

Les glucides

Ils sont :

- Constitué de C, H, O.
- Universellement rependu dans la matière vivante :
 - ✓ 5 % du poids secs des animaux.
 - ✓ 70 % du poids secs des végétaux (amidon, cellulose).

Ils ont une fonction :

- **Réserve d'énergie :**
 - Amidon (végétaux).
 - Glycogène (animaux).

Stockage du glucose → source d'énergie.

- **Rôle structural :**
 - Cellulose (végétaux, bois, ...).
 - Peptidoglycane (paroi bactérienne).

1° Formule développée :

1.1. Formule moléculaire :

Les glucides ont pour $C_nH_{2n}O_n$.

1.2. Formule semi-développée :

L'analyse chimique du glucose montre que :

- Six carbones s'enchaînent linéairement, sans ramification.
- Il possède cinq groupements hydroxyle (OH).
- La sixième fonction aldéhyde (-COH).

1.3. Formule développée :

Quand une molécule a n carbones asymétriques avec aucun plan de symétrie, elle possède 2^n formes stéréoisomériques.

Le glucose à 4 carbones asymétriques, possède $2^4 = 16$ stéréo-isoméries.

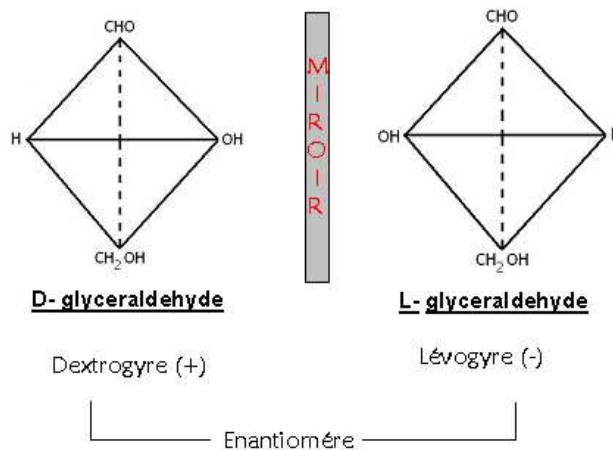
Le fructose à 3 carbones asymétriques, possède $2^3 = 8$ stéréo-isoméries.

Pour la série D le dernier OH est à droite. La série L est l'image dans un miroir de la série D.

- **Série D et série L :**

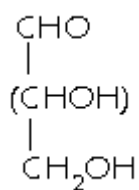
- Elle dépend de la configuration du OH en C₅ :
 - ✓ OH à droite → série D.
 - ✓ OH à gauche → série L.
- L'appartenance à la série D ou L n'implique pas un signe déterminé du pouvoir rotatoire.

- **Aldose le plus simple :**

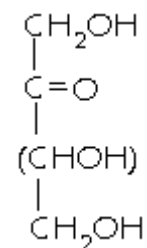


1.4. Filiation des oses de trois à six carbones :

ALDOSES



CETOSE



Lorsqu'on passe d'un ose (n Carbone) à son homologue supérieur (n+1 Carbone), on obtient 2 stéréoisomères.

La série L comprend les antipodes optiques de ses oses. Ils ont le même nom, les mêmes propriétés chimiques que leurs énantiomères. Seuls leur pouvoir rotatoire sont modifié (sont opposé).

2° Formule développée cyclique :

Beaucoup d'oses se comportent comme s'ils avaient un carbone asymétrique supplémentaire par rapport aux formules linéaires déjà décrites.

Exemple :

Le D-glucose possède 2 formes isomériques différents :

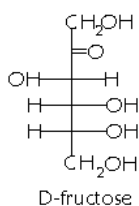
- α D glucose $[\alpha] = + 113^\circ$.
- β D glucose $[\alpha] = + 19^\circ$.

Chacun peu être isolé sous forme pure.

Lorsque l'isomère α ou β du D-glucose est mis en solution dans l'eau, le pouvoir rotatoire de chacun d'eux se modifie et évolue vers une valeur commune $+ 53^\circ$ (mutarotation).

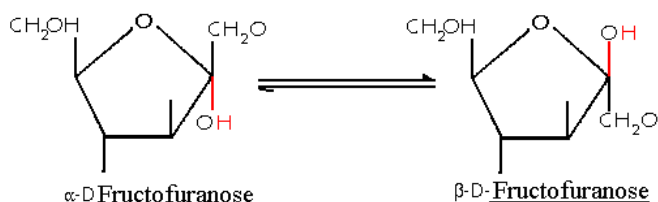
3° Exemple de céthose, structure du D-fructose :

- Formule linéaire :

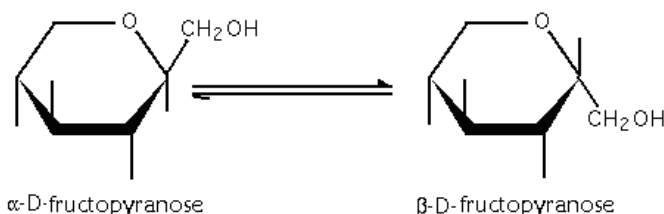


- Cyclisation :

- Formation d'un héli-acétal intramoléculeire entre la cétone et le OH en $\text{C}_5 \rightarrow 2$ anoméres β et α .



- Formation d'un héliacétal entre la céton et le OH en C_6 .



4° Propriété physico-chimique des oses :

4.1. Propriété réductrice :

Tous les oses en milieu alcalin à chaud sont réducteur.

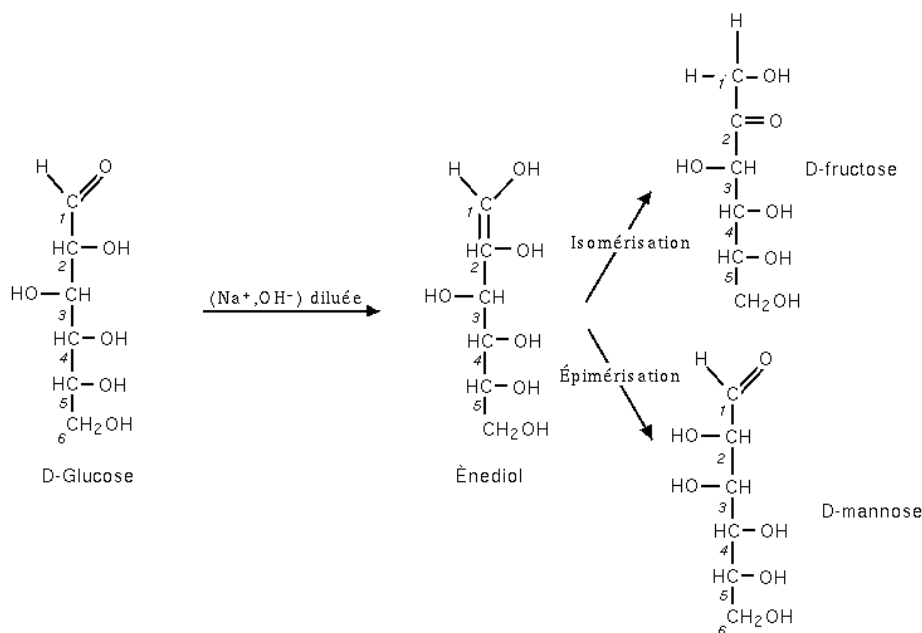
- Réaction complexe, non stoechiométrique.
- Propriété utilisés pour le dosage des oses.
- Réaction du nitrate d'Ag ammoniacale ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$).
- Réduction du iodomercurate ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \overline{\text{Hg}}$).

Parallèlement l'oses est oxydé :

aldéhyde (ox) \rightarrow acide à 1, 2 ou 3 Carbone + aldéhyde

Le degré d'oxydation dépend des conditions opératoires.

En milieu basique il y a isomérisation et épimérisation des oses.



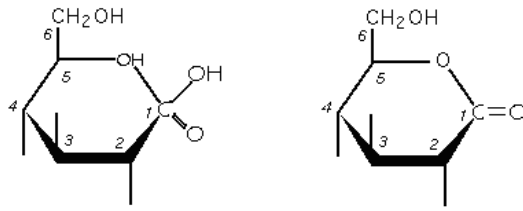
4.2. Oxydation portent sur une seule fonction :

4.2.1. Oxydation en acide aldonique :

On utilise des oxydents doux comme I_2 ou Br_2 .

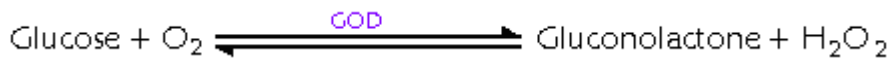
- Glucose \rightarrow acide gluconique.
- Mannose \rightarrow acide mannonique.
- Arabinose \rightarrow acide arabinonique.

- **Formation de lactone (ester interne) :**



Acide gluconique δ Gluconolactone

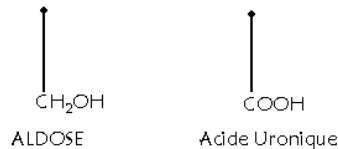
- **Oxydation par voie enzymatique :**



4.2.2. Oxydation en acide uronique :

Oxydation de la fonction alcool primaire :

- L'oxydation par HNO_3 ou KMnO_4 après avoir protégé la fonction aldéhyde ou cétone.
- Ou par voie enzymatique.



Rôle biologique de l'acide glucuronique :

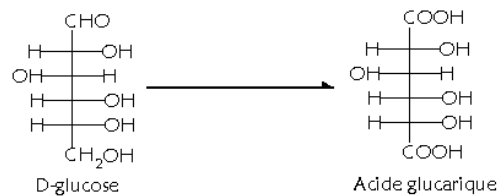
- Synthétisé dans le foie.
- Rôle de détoxification (glucuroconjugaison).

4.3. Oxydation sur plusieurs fonctions :

4.3.1. Oxydation en acide glycarique :

Par l'acide nitrique (HNO_3) à chaud :

- Oxydation de 2 fonctions terminales.
- Formation de diacides carboxyliques.

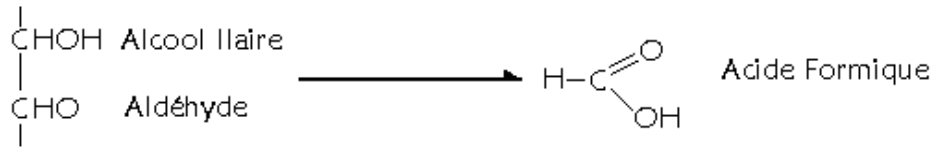


Pour les cétones → réaction plus complexe avec rupture de la chaîne carboné.

4.3.2. Oxydation par l'acide périodique :

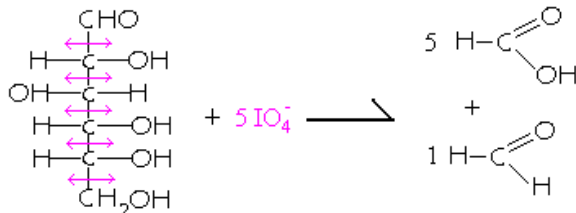
En milieu aqueux, à température ordinaire.

CH_2OH alcool primaire \rightarrow H-CHO Formaldéhyde



Rupture de la liaison entre deux carbones adjacents porteur de :

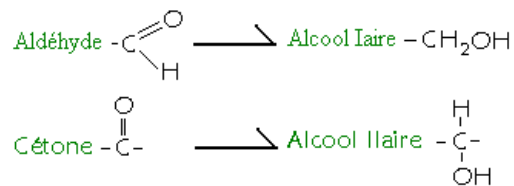
- Deux fonctions OH.
- OH et $\text{C}=\text{O}$
- Deux fonctions $\text{C}=\text{O}$



Utilisation de l'oxydation périodique pour l'analyse de la structure cyclique des oses.

4.4. Réduction :

- Par le bromohydrure de sodium.
- Par hydrogénation en présence d'un catalyseur métallique.



Oses \rightarrow Polyol à chaîne ouverte

Mannose \rightarrow mannitol

Glucose \rightarrow sorbitol

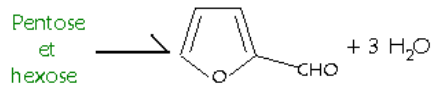
Ribose \rightarrow ribitol

Fructose \rightarrow sorbitol + mannitol

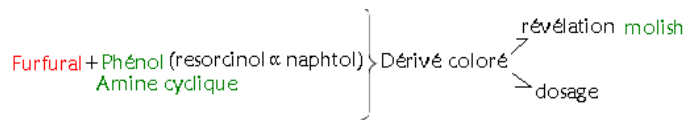
Glycéraldéhyde \rightarrow glycerol

4.5. Déshydratation, réaction furfuralique:

En présence d'acide fort et à chaud.



Propriété du furfural :

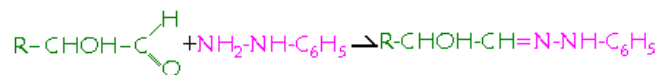


4.6. Osazones :

Réaction avec phényl hydrazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH, NH}_2$.

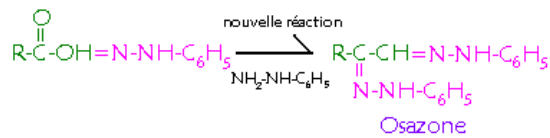
- **A froid :**

Aldéhyde + phényl hydrazine \rightarrow phényl hydrazone + H_2O

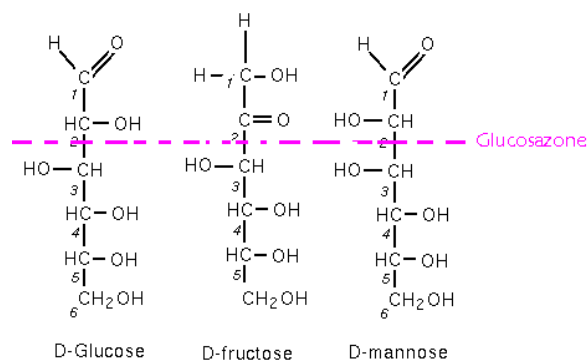


- **A chaud, en milieu acétique :**

Oxydation de la fonction OH en C_2 .

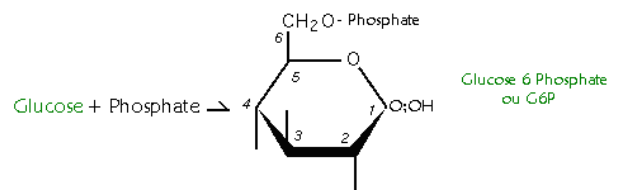


Les oses pour lesquelles R est identique fournissent la même osazone.



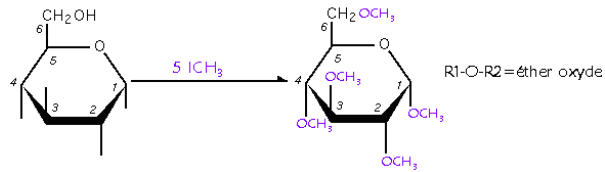
4.7. estérification des fonctions alcools :

Par acides Exemple de H_3PO_4 (acide phosphorique).



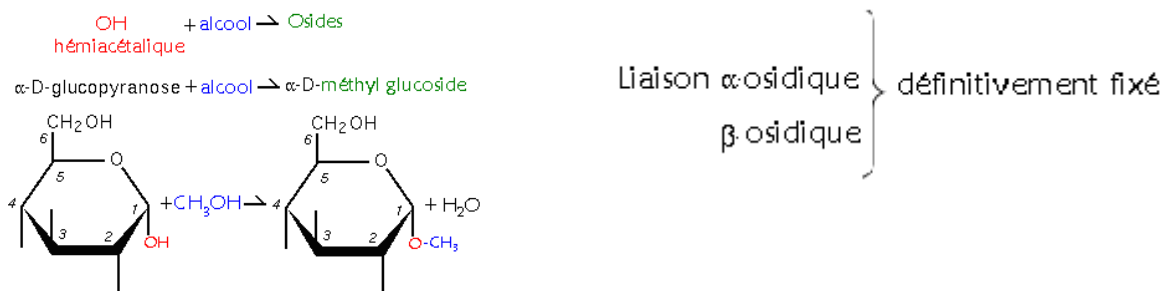
4.8. Méthylation des oses :

Par ICH_3 = iodure de méthyle.



En milieu acide, la liaison osidique est hydrolysé, tandis que les liaison éther oxyde ne le sont pas.

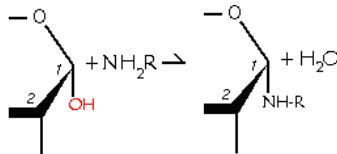
4.9. Formation d'oside :



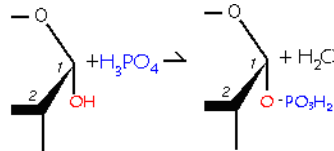
Si l'alcool qui se lie est le OH d'un autre ose, il y a formation d'un diholoside.

Liaison osidique :

- Stable en milieu alcalin.
- Hydrolysé en milieu acide et à chaud.
- **Condensation avec une amine : N-glucoside :**



- **Condensation H_3PO_4 :**



5° Méthodes de dosage des oses :

5.1. Méthodes physiques :

Polarimétrie (loi de Biot) applicable à des solutions concentrées ($>50\text{g.L}^{-1}$).

5.2. Méthodes chimiques :

5.2.1. Méthodes réductimétriques en milieu alcalin et à chaud :

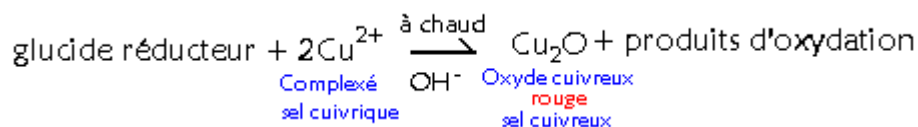
Ce sont des réactions non stoechiométriques : le mode opératoire (concentration des réactifs, conditions de chauffage) doit être observé scrupuleusement.

5.2.1.1. Réduction de sels de métaux lourds en milieu alcalin et à chaud :

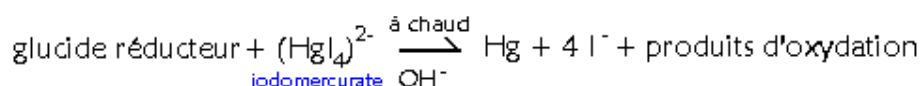
Détermination de la quantité de glucide réduisant la totalité d'une prise d'essai de la solution cuivrique : dosage du glucose urinaire par les méthodes de Fehling et de Causse-Bonnans.

Dosage du Cu₂O formé :

- Par réduction d'une solution de sulfate ferrique en sulfate ferreux dosé par manganimétrie : dosage du glucose urinaire, du lactose du lait, du sucre inverti par la méthode de Bertrand.
- Par réduction d'un réactif dans lequel le molybdène est complexé : dosage du glucose sérique par les méthodes de Folin et Wu et de Somogyi-Nelson.

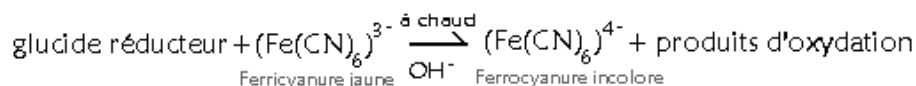


Dosage du mercure formé par iodométrie : dosage du glucose sérique par la méthode de Baudoin-Lewin.



Dosage du ferricyanure réduit par colorimétrie (autoanalyseur technicon), méthode de Hoffman.

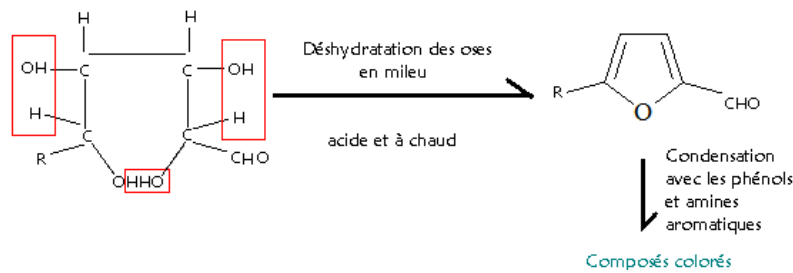
Dosage de l'excès de ferricyanure par iodométrie, détermination de la glycémie par la méthode de Hagedorn et Jensen.



5.2.1.2. Réduction de composés organiques :

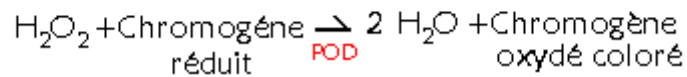
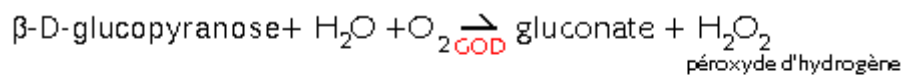
Réduction du 3,5-dinitrosalicylate en milieu alcalin → couleur rouge.

5.2.2. Méthodes furfuraliques en milieu acide et à chaud :



5.3. Méthodes enzymatiques :

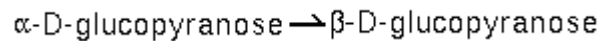
5.3.1. Méthode à la glucose oxydase/peroxydase :



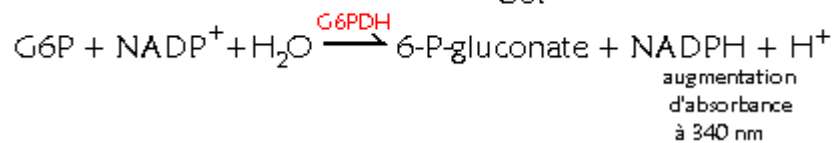
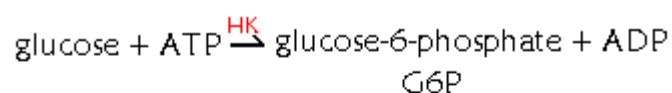
GOD : glucose oxydase

POD : peroxydase

Pour accéléré la réaction, on ajoute souvent une mutarotase :



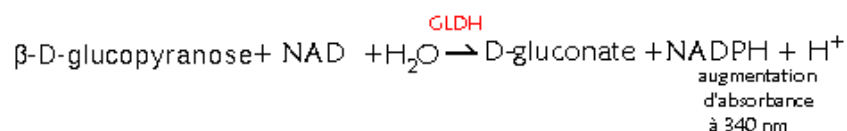
5.3.2. Méthode à l'hexokinase/G6PDH :



HK : hexokinase

G6PDH : glucose-6-phosphate déshydrogénase

5.3.3. Méthode à la glucose déshydrogénase :



GLDH : glucose déshydrogénase.

6° Principaux oses biologiques et dérivés :

6.1. Les principaux oses biologiques :

6.1.1. Trioses :

Glycéraldéhyde, dihydroxyacétone : intermédiaires importants dans le métabolisme glucidique sous formes phosphorylées.

6.1.2. Tétroses :

Intermédiaires sous formes phosphorylées du métabolisme glucidique.

6.1.3. Pentoses :

6.1.3.1. Aldopentoses :

- **D-ribose :**

- Présent sous forme de β -D-ribofurannose dans les nucléotides (coenzymes ou précurseurs de coenzymes, unités monomères des acides ribonucléiques).
- Présent sous forme α D ribofurannose dans la vitamine B₁₂.

- **D-arabinose :**

Ose « végétal » (fruits, gommés) ; libre ou combiné, sous forme furannique.

- **Xylose :**

Ose « végétal », ose du xylème du bois sous forme D xylopyrannose.

6.1.3.2. Cétopentoses :

Ribulose et xylulose : intermédiaires du métabolisme glucidique sous formes phosphorylées.

6.1.4. Hexoses :

6.1.4.1. Aldohexoses :

- **Glucose (D glucopyrannose) :**

Le plus répandu (animaux, végétaux, bactéries.) . A l'état libre, aliment énergétique de la plupart des cellules. A l'état combiné phosphorylé intermédiaire du métabolisme glucidique. Retrouvé comme élément dans de nombreux osides.

Dans des diholosides : lactose, saccharose, maltose ...

Dans des polyholosides : amidon, cellulose ...

- **Galacose :**

Abondant, combiné dans des osides : lactose mais aussi osides végétaux et bactériens, glycoprotéines, glycolipides ... (existe sous forme L galactose dans certains osides bactériens).

- **Mannose :**

(D pyrannose) végétaux, glycoprotéines.

6.1.4.2. Cétohexoses :

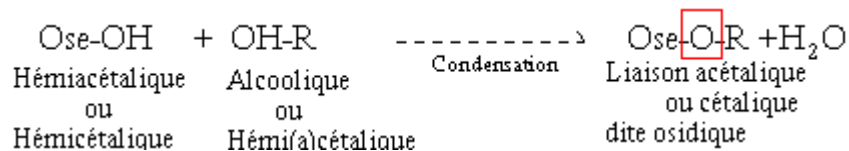
Fructose (lévulose) : Rencontré à l'état libre chez les végétaux (fruits, miel ... fort pouvoir sucrant), dans le sperm. Ose é métabolisme très rapide. Rencontré à l'état combiné phosphorylé : intermédiaire important du métabolisme glucidique. Retrouvé comme élément du saccharose et autres osides.

6.1.5. Heptoses :

Intermédiaires sous formes phosphorilées du métabolisme glucidiques.

6.2. Dérivés des oses :

6.2.1. Les osides :



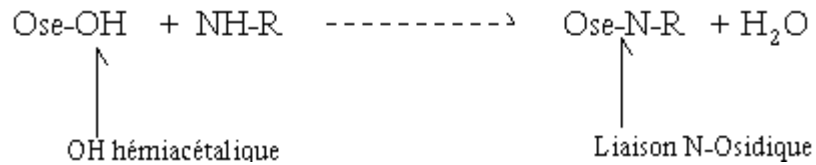
Liaison à stéréospécificité α ou β :

Si R-OH = autre ose, la liaison est dite aussi glycosidique : diholoside ...

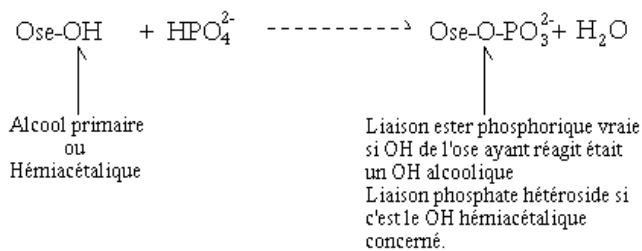
Si R-OH = non ose (partie dite aglycane) : O-hétéroside

Les tanins des vins sont des O-hétérosides ; certain O-hétérosides présentent des propriétés pharmacodynamiques.

La liaison osidique est hydrolysable en milieu acide à chaud. L'hydrolyse enzymatique apporte ses caractéristiques de spécificité : nature de l'ose, anomérie de la liaison.



6.2.2. Oses phosphorilés :

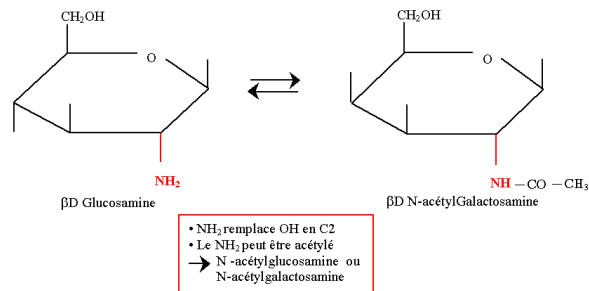


6.2.3. Les désoxy-oses :

Oses dans lesquels un hydroxyle alcoolique est remplacé par un hydrogène.

6.2.4. Les osamines :

Ose dans lesquels un groupement hydroxyle alcoolique est substitué par une fonction amine.



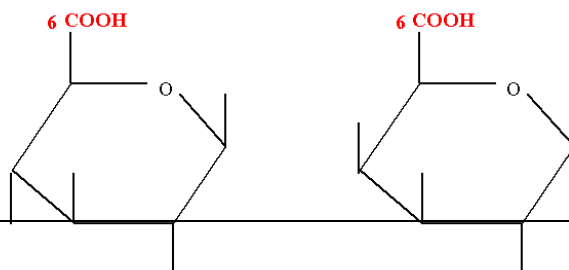
Les osamines sont présentes dans des oligosides, glycoprotéines, polysides bactériens.

6.2.5. Les acides uroniques :

Oses dont la fonction alcool primaire a été oxydée en acide carboxylique.

Acide βD Glucuronique

Acide αD Galacturonique



Ils sont combinés au niveau hépatique avec des alcools, des phénols dans les processus de détoxification par glucuroconjugaison. Ce sont des constituants de polyosides bactériens et végétaux.

6.2.6. Les polyalcools :

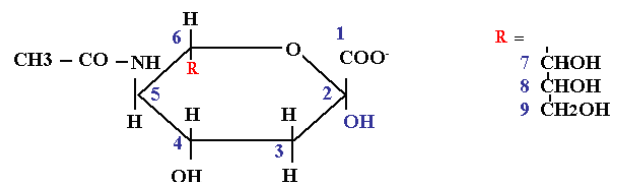
Produits de la réduction de la fonction « réductrice » d'un ose en alcool.

- Gycérol (dérivé du glyceraldéhyde) constituant des triglycérides et phospholipides.
- Sorbitol (dérivé du glucose), mannitol (dérivé du mannose).
- Inositol, constituant de certains phospholipides présents dans les fibres végétales.

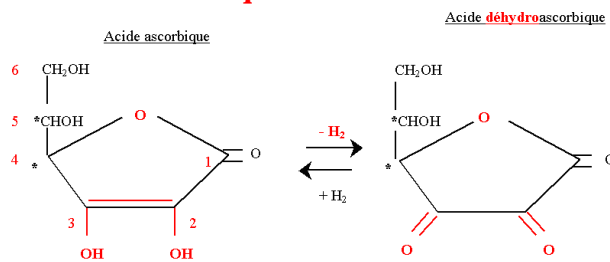
6.2.7. Les acides sialiques :

Dérivés (en générale acétalique) de l'acide neuraminique.

Constituants de glycoprotéines et de glycolipides.



6.2.8. L'acide ascorbique ou vitamine C :



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

7° Les osides :

7.1. Définition :

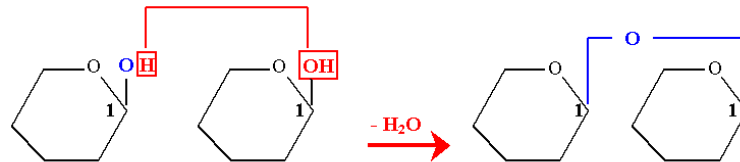
Les osides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses peuvent être identiques ou différents.

7.2. Mode de liaison des oses :

Deux oses sont unis entre eux par une liaison osidique (ou glycosidique) pour donner un diholoside. Selon le mode de liaison des 2 oses le diholoside est non réducteur ou réducteur.

7.2.1. Diholoside non réducteur, liaison oside-oside :

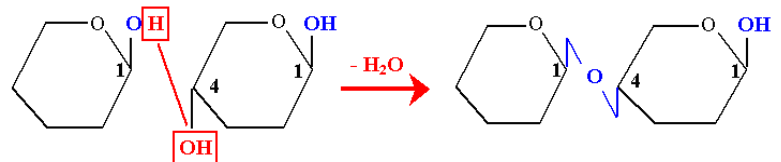
Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison oside-oside.



7.2.2. Diholoside réducteur, liaison oside-ose :

Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison oside-ose. Il reste donc dans le diholoside un -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.

L'association de 2 oses donne un diholoside, de 3 oses donne un triholoside, etc.

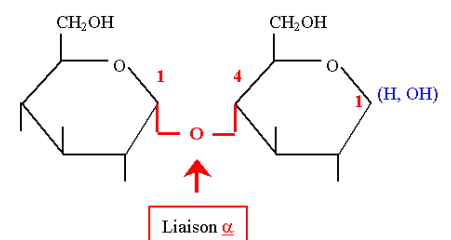


7.3. Les principaux diholosides :

7.3.1. La maltose :

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

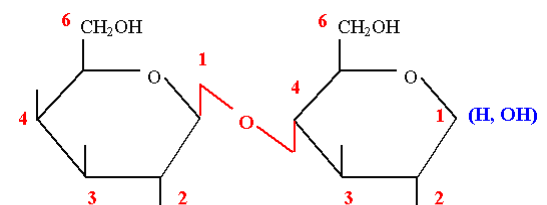
Maltose = α -D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



7.3.2. Le lactose :

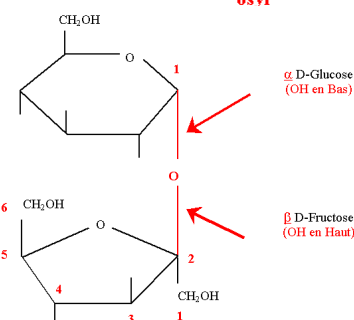
Il est présent dans le lait de tous les mammifères.

C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Gal et d'une molécule de Glc unies par une liaison β 1-4 osidique.



β -D-Galactopyranosido, (1-4) D-Glucopyranose

7.3.3. Le saccharose :



ud Delahaye

<http://www.arnobio2.com>

α -D-Glucopyranosyl (1-2) β -D-Fructofuranoside

C'est un diholoside non réducteur, très répandu dans les végétaux. C'est le sucre de table.

Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre. Par hydrolyse il donne naissance à un mélange lévogyre. Ceci s'explique car, dans le mélange, le pouvoir rotatoire lévogyre du fructose (- 92°) est supérieur au pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose (+ 52°). Cette propriété a valu au mélange le nom de sucre interverti.

Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une α -glucosidase ou une β -fructosidase.

7.4. Les polyosides :

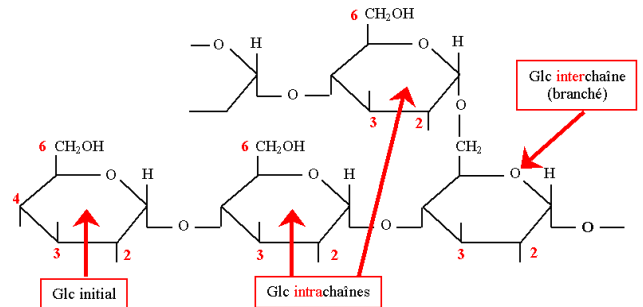
Les polyosides homogènes sont constitués d'un seul type d'ose. Ce sont soit des polyosides de réserve (amidon, glycogène) soit des polyosides de structure (cellulose).

Contrairement aux protéines et aux acides nucléiques, le poids moléculaire des polyosides n'est pas défini car leur programme de synthèse est déterminé par les enzymes.

7.4.1. L'amidon :

C'est le polyoside végétal le plus abondant (réserve glucidique), qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal. Il est synthétisé dans les grains d'amyloplastes des cellules végétales.

Son poids moléculaire est variable selon l'espèce végétale et peut atteindre plusieurs millions. Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en α 1-4 et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en α 1-6.



7.4.2. Le glycogène :

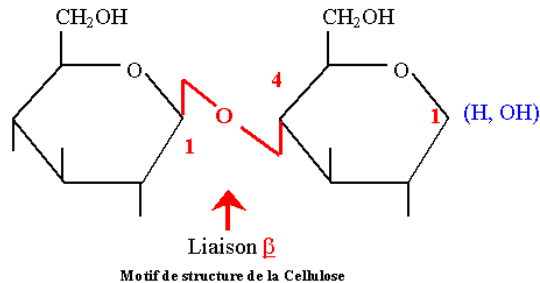
C'est la forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles. C'est un polyoside plus ramifié que l'amidon car ses branchements sont plus nombreux (liaisons α 1-6) et plus rapprochés.

7.4.3. La cellulose :

C'est un polyside linéaire qui représente 50 % du carbone végétal. Il est formé de l'union de 2 Glucoses unis en β 1-4 (cellobiose).

Il est hydrolysé par une β glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme.

β D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



7.5. Hydrolyse enzymatique des osides et polysides :

Cette hydrolyse est réalisée par des osidases qui sont spécifiques :

- De la nature de l'ose.
- De la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique.
- De la dimension des unités attaquées dans le polyside.

7.5.1. Hydrolyse des polysides lors de la digestion :

L'amidon représente la moitié des glucides apportés par l'alimentation chez l'homme. Sa digestion se fait dans le tube digestif grâce à différents enzymes spécifiques.

- **Les α -amylases** (α 1-4 glucosidases) :

Elles agissent en n'importe quel point de la chaîne sur les liaisons α 1-4 pour donner des molécules de maltose et des dextrines limitées car leur action s'arrête au voisinage des liaisons α 1-6.

Il existe une amylase salivaire, peu active car elle est inactivée par le pH acide de l'estomac et, surtout, une amylase pancréatique très active.

- **L'enzyme débranchant** ou α 1-6 glucosidase :

Il scinde la liaison α 1-6 glucosidique c'est-à-dire les points de branchement. Il est présent dans la bordure en brosse de l'intestin.

- **La maltase** :

Tous les maltoses obtenus précédemment sont hydrolysés en 2 molécules de glucose par la maltase (α 1-4 glucosidase).

7.5.2. Hydrolyse des diholosides :

La β -fructosidase (saccharase ou invertine) hydrolyse le saccharose :



La β -galactosidase (lactase intestinale du nourrisson) hydrolyse le lactose :



La β -glucosidase, absente chez l'homme, hydrolyse la cellulose.

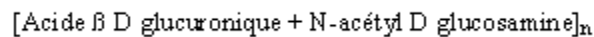
La maltase est une α 1-4 glucosidase spécifique qui hydrolyse le maltose en 2 molécules de glucose.

7.6. Glycosaminoglycanes :

Ce sont des polysides hétérogènes qui résultent de la polycondensation d'osamines et d'acides glucuroniques.

7.6.1. L'acide hyaluronique :

Il représente une barrière pour les substances étrangères. Il est présent dans l'humeur vitrée et dans les articulations où il a un rôle de lubrifiant. C'est le plus simple des glycosaminoglycanes. Il est constitué de motifs disaccharidiques répétés n fois :

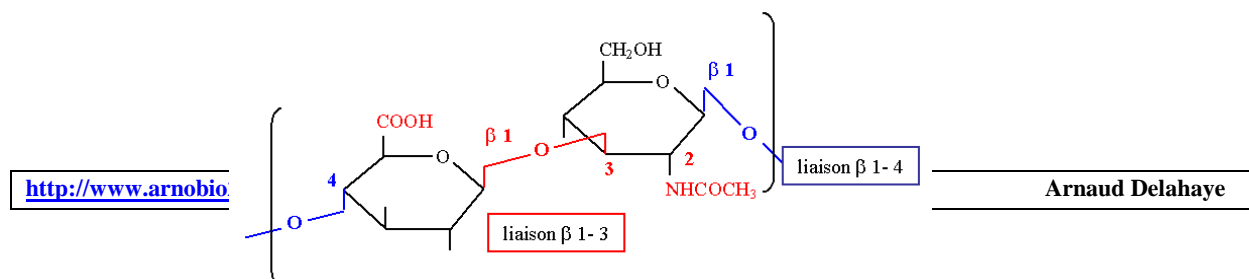


Les liaisons sont :

- β 1-3 dans le motif.
- β 1-4 entre les motifs.

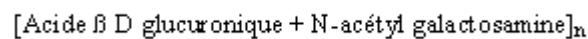
L'acide hyaluronique a un poids moléculaire très élevé et de très nombreuses charges négatives. Il n'y a pas de sulfates.

Il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation, la hyaluronidase qui agit entre les chaînons, sur les liaisons β 1-4. Cette enzyme se retrouve dans les bactéries, le venin de serpent, le sperme où elle facilite la pénétration du spermatozoïde dans l'ovule lors de la fécondation en hydrolysant l'enveloppe de l'ovule.



7.6.2. Les chondroïtines sulfates :

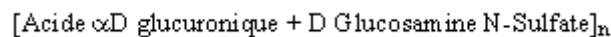
On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage. Elles sont constituées de la polycondensation de motifs disaccharidiques :



Les liaisons sont également β 1-3 dans les motifs et β 1-4 entre les motifs. Elles sont très riches en charges négatives en raison des groupements sulfates et uronates. Elles fixent donc fortement les cations. Les sulfates sont fixés en C4 ou C6 de la galactosamine.

7.6.3. L'héparine :

C'est un anticoagulant physiologique qui est présent dans de nombreux tissus (foie, poumon, reins, cœur). Elle est constituée de la polycondensation de :



Les liaisons sont α 1-4 dans le motif et entre les motifs. Les sulfates sont indispensables à l'activité biologique, ils sont fixés sur l'azote et l'alcool primaire en 6 de la glucosamine mais certaines héparines peuvent en contenir beaucoup plus.

7.7. Les glycoprotéines :

7.7.1. Définition :

Ce sont des hétéroprotéines qui résultent de l'union d'une fraction glucidique (de type oligoside) et protéique par des liaisons covalentes. Elles sont très répandues dans la nature et ont des fonctions biologiques très variées. Elles renferment plus de 5 % de glucides.

7.7.2. La fraction glucidique :

On trouve 4 groupes de glucides :

- Oses : D mannose D galactose.
- 6-désoxyhexoses : L-fructose (6 désoxy-L-galactose).
- Glucosamine et galactosamine souvent acétylées.

- Acide N-acétylneuraminique (NANA) souvent terminal qui donne leur caractère acide aux glycoprotéines.
- Enchaînement glucidique souvent ramifié, caractéristique (glycosyl-transférases spécifiques).

7.7.3. Liaison des fractions glucidiques et protéiques :

La liaison se fait entre le groupement réducteur terminal de la fraction glucidique et un acide aminé de la protéine au niveau :

- D'une fonction alcool d'un acide aminé alcool (sérine, thréonine) = liaison O-Glycosidique.
- D'une fonction amide de la glutamine ou de l'asparagine : liaison N-glycosidique.
- La liaison se fait sur un motif spécifique, dans un environnement approprié de la protéine.

7.7.4. Rôle biologique des fractions glucidiques :

Elles permettent la reconnaissance spécifique par d'autres protéines comme les lectines. Elles interviennent dans l'interaction cellule-cellule : contact, transfert d'information, ...

Elles influencent le repliement des protéines. Elles protègent les protéines contre les protéases.

La spécificité des groupes sanguins dépend de la fraction glucidique des glycoprotéines des globules rouges.

7.7.5. Les principales glycoprotéines :

- Les hormones hypophysaires : LH et FSH.
- Les glycoprotéines du plasma : Orosomucoïdes, haptoglobine.
- Les glycoprotéines du blanc d'œuf : ovalbumine.
- Les glycoprotéines végétales ou lectines, sont des réactifs utilisés pour leurs propriétés d'agglutination des globules rouges, leurs propriétés mitogènes, etc.