atomes de carbone :**

3 carbones : triose ;	<i>Glycéraldéhyde</i>	$C_3H_6O_3$	ose à 3 C	triose
4 carbones : tétraose ;	<i>Érythrose</i>	$C_4H_8O_4$	ose à 4 C	tétraose
5 carbones : pentose ;	<i>Ribose</i>	$C_5H_{10}O_5$	ose à 5 C	pentose
6 carbones : hexose ;				
7 carbones : heptose.	<i>Glucose</i>	$C_6H_{12}O_6$	ose à 6 C	hexose

Le Sedoheptulose est le seul heptose connu dans la nature (cétose).

➤ **Classification suivant la nature de la fonction réductrice :**

* L'ose portant une fonction aldéhyde est un **aldose** ;

* L'ose portant une fonction cétone est un **cétose**.

La combinaison des deux critères de classification nous donne :

Tableau 1 : classification des oses.

	C3 : Triose	C4 : Tétrose	C5 : Pentose	C6 : Hexose	C7 : Heptose
Aldose	Aldotriose	Aldotétrose	Aldopentose	Aldohexose	Aldoheptose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrose	Cétopentose	Cétohexose	Cétoheptose

Exemples :

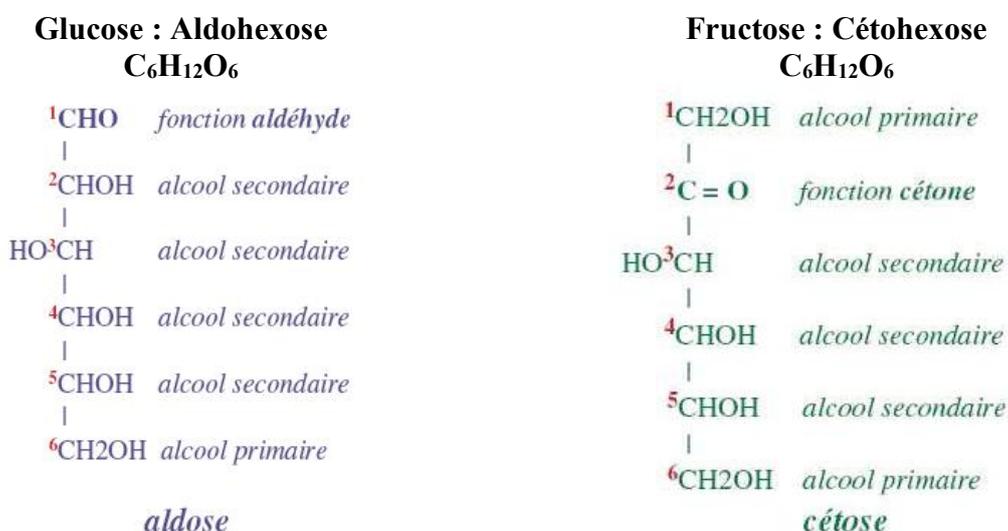


Figure 2 : structure d'un aldohexose et d'un cétohexose.

3.3. Structure et nomenclature

3.3.1. Structure linéaire (Fisher)

➤ **Isomérisme optique**

On désigne par **carbone asymétrique** tout atome de carbone (tétravalent) relié à quatre atomes ou groupement **différents** (Coutouly *et al.*, 2006). Il peut exister sous deux configurations différentes, qui sont l'une image de l'autre dans un miroir : tel que le carbone **2** du **glycéraldéhyde** (cf. Figure 3).

Ces deux configurations représentent un couple d'isomères optiques (ou d'**énantiomères**). Un carbone asymétrique est signalé par un astérisque : C*.

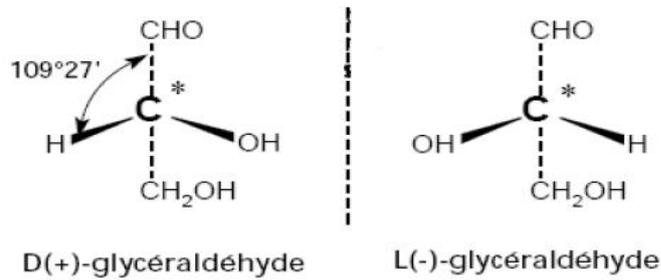


Figure 3 : carbone asymétrique du glycéraldéhyde.

➤ Convention de Fisher

Les règles de dénomination de **Fisher** sont simples : dans le glycéraldéhyde le carbone asymétrique est représenté avec deux valences horizontales et deux valences verticales. Les quatre composés liés à ce carbone par des valences simples sont disposés ainsi :

- **Les deux plus lourds** (CH₂OH et CH=O) sont placés **verticalement**. Le plus oxydé (ici l'aldéhyde CH=O) est placé en haut ;
- **Les deux plus légers** (H et OH) sont placés **horizontalement** :
- Si l'hydroxyle alcoolique secondaire (OH) porté par le C* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est à gauche, on parle d'**isomère L** ;
- Si l'hydroxyle alcoolique secondaire (OH) porté par le C* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est à droite, on parle d'**isomère D** (Coutouly *et al.*, 2006).

La structure spatiale des autres oses à nombre plus élevé d'atomes de carbone dérive de celle du glycéraldéhyde. C'est la configuration de l'hydroxyle alcoolique secondaire porté par le carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction réductrice qui détermine l'appartenance de l'ose à la série D ou L (toujours par analogie avec le D- ou L-Glycéraldéhyde) (Weil, 2009).

Selon Fisher la représentation devient :

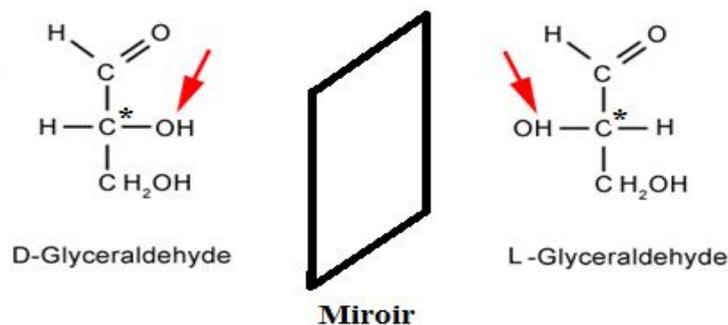


Figure 4 : projections des structures des configurations D et L glycéraldéhyde (représentation proposée par Fisher) (Weil, 2009).

➤ Pouvoir rotatoire

Tout carbone asymétrique recevant de la lumière polarisée déviara le plan de polarisation de cette lumière : vers **la gauche (L)** pour l'un des isomères (**effet-**), vers **la droite (D)** pour l'autre isomère (**effet+**). S'il n'y a qu'un seul carbone asymétrique par molécule (cas du glycéraldéhyde), la configuration **L** est (-), **D** est (+).

Mais s'il y a plusieurs carbones asymétriques, la situation se complique, et l'effet optique devient **indépendant** de la configuration D ou L : suivant la molécule concernée, on trouvera donc des isomères D(+), D(-), L(+), L(-).

Les dénominations D et L n'indiquent nullement le sens dans lequel la substance fait dévier la lumière polarisée. Si l'on veut préciser le sens du pouvoir rotatoire, on indique celui-ci par les signes (+) et (-). Exemples : D(+)-glycéraldéhyde, D(+)-glucose, D(-)-fructose, etc (Weil, 2009).

3.3.2. Filiation des oses (série D)

A partir d'un ose à nombre **n** de **carbones**, il est possible d'obtenir les oses à **n+1 Carbone** par synthèse de **Kiliani-Fisher**. Symétriquement, la dégradation de **Wohl** permet de passer de l'ose à **n C** à celui à **n-1 C**.

3.3.2.1. Les aldoses

Il est possible de rallonger la chaîne carbonée du glycéraldéhyde par la méthode de **Kiliani-Fisher** : en le traitant par l'**acide cyanhydrique (HCN)**.

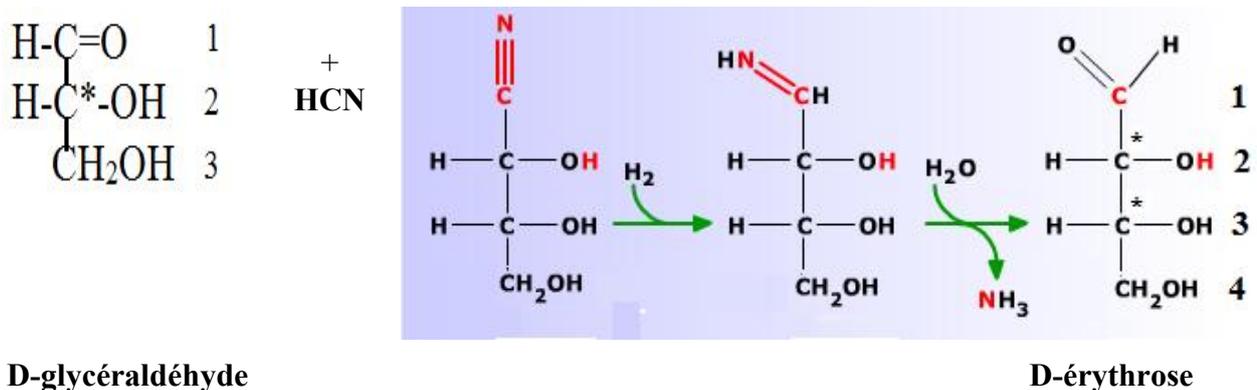


Figure 5 : traitement des aldoses par la méthode de Kiliani-Fisher.

A cause de l'élongation et puisque la numération de la chaîne se fait en partant de l'extrémité la plus oxydée, le carbone **1** du glycéraldéhyde devient **2** dans les tétraoses obtenus ; le C2 devient C3 et C3 devient C4, etc.

Notez l'apparition d'un **nouveau carbone asymétrique** : la fonction aldéhyde du carbone **1** du glycéraldéhyde devient alcool secondaire du C2 dans le tétraose, et les quatre substituents de ce carbone sont différents, donc C2 est asymétrique, d'où les deux isomères optiques (D et L) du tétraose.

Si l'on continue ce processus d'élongation, on double à chaque étape le nombre d'isomères optiques (cf. Figure 6).

3.3.2.2. Les cétooses

A longueur de chaîne égale, il y a deux fois moins d'isomères de cétooses que d'isomère d'aldoses, tout simplement parce que les cétooses ont un carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants (cf. Figure 7).

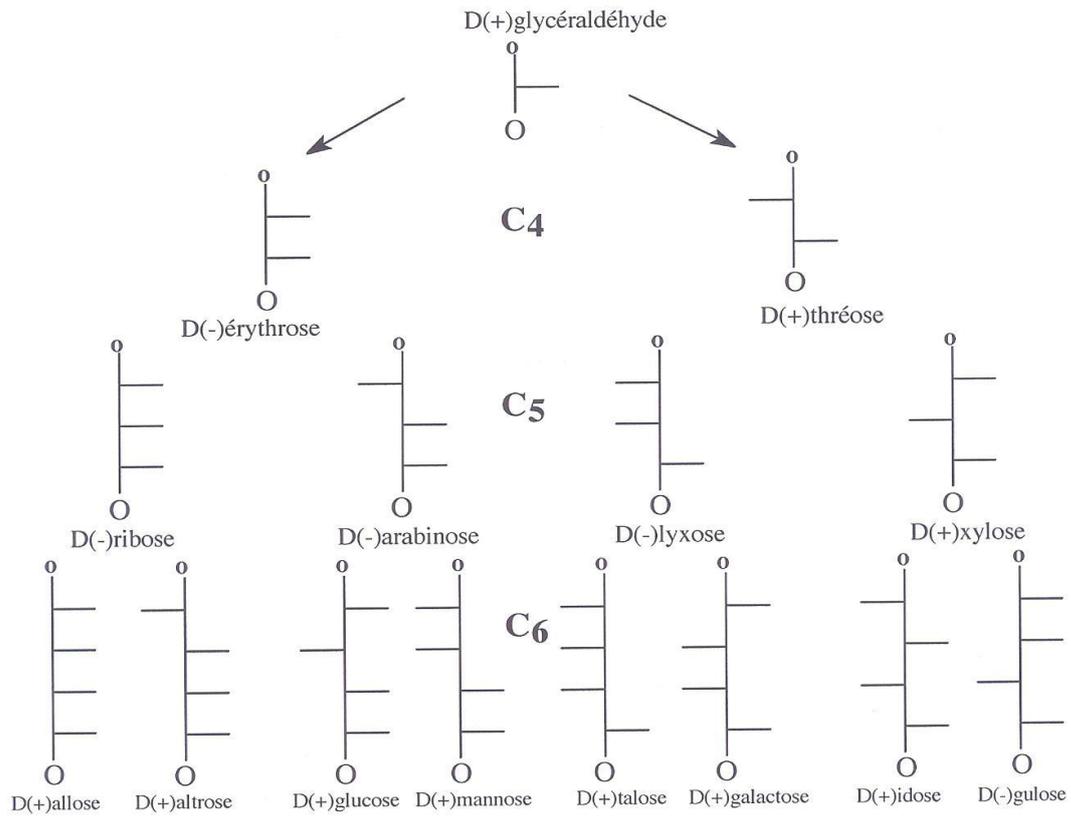


Figure 6 : Filiation des aldoses (série D).

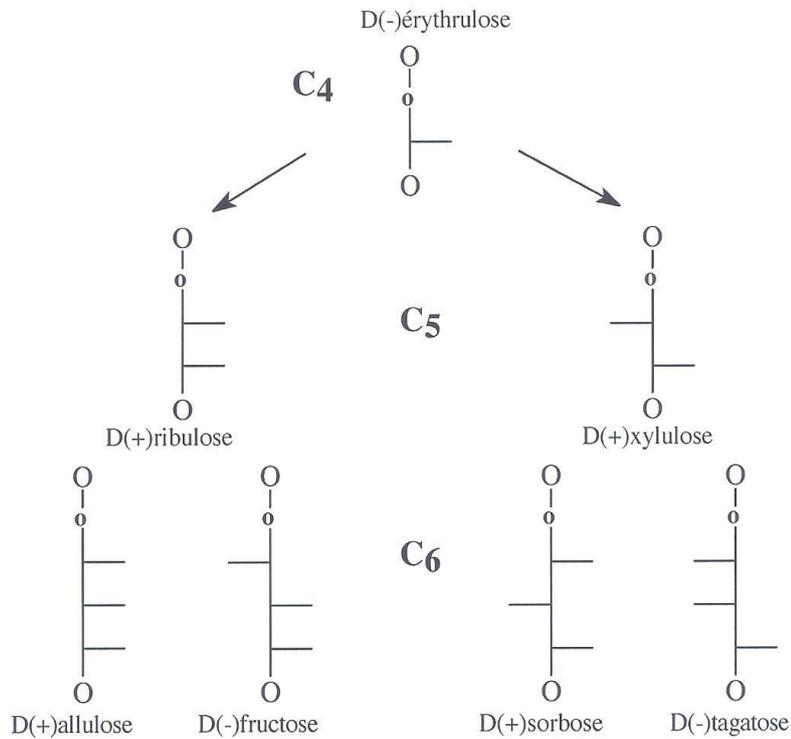
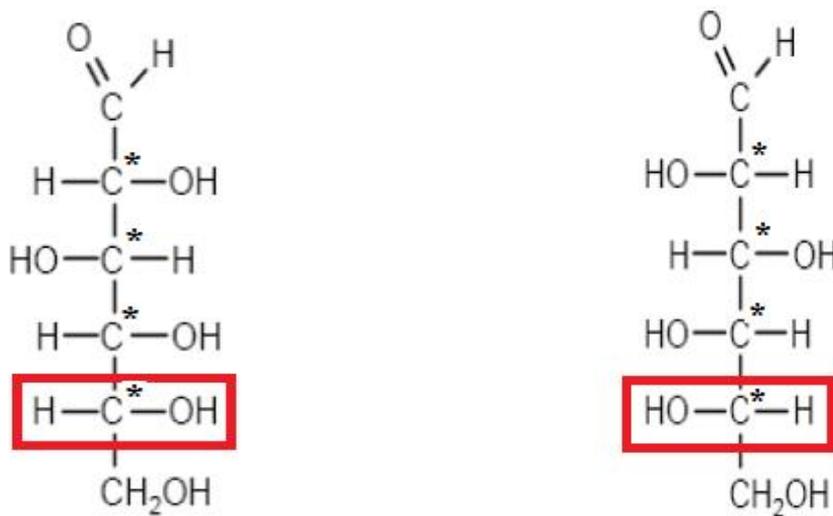


Figure 7 : Filiation des cétooses (série D).

Il faut noter que lorsqu'on passe de la série D à la série L (d'un énantiomère à l'autre), se sont **tout les carbones asymétriques de la molécule qui sont inversés**. Exemple : cas du glucose.



D-glucose

L-glucose

Figure 8 : conformation linéaire du D-glucose et L-glucose.

3.3.3. Structure cyclique et cyclisation des oses (Haworth)

La structure de tous les aldoses et les cétooses se présente sous la forme linéaire (représentation de Fisher), mais cette représentation n'est valable que pour les trioses et tétooses.

Les oses ayant **plus de 4 atomes de carbone** dans leur squelette se présentent habituellement en solution sous **forme cyclique**, dans laquelle la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est engagée dans une liaison covalente avec l'un des groupements hydroxyles libres du squelette (Lehninger, 1985).

➤ Représentation de Haworth

L'étude aux rayons X a conduit Haworth à proposer une représentation cyclique :

Soit une molécule de glucose, cette molécule présente des effets inductifs au niveau des différentes fonctions qu'elle porte : l'atome d'oxygène de la fonction réductrice (aldéhyde), étant plus électronégatif que l'atome de carbone qui le porte, attirera les électrons de la liaison C=O ; le carbone **1** sera donc déficient en électrons.

De leur côté, les atomes d'oxygène des fonctions alcools (OH) sont donneurs, par leur doublets libres. On assiste à une attaque nucléophile sur le carbone **1** du glucose, qui implique un repliement de la chaîne carbonée sur elle-même. Deux attaques uniquement sont possibles : à partir des hydroxyles (OH) portés par les carbones **4** ou le carbone **5**.

Deux types de cycles peuvent être formés :

- Le cycle **pyrane**, formé de **5 carbones** et **1 oxygène** ;
- Le cycle **furane**, formé de **4 carbones** et **1 oxygène**.

Selon Haworth :

- Les substituants (-H et -OH) qui se trouvent à droite dans les projections linéaires de Fisher sont dirigés vers le bas, ceux orientés vers la gauche sont dirigés vers le haut (Coutouly *et al.*, 2006).

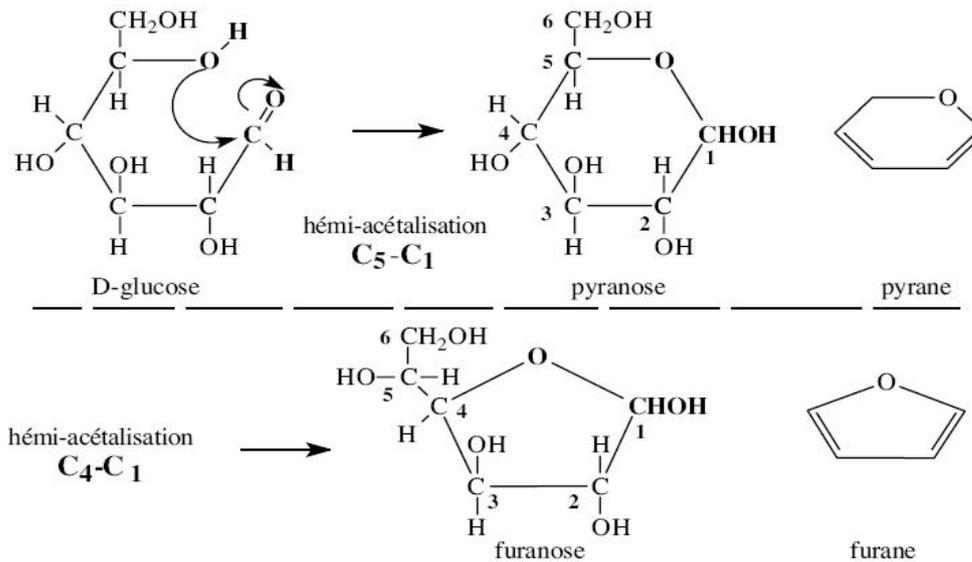


Figure 9 : formation des cycles pyrane et furane d'un aldose.

Dans le cas des cétooses, suite aux mêmes causes et selon les mêmes effets, un cétoose se cyclisera également sous les deux conformations pyrane (le pont oxydique entre C2 et C6), et furane (pont oxydique entre C2 et C5).

Exemple du D-fructose



Figure 10 : cycles pyrane et furane d'un cétoose.

NB : Un ose peut passer d'une conformation cyclisée à une autre, à condition que le cycle s'ouvre (donc passer par la forme linéaire) avant de se recycler. Ce phénomène est appelé : **transformation de l'ose.**

➤ Anomérie

Au départ de la cyclisation, lors de l'attaque nucléophile qui va conduire à la formation de l'hémiacétal interne, l'atome d'oxygène du carbonyle (aldéhyde ou cétone) devient l'hydroxyle (**OH**) de l'hémiacétal formé. Cet hydroxyle se trouvera soit :

- au dessous du plan du cycle : position appelée **Alpha α** ;
- au dessus du plan du cycle : position appelée **Bêta β** .

Là encore, le changement de configuration est possible, à condition de passer par l'ouverture du cycle. Ce phénomène particulier d'isomérisation est appelé **Anomérie**. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ s'appelle **Mutarotation**. La mutarotation est observée également dans les cycles furanes.

3.3.4. Conformation spatiale des oses

En réalité le cycle pyrane n'est pas plan. Il présente deux conformations possibles, en bateau ou en chaise :

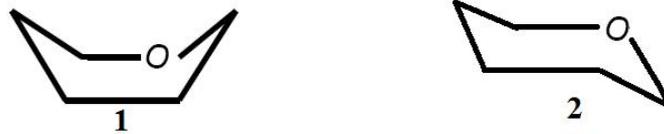


Figure 11 : forme bateau (1) et forme chaise (2) du cycle pyrane.

La forme chaise est moins tendue et, elle est donc thermodynamiquement la plus probable, car la forme bateau est moins stable. On admet actuellement que les oses adoptent cette configuration.

Exemple du cycle pyrane du D-glucose :

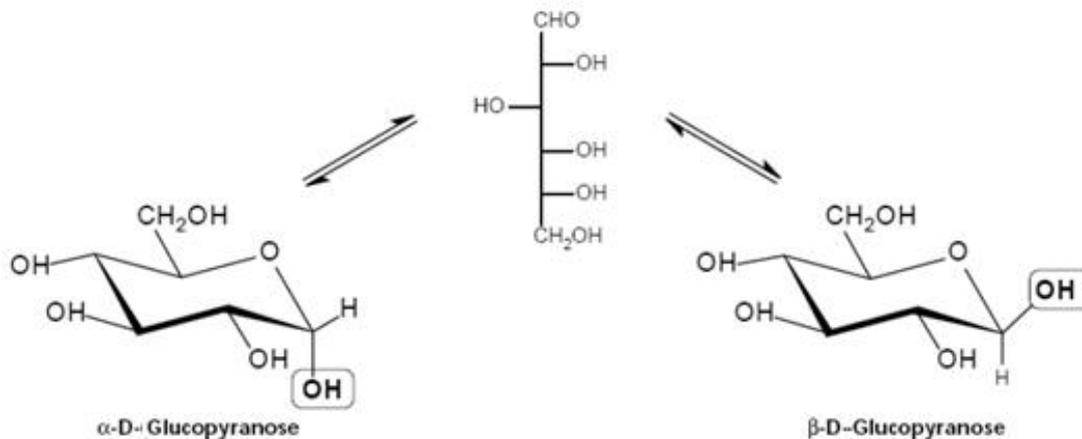


Figure 12 : cycle pyrane du D-glucose en forme de chaise.

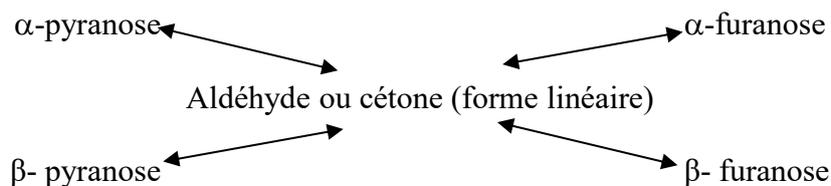
3.3.5. Transformation des oses

Selon Fisher et Tollens il n'est pas possible de changer la conformation d'un ose par des seuls moyens physiques. Ce changement ne peut se faire que par voie chimique ou enzymatique.

Ainsi on appelle **épipères** deux oses qui ne diffèrent que par les substituents d'un seul carbone asymétrique (Coutouly *et al.*, 2006).

- Exemples : glucose et mannose sont épimères en C2, glucose et galactose sont épimères en C4 (cf. Figure 6).

Par contre, les transformations **furanose** ← **pyranose** et les mutarotations sont spontanées.



Toutes ces transformations supposent l'ouverture et la fermeture du cycle.

3.3.6. Nomenclature

Des règles internationales régissent actuellement la nomenclature des oses. Généralement, le nom courant du glucide est utilisé en précisant :

- La nature de l'**anomérie** (α ou β) ;
- La **forme du cycle** (pyrane ou furane) ;
- L'**appartenance à la série D ou L** ;
- Le **pouvoir rotatoire** (Weil, 2009).

Ex : α -D(+)**glucopyranose**.

3.4. Propriétés des oses

3.4.1. Propriétés physiques

➤ Solubilité

Les oses sont des solides cristallins, extrêmement solubles dans l'eau mais insolubles dans les solvants polaires. Ce sont des substances de couleur blanche, de forme cristallisée et qui possèdent généralement une saveur sucrée (Lehninger, 1985).

➤ Propriétés optiques ou pouvoir rotatoire

Lorsqu'on envoie un faisceau lumineux sur un cristal particulier (**Polarisant**), il sort de ce cristal un rayon sur un seul plan. Cette lumière est dite **lumière polarisée**. Si cette lumière passe par un deuxième cristal identique au premier, mais faisant un angle de 90° avec lui (position perpendiculaire), il ne sort de ce dernier cristal aucune lumière (Kruh, 1978).

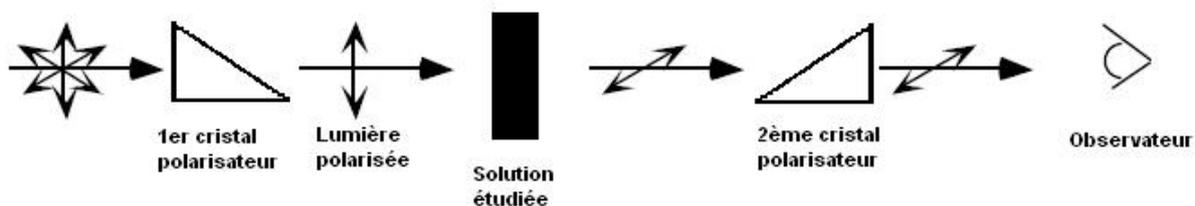


Figure 13 :

- Le premier cristal polarise la lumière dans un seul plan, le deuxième cristal perpendiculaire au premier, la fait disparaître.
- Si on interpose une solution active entre les deux cristaux, elle rétablit la lumière. On fait disparaître cette lumière de nouveau en tournant le deuxième cristal d'un angle α qui définit le pouvoir rotatoire de la solution (Kruh, 1978).

Si l'on interpose entre les deux cristaux une solution de glycéraldéhyde, on constate que la lumière apparaît à la sortie du deuxième cristal. Pour la faire disparaître, il faut tourner le deuxième cristal d'un certain angle α . On dit que le glycéraldéhyde possède un pouvoir rotatoire, car il a provoqué une rotation de la lumière polarisée. Les composés possédant un ou plusieurs carbones asymétriques sont actifs sur la lumière polarisée (Kruh, 1978).

On définit le pouvoir rotatoire spécifique par la relation de **Biot** :

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha * 100}{C * L}$$

$[\alpha]_D^{20^\circ}$: est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance en $^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$;

α : est l'angle de déviation du plan de la lumière polarisée en $^\circ$ **d'angle** ;

C : est la concentration de la solution étudiée en **% (g/100ml)** ;

L : est la longueur du trajet optique en **dm** (longueur du tube contenant la solution étudiée).

3.4.2. Propriétés chimiques

Les réactions chimiques des oses peuvent être rangées sous trois catégories :

- **Réactions de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) ;**
- **Réactions des fonctions alcools (OH) ;**
- **Réactions de la chaîne carbonée.**

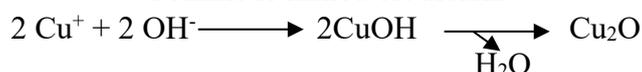
3.4.2.1. Réactions affectant de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) ;

➤ Réduction des métaux lourds

La fonction aldéhydique ou cétonique des oses est susceptible d'être **oxydée** ; aldoses et cétooses vont donc se comporter comme des réducteurs, et en particulier ils vont pouvoir réduire des sels métalliques en solution alcaline jusqu'au stade métal ou jusqu'à un degré d'oxydation moindre. L'un des réactifs les plus utilisés pour détecter la présence de sucres réducteurs est à la base d'un sel cuivrique (Cu^{+2}) (**Liquueur de Fehling**). Le principe de la réaction est le suivant :



Comme le milieu est alcalin

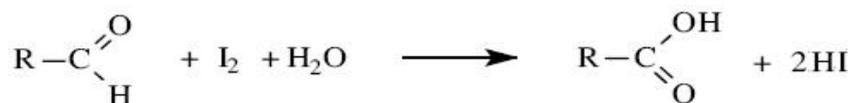


Le Cu_2O est moins soluble et donne un précipité rouge brique.

Cette réaction sera donnée par toutes les molécules d'aldoses et de cétooses qui ont un groupement aldéhydique ou cétonique, ou pseudo-aldéhydique ou pseudocétonique libre. Par contre les molécules dont le groupement pseudo-aldéhydique ou pseudocétonique est engagé dans une liaison osidique n'auront pas de pouvoir réducteur (sauf si on hydrolyse la liaison).

➤ Oxydation des oses

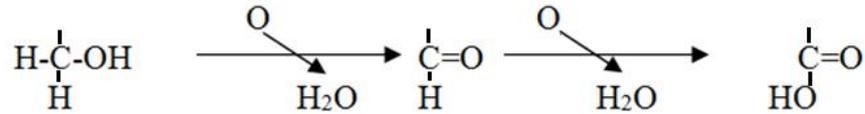
Les aldoses en milieu alcalin et à froid, sont oxydés en **acides adoniques** par fixation d'un oxygène.



Dans le cas du glucose, on obtient l'acide gluconique.

Dans les mêmes conditions les cétooses ne sont pas oxydés, ce qui constitue une réaction différentielle importante.

Un oxydant plus énergétique, l'acide nitrique, oxyde également l'alcool primaire :

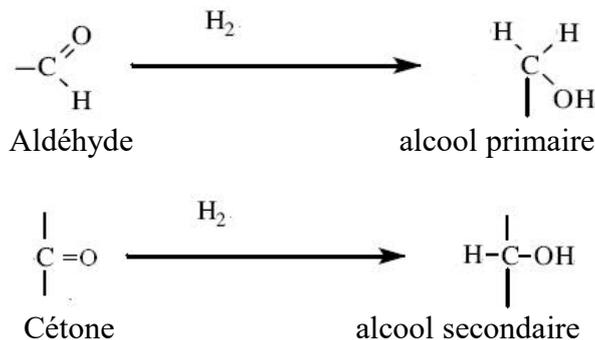


Ce qui donne des acides aldariques.

Dans le cas du D-Glucose, le produit est l'acide glucarique.

➤ **Réduction de la fonction carbonyle**

Le groupement carbonyle peut être réduit par l'hydrogène gazeux en présence d'amalgame de sodium :



On obtient ainsi un polyalcool :

- Glucose réduit donne le Sorbitol ;
- Galactose réduit donne le Dulcitol ;
- Mannose réduit donne le Manitol ;
- Fructose réduit donne Sorbitol et Manitol.

➤ **Réactions d'addition et de condensation**

- Action de l'acide cyanhydrique (HCN)

*Cas des aldoses (synthèse de Kiliani) :

Cette synthèse est utilisée pour rallonger la chaîne carbonée d'un carbone à chaque étape et obtenir ainsi un aldose de niveau supérieur (cf. Figures 6).

- Action de l'hydroxyamine (NH₂OH)

Elle est appelée également **dégradation de Wohl**. C'est la réaction inverse de la synthèse précédente :

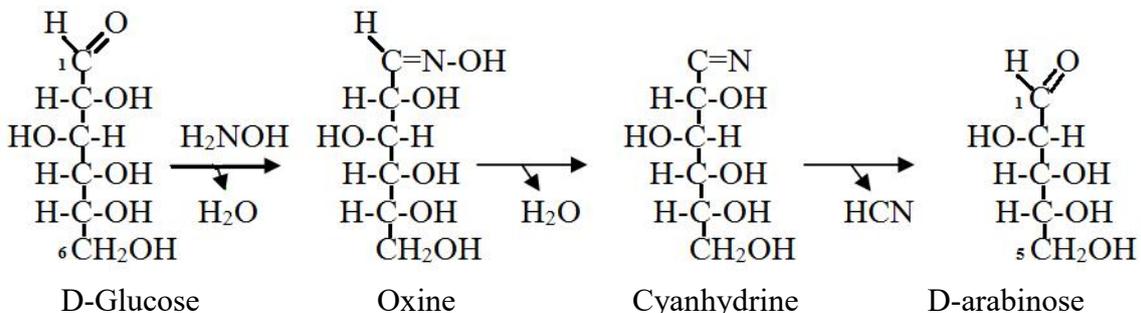


Figure 14 : action de l'hydroxylamine sur les oses.

- Action des phényl-hydrazines : H₂N-NH-

Dans un premier temps, une molécule de phenyl-hydrazone réagit à chaud avec une molécule d'aldose ou de cétose pour former une **hydrazone**. Puis en présence d'un excès de phenyl-hydrazines on obtient un **osazone**.

- Action des alcools

Les oses se combinent facilement aux alcools par leur hydroxyle semi-acétal pour former des osides :



La liaison ainsi créée s'appelle **liaison osidique**. Cette liaison peut se faire :

- avec un alcool quelconque, on obtient alors un **hétéroside**.
- avec la fonction alcool primaire ou secondaire d'un autre ose, pour former un **holoside**.

Du fait de la combinaison, la fonction carbonyle de l'ose perd ses propriétés caractéristiques (pouvoir réducteur, condensation avec le phényl-hydrazone). Elle les récupère après hydrolyse réalisée facilement par les acides ou les enzymes spécifiques.

- Action de l'acide phosphorique

Les oses se combinent avec l'acide phosphorique pour donner l'équivalent d'un **Ester**.

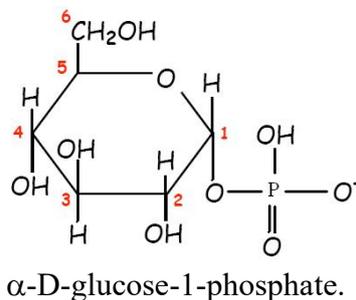
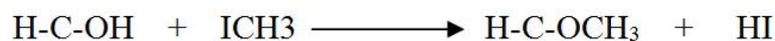


Figure 15 : action de l'acide phosphorique sur les oses.

3.4.2.2. Réactions affectant des fonctions alcools (OH)

➤ **Formation d'Ether-oxyde (Ethers)**

Si l'on chauffe du glucose en présence d'iodure de méthyle, on fait apparaître des formations Ether-oxyde méthyliques selon la réaction :



On obtient un résultat analogue par action du sulfate diméthylique en milieu légèrement alcalin. Ces liaisons sont beaucoup plus résistantes à l'hydrolyse que la liaison osidique.

La méthylation de tout les groupements hydroxyle libres d'un glucide est appelée **perméthylation** ou méthylation exhaustive. C'est une méthode d'analyse structurale qui permet d'établir la nature du cycle (pyranose ou furanose).

Les OH qui étaient engagés dans des ponts oxydiques (cyclisation des oses) ou des liaisons osidiques ne seront pas méthylés.

Par exemple :

Le glucose donne par perméthylation un dérivé **pentaméthylé** : le 1,2,3,4 et 6 penta-méthyl-glucose. L'hydrolyse rompt le lien hétérosidique en C1, il reste un dérivé tétraméthylé : le 2,3,4 et 6 tétra-méthyl-glucose.

Le pont oxydique est en position **1-5**

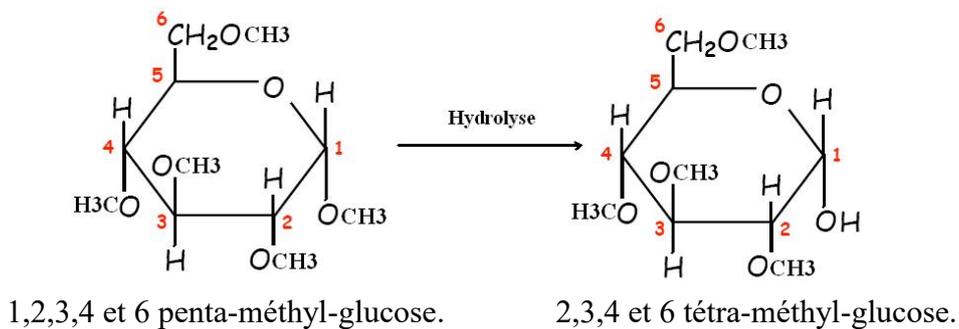
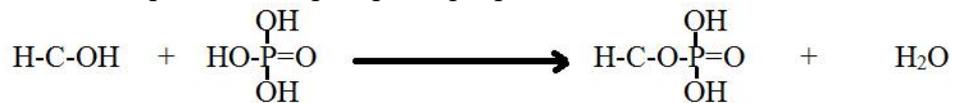


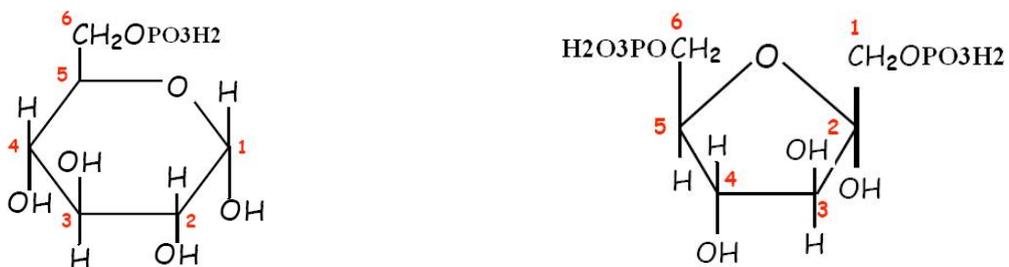
Figure 16 : Perméthylation / hydrolyse du glucose.

➤ **Formation d'Ester**

Les oses peuvent réagir par leurs fonctions alcools avec les acides minéraux ou organiques pour donner des Esters. Il existe des Esters naturels, en particulier les esters de l'acide orthophosphorique qui présentent une importance capitale dans le métabolisme des glucides. La réaction d'estérification pour l'acide phosphorique peut être schématisée comme suit :



Exemples : esters phosphoriques d'oses :



Acide α -D-glucopyranose-6-phosphorique

Acide α -D-fructofuranose-1,6-diphosphorique

Figure 17 : Formation d'Esters à partir des oses.

3.4.2.3. Réactions de la chaîne carbonée

➤ Action des bases

Les bases diluées donnent des isomérisations particulières touchant les carbones 1 et 2. A partir d'un aldose on obtient l'ose épimère et le cétose correspondant.

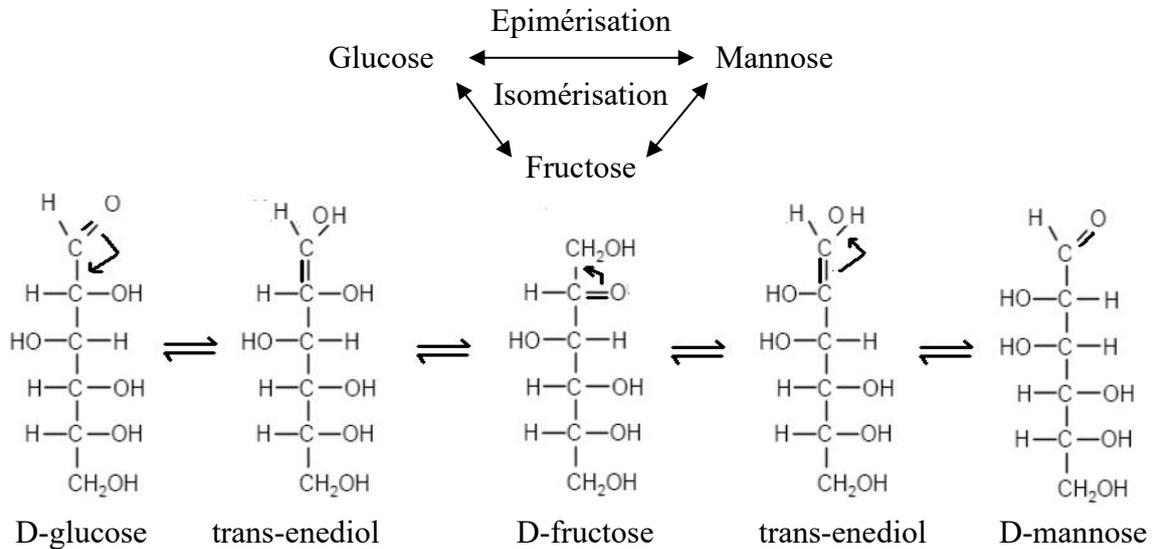


Figure 18 : action des bases sur les oses.

Cette isomérisation est possible par voie enzymatique. Les **épiméras** sont responsables du passage d'un aldose à l'aldose épimère, et les **isoméras** sont responsables du passage de l'aldose au cétose.

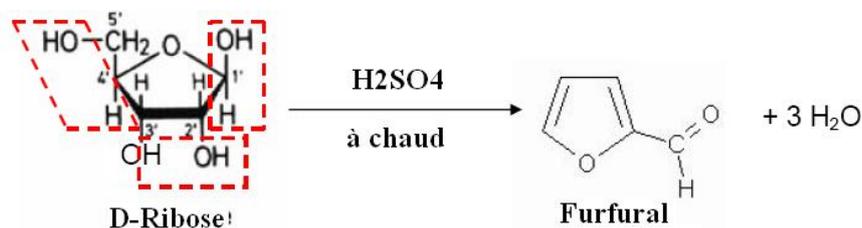
Les bases concentrées dégradent complètement les oses.

➤ Action des acides

Les acides dilués n'ont aucune action sur les oses, sauf l'hydrolyse de la liaison osidique lors de sa présence (rupture du lien osidique).

Les acides concentrés à chaud, déshydratent complètement la molécule d'ose (plusieurs molécules d'eau partent à partir des groupements hydroxyles) et on obtient des dérivés hétérocycliques.

Dans le cas des **pentoses**, on obtient des **furfurales** :



Dans le cas des hexoses, on obtient des hydroxy-méthyl furfurale.



Figure 19 : action des acides sur les oses.

Ces deux dérivés furfuraliques se condensent avec les phénols pour donner une coloration caractéristique. Avec α -naphthol ils donnent une coloration rouge violacé. Cette technique permet le dosage des sucres dans une préparation donnée.

3.5. Les dérivés d'oses

Un certain nombre de structures biochimiques ont des structures très voisines de celle des oses. Dans la cellule, ces composés sont soit libres ou font partie des molécules complexes. Les structures de ces dérivés sont les suivantes :

3.5.1. Les désoxyoses

Dans leur structure un atome d'hydrogène (H) remplace un groupement hydroxyle (OH). Le plus important est le 2-désoxy-D-ribose qui entre dans la composition de l'ADN.

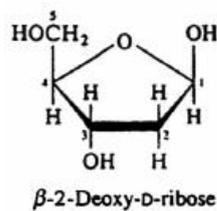


Figure 20 : structure du 2-désoxy-D-ribose.

Deux autres composés font partie de la structure de la paroi bactérienne :

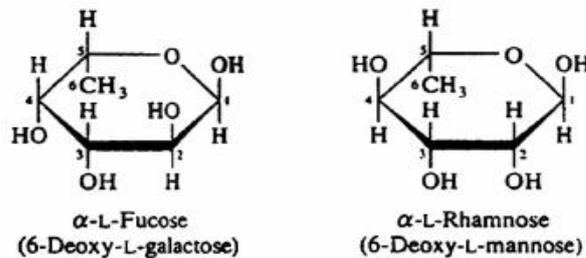


Figure 21 : structure du 6-désoxy-L-galactose et du 6-désoxy-L-mannose.

3.5.2. Les osamines

Ce sont des oses dans lesquels une fonction amine (NH₂) remplace un groupement hydroxyle (OH), généralement porté par le carbone 2. Deux osamines ont un intérêt biologique : la *Glucosamine* et la *Galactosamine*. Dans certains cas on peut avoir le groupement amine sous forme acétyle.

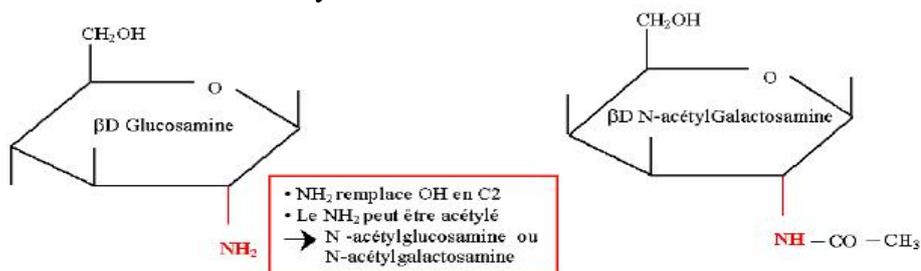


Figure 22 : structure d'un osamine.

Les osamines sont des constituants des glycolipides, des glycosaminoglycanes et des glycoprotéines. Exemple : l'acétyl glucosamine est présent dans la structure de la paroi bactérienne.

3.5.3. L'acide ascorbique ou Vitamine C

C'est un acide hexonique qui comporte une fonction **éne-diol** entre les carbones 2 et 3. Cette liaison est très instable ; elle s'oxyde facilement pour donner l'acide **déhydro-ascorbique**. C'est pourquoi il participe aux réactions d'oxydo-réduction intracellulaires.

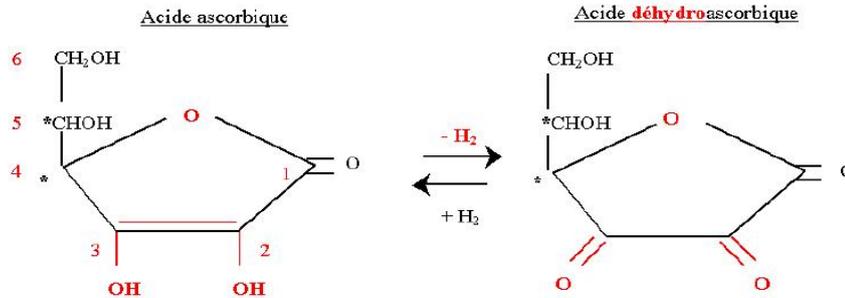


Figure 23 : structure de l'acide ascorbique.

Fonction éne-diol : 2OH portés par 2 C unis par une double liaison.

4. Les osides : saccharides

Un oside est un polymère formé par l'enchaînement de **n** oses, unis entre eux par des liaisons osidiques. Le **n** est très variable : compris entre **2** et **plusieurs milliers**.

Si l'oside n'est formé que d'oses d'un seul type, on parle d'**holoside**. Si plusieurs variétés d'oses sont impliquées, on parle d'**hétéroside**. Dans le cas où **n** est compris entre 2 et 10 l'oside est appelé **oligoside**, et lorsque **n** est supérieur à 10 l'oside est appelé **polyoside**. Selon sa structure il peut s'agir de **polyholoside** ou de **polyhétéroside**.

4.1. Les oligosides

Selon le nombre d'unités d'oses qui les forment, il s'agit de diosides, triosides, tétraosides,.....décaosides.

4.1.1. Les diholosides : disaccharides

➤ Maltose

C'est le produit intermédiaire de l'hydrolyse acide ou enzymatique des polyosides tels que l'amidon et le glycogène. Il est formé de l'union de deux molécules de D-glucose par une liaison α -1,4 glucosidique. C'est donc le : α -D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose.

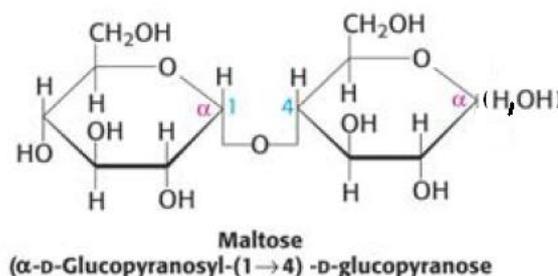


Figure 24 : structure du Maltose.

La fonction semi-acétalique qui reste libre, en solution existe sous les deux configurations α et β en équilibre, est responsable du pouvoir réducteur du maltose.

➤ **Lactose**

On le trouve dans le lait des mammifères. Il est formé par l'union d'une molécule de D-galactose et une molécule de D-glucose par une liaison β -1,4 galactosidique.

Le lactose est le : β -D-galactopyranosyl(1,4)D-glucopyranose.

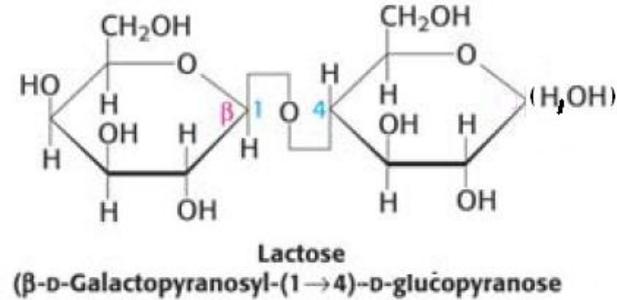


Figure 25 : structure du Lactose.

➤ **Saccharose**

C'est le plus répandu des diholosides non réducteurs. On le trouve dans de nombreuses plantes et il est particulièrement abondant dans la betterave et la canne à sucre. Il est formé par l'union d'une molécule de α -D-glucose et une molécule de β -D-fructose engagées toutes les deux par leurs fonctions semiacétaliques dans la liaison osidique, et par conséquent il ne possède pas de pouvoir réducteur. Le saccharose est le : α -D-glucopyranosyl(1,2) β -D-fructofuranose.

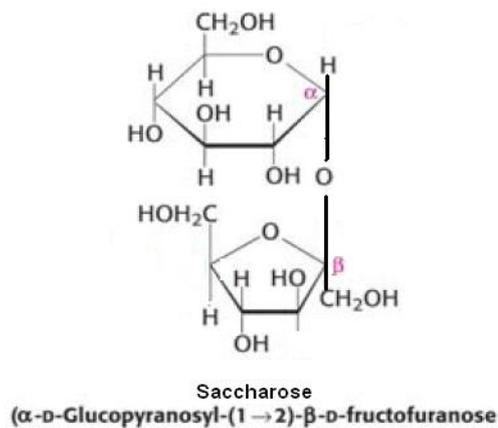


Figure 26 : structure du Saccharose.

4.1.2. Les triholosides : trisaccharides

Le plus répandu est le **raffinose**, présent dans de nombreuses plantes et en particulier la betterave où il accompagne le saccharose (on peut l'obtenir à partir des fractions éliminées lors du raffinage du sucre de betterave). Il est formé d'une molécule de α -D-galactose liées par son groupement réducteur à la fonction alcool primaire d'une molécule de α -D-glucose, laquelle est engagée par son groupement réducteur avec le groupement réducteur d'une molécule de β -D-fructose. Donc il est non réducteur.

Le raffinose est le : α -D-galactopyranosyl(1,6) α -D-glucopyranosyl(1,2) β -D-fructofuranose.

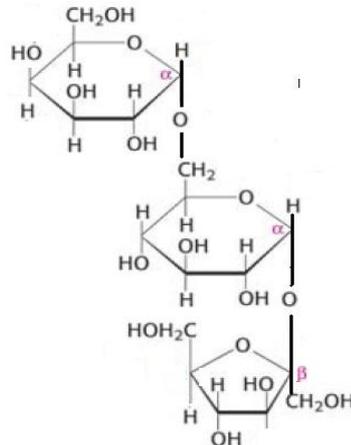


Figure 27 : structure du Raffinose.

4.1.3. Les polyholosides

Les polyholosides ou homopolysides sont formé par condensation d'un grand nombre de molécules identiques d'oses.

➤ L'amidon

C'est la forme de réserve glucidique chez les végétaux. On le trouve souvent sous forme de grains d'amidon dont la morphologie varie selon l'espèce végétale. Le plus souvent il est formé de deux constituants :

* L'amylose

C'est un polyholoside à chaine linéaire, formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -(1,4)glucosidiques. Il possède une masse moléculaire qui varie de 150.000 et 600.000. Ces chaines sont de longueur variable et peuvent s'associer par le jeu de liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles, et former ainsi des structures assez compactes.

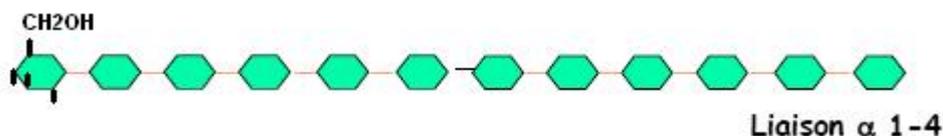


Figure 28 : structure de l'amylose.

* L'amylopectine (ou isoamylose)

C'est des polyholosides dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs millions. Leur chaine est formée d'une chaine principale identique à celle de l'amylose, sur laquelle viennent s'attacher par des liaisons α -(1,6)glucosidiques des chaines latérales (ramifications) ayant la même structure que la chaine principale et dont la longueur varie de 20 à 25 unités de glucose.

Il est à noter que certains amidons ne contiennent que l'amylopectine.



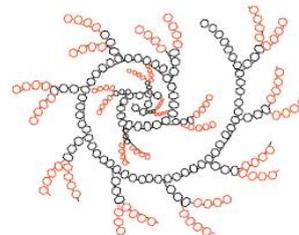
Figure 29 : structure de l'amylopectine.

➤ Le glycogène

C'est la forme de stockage du glucose chez les animaux (localisé essentiellement au niveau hépatique et musculaire) et dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs dizaines de millions. La structure du glycogène est la même que celle de l'amylopectine, cependant le glycogène est souvent plus ramifié et comporte donc davantage de liaisons α -(1,6)glucosidiques. La longueur moyenne des chaînes varie de 10 à 15 unités de glucose.



Amidon



Glycogène

Figure 30 : structure de l'amidon et du glycogène.

➤ La cellulose

C'est la substance principale responsable de la structure des parois cellulaires des végétaux. Elle n'est pas hydrolysable par les enzymes présents dans le tube digestif de l'homme de sorte qu'elle n'a pas l'importance alimentaire de l'amidon. Cependant les ruminants et divers insectes xylophages peuvent l'utiliser grâce aux microorganismes présents dans leurs tubes digestifs.

La cellulose est constituée par des liaisons β -(1,4) glucosidiques. Ces chaînes s'associent étroitement les unes aux autres par des liaisons hydrogène formant ainsi des structures fibreuses compactes et insolubles.

Le poids moléculaire minimum de la cellulose de différentes sources varie de 50.000 à 2.500.000 selon les espèces. Dans les parois des cellules végétales, les fibrilles de cellulose forment autour de la cellule un réseau serré de structures régulières et parallèles. Ces fibrilles sont cimentées par une substance fondamentale comportant trois autres polymères : l'hémicellulose, la pectine et l'extensine.

➤ Les dextrines

Ces polyholosides sont formés d'unités de glucose liées en α -(1,6). Sur cette chaîne principale sont greffées par des liaisons α -(1,4) des chaînes plus courtes. On trouve les dextrines comme formes de réserve de diverses bactéries et levures.

Suivant les espèces, les ramifications peuvent s'effectuer par différents types de liaisons : (1,2), (1,3) ou (1,4).

5. Les Hétérosides

Sont regroupés sous le terme d'hétérosides des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules, sont désignés très souvent sous le terme de **glycoconjugués**. On peut distinguer :

- Les **glycolipides** : polysides liés à des lipides ;
- Les **protéoglycannes** (PG) : polysides très longs (les glycosaminoglycannes) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%) ;
- Les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%) ;
- Les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides ;
- Les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète) (Bakri, 2016).