

Les glucides

Structure et propriétés physico-chimiques des glucides

Mr SAMARI. h

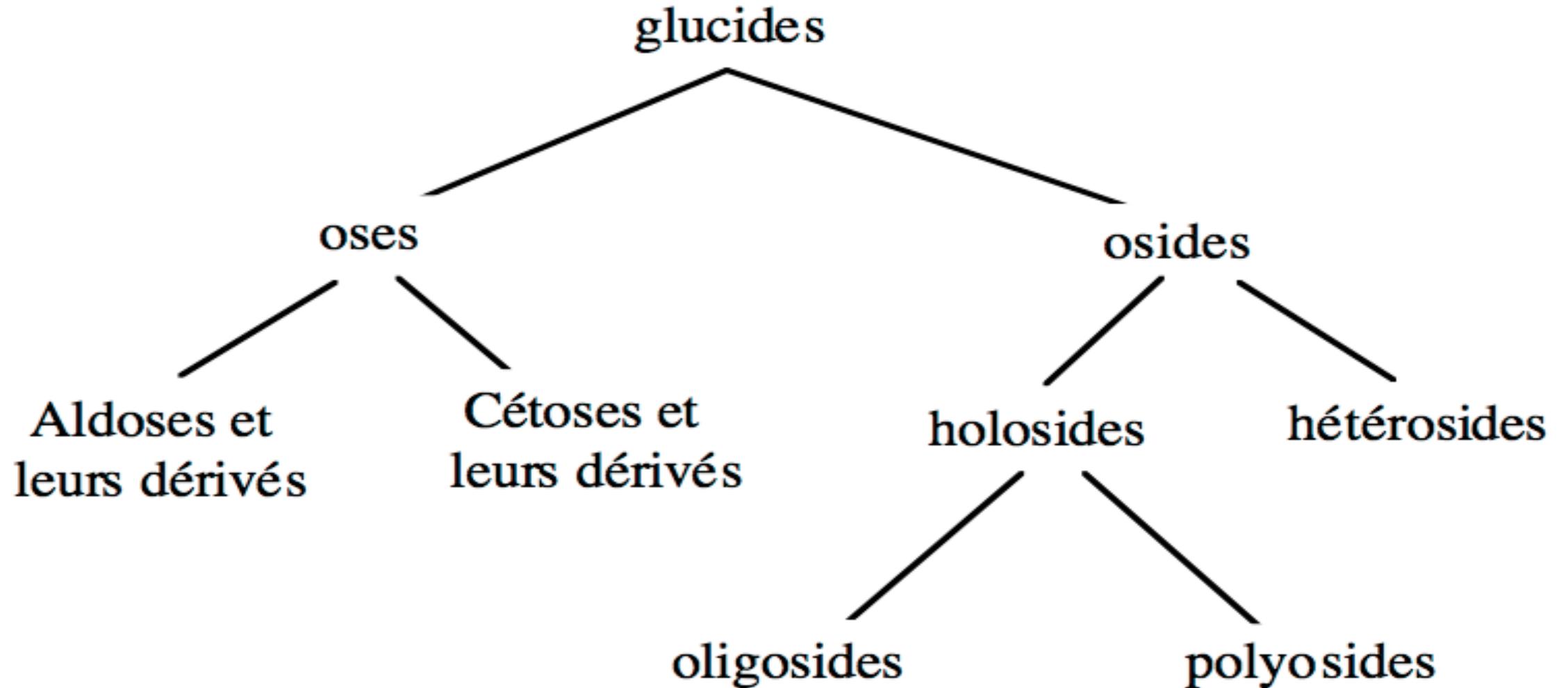
Plan du cours

1. Définition et classification des glucides
2. Les oses
3. Les osides

1. Définition

1. Ce sont des molécules organiques (renferment C, H, O) dont les carbones sont porteurs:
 - de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
 - d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
 - parfois d'une fonction acide ou aminée.
2. Au total, il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un carbone est porteur soit d'un aldéhyde soit d'une cétone, tous les autres étant porteurs de fonctions alcools.
3. Ils se divisent en oses et osides.

2. Classification des glucides



2.1. Les oses

- Appelés aussi sucres simples ou monosaccharides ont comme formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$.
- Ils sont non hydrolysables et portent la plupart du temps, de 3 à 7 atomes de carbone.

Oses = $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ => "hydrates de carbone"

Ce sont des polyols qui portent au moins 2 fonctions alcools dont l'une au moins est une fonction alcool primaire, et une fonction réductrice carbonylée, soit :

- aldéhyde (-CHO), dans ce cas l'ose est un aldose.
- cétone (>C=O), dans ce cas l'ose est un cétose.

2.1.1. Les critères de classification des oses :

Ces critères font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose et à la nature du carboxyle:

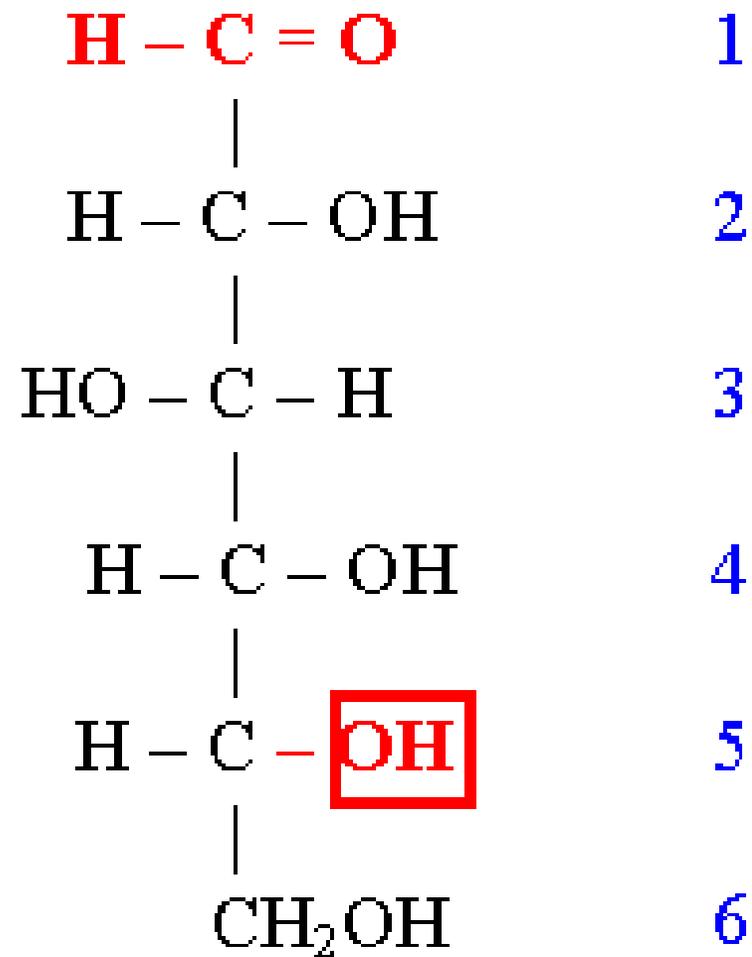
- Le nombre d'atomes de carbone : 3C (triose) ; 6C (hexose)
- La nature du carbonyle : Aldéhyde → Aldose ; Cétone → Cétose

La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose :

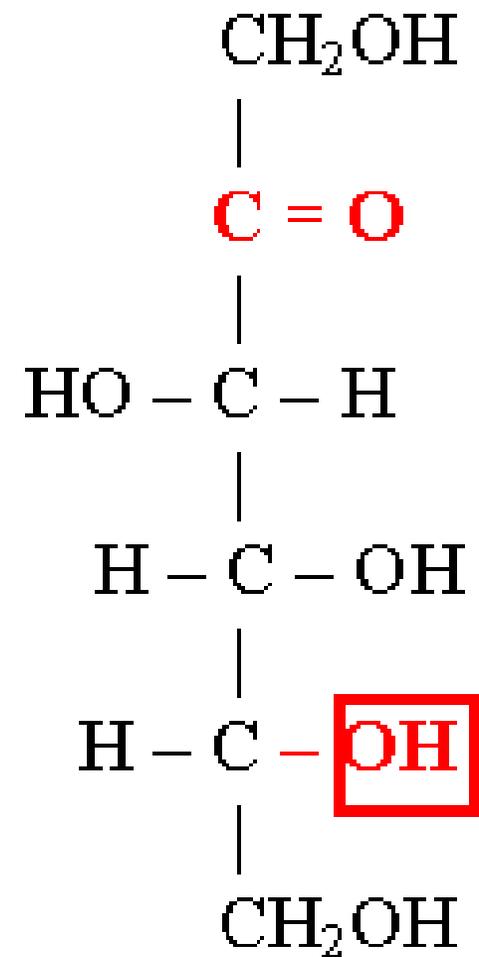
- Aldopentose, Aldoheptose, ...
- Cétopentose, Cétoheptose, ...

	3C : triose	4C : tétrose	5C : pentose	6C : hexose	7C : heptoses
Aldose	aldotriose	aldotétrose	aldopentose	aldohexose	aldoheptose
Cétose	cétotriose	cétotétrose	cétopentose	cétohexose	cétoheptose

D Aldohexose



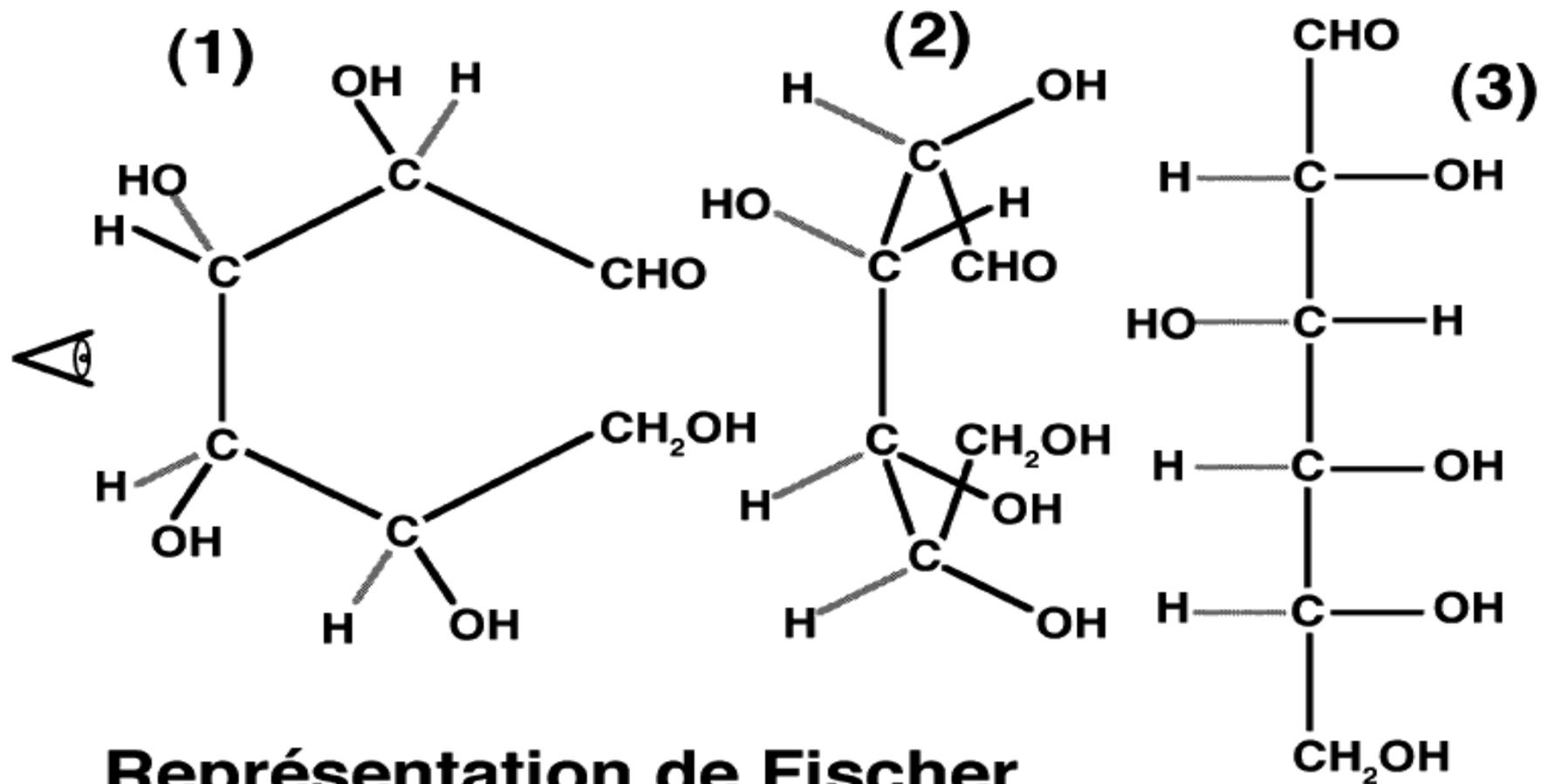
D Cétohexose



2.1.2. Structure linéaire des oses (Modèle de Fischer)

- La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle, très utilisée en chimie organique et en biochimie (notamment pour l'étude des sucres) en tenant compte de l'orientation des fonctions -OH. Toutes les liaisons chimiques sont représentées comme des lignes horizontales ou verticales.. La molécule est représentée dans un plan, par projection en respectant les règles suivantes:

- (1) La chaîne carbonée doit être « regardée » de façon à ce que tous les angles des liaisons carbone-carbone soient convexes vers l'observateur, et que la fonction la plus oxydée (aldéhyde pour le glucose) soit située en haut de la formule.
- (2) En tournant les angles carbone-carbone vers vous l'image devient verticale. Les oxhydriles des fonctions alcool secondaires se répartissent alors de façon spécifique à gauche ou à droite du plan des carbones selon la nature de l'ose représenté.
- (3) On imagine alors que la chaîne se déroule en un axe vertical comprenant toutes les liaisons carbone-carbone et on représente les oxhydriles des fonctions alcool secondaires à droite ou à gauche.



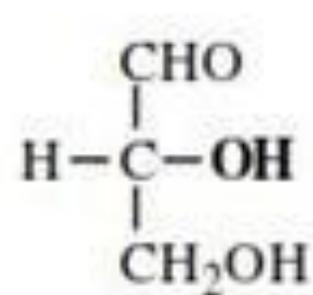
2.1.3. Séries D et L et filiation des oses

- L'appartenance à la série D ou L pour un ose à C_n est déterminé par la configuration du OH porté par l'avant dernier carbone (C_{n-1}):

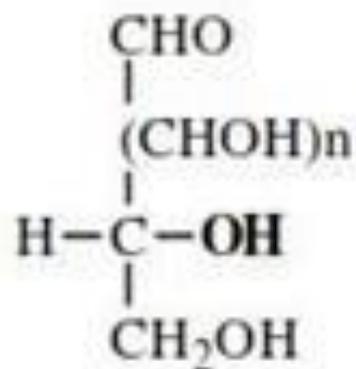
Série: D  OH du C_{n-1} est à droite

Série: L  OH du C_{n-1} est à gauche

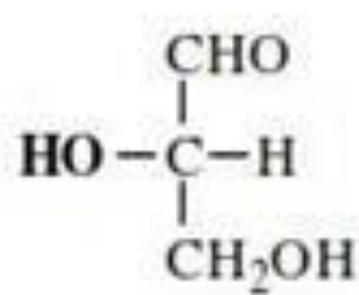
Les glucides naturels sont de la série D



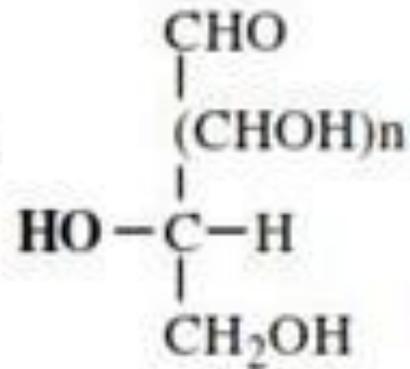
D-glycéraldéhyde



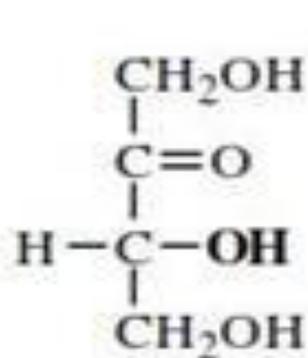
série **D**



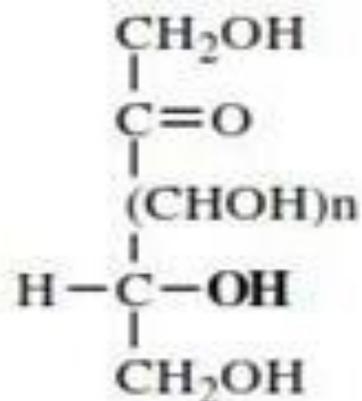
L-glycéraldéhyde



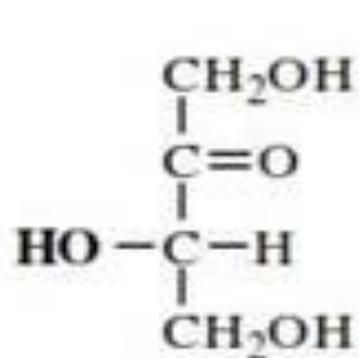
série **L**



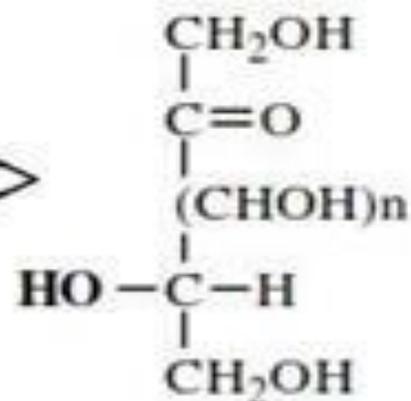
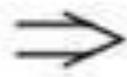
D-érythrulose



série **D**



L-érythrulose

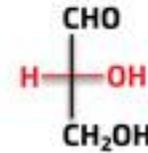


série **L**

- **Filiation des aldose** : à partir du glyceraldehyde (D ou L) on peut augmenter le nombre d'atome de carbone de la chaine en l'allongeant par son extrémité C1. On passe du triose au tétrose puis au pentose et enfin à l'hexose.
- La filiation des aldoses de la série D comprend 2 tétroses à la première génération, 4 pentoses à la deuxième et 8 hexoses à la troisième

Filiation des aldoses (Fischer)

Triose



D-Glycéraldéhyde

Tétroses

$2^{4-2} = 4$ stéréoisomères
(2 série D + 2 série L)

D-Erythrose

D-Thréose

Pentoses

$2^{5-2} = 8$ stéréoisomères
(4 série D + 4 série L)

D-Ribose

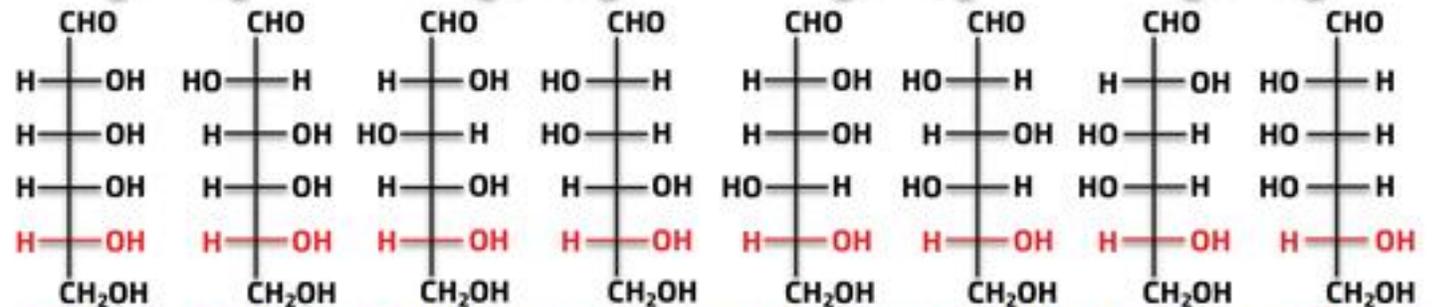
D-Arabinose

D-Xylose

D-Lyxose

Hexoses

$2^{6-2} = 16$ stéréoisomères
(8 série D + 8 série L)



D-Allose D-Altrose D-Glucose D-Mannose D-Gulose D-Idose D-Galactose D-Talose

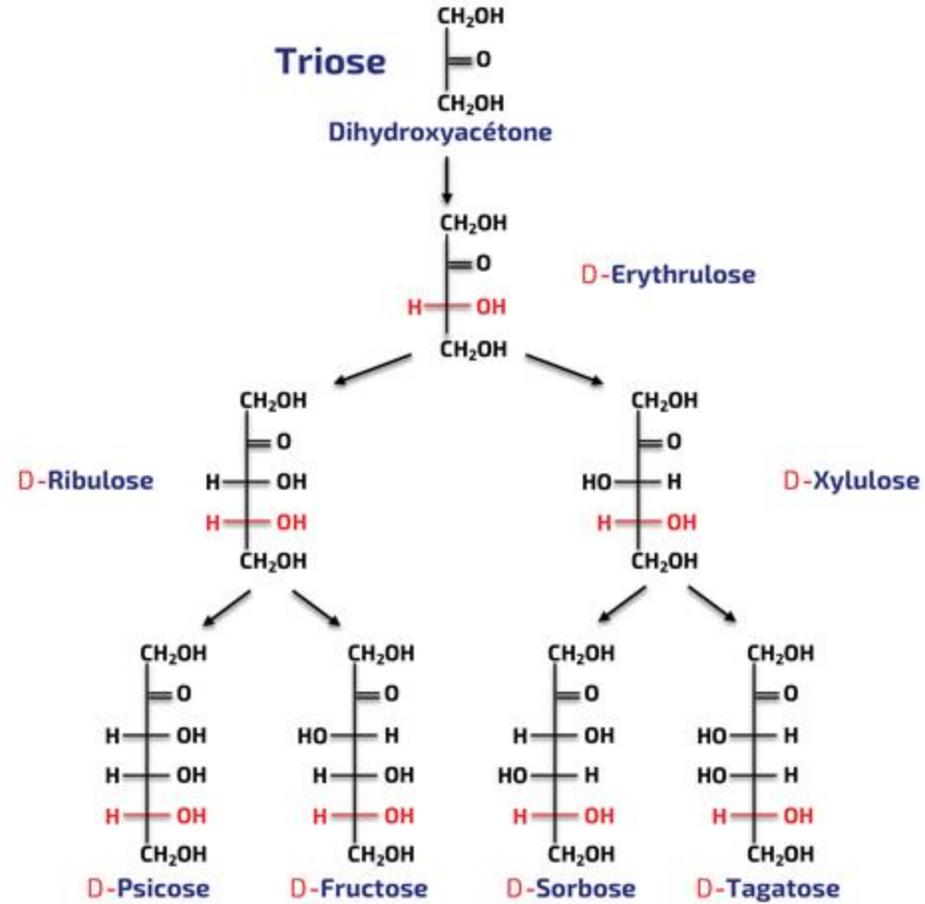
- **Filiation des cétooses** : à partir du dihydroxyacétone on peut augmenter le nombre d'atome de carbone de la chaîne, en l'allongeant par son extrémité C 2.
- La filiation des cétooses de la série D comprend 2 cétopentoses et 4 cétohexoses.

Filiation des cétooses (Fischer)

Tétrooses
 $2^{4-3} = 2$ stéréoisomères
 (1 série D + 1 série L)

Pentoses
 $2^{5-3} = 4$ stéréoisomères
 (2 série D + 2 série L)

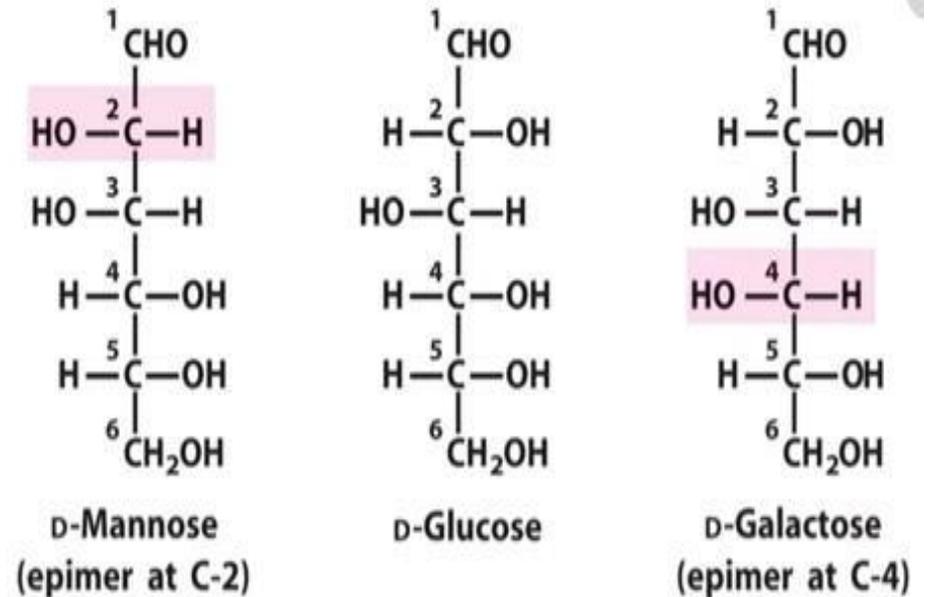
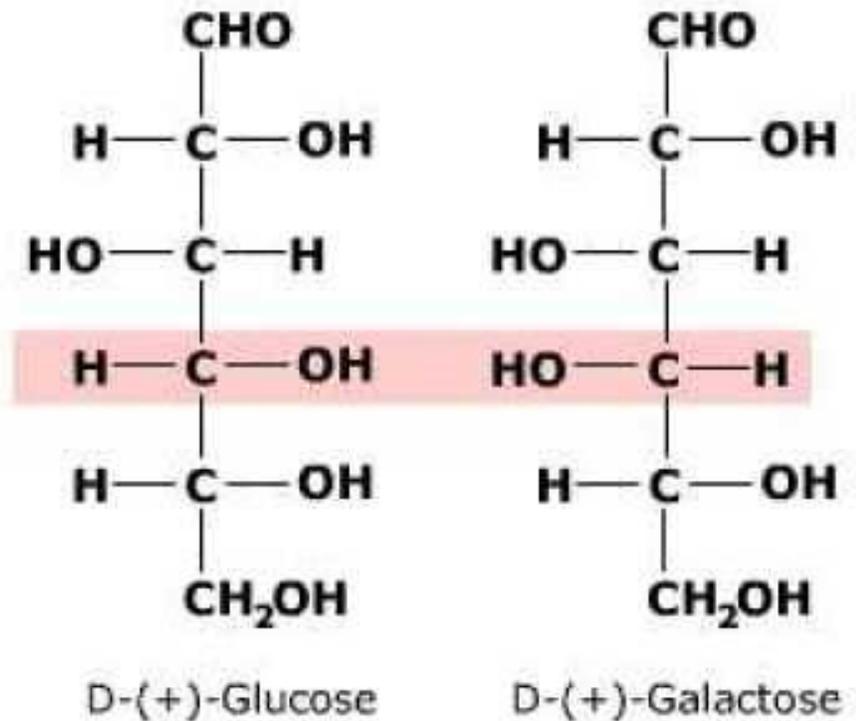
Hexoses
 $2^{6-3} = 8$ stéréoisomères
 (4 série D + 4 série L)



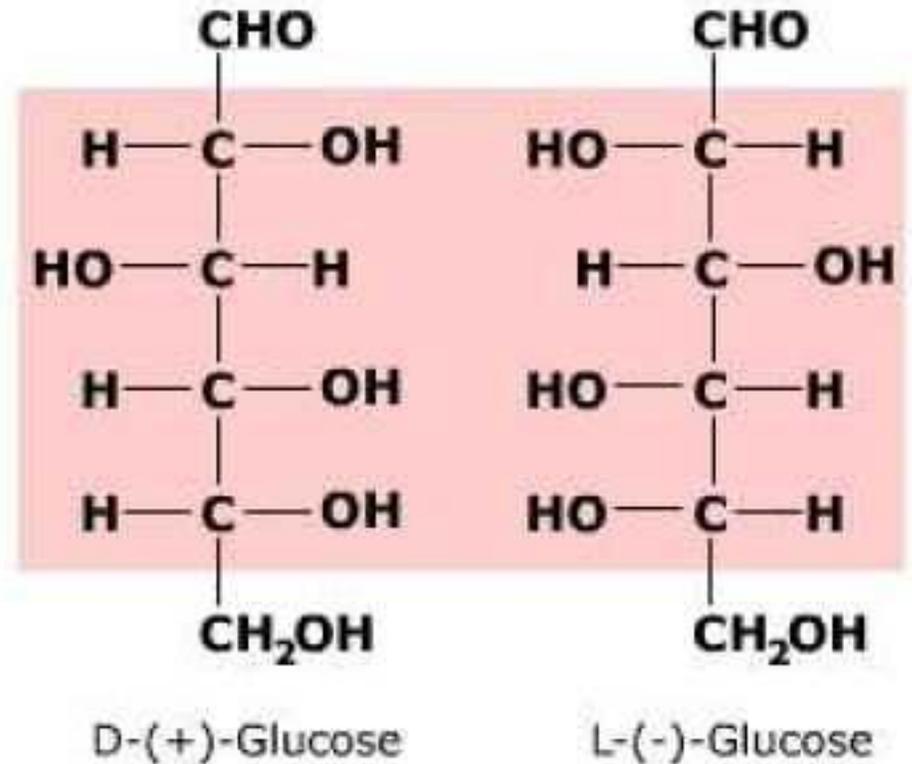
2.1.4. *Formes d'isomérisation*

- Les cas d'isomérisation permettent de comparer les molécules entre elles, et de les classer.
- Pour un même nombre de carbones de squelette, les stéréoisomères peuvent être comparés entre eux grâce à leurs configurations relatives. Différents cas de stéréoisomérisation se définissent par le nombre de carbones asymétriques montrant des configurations différentes.

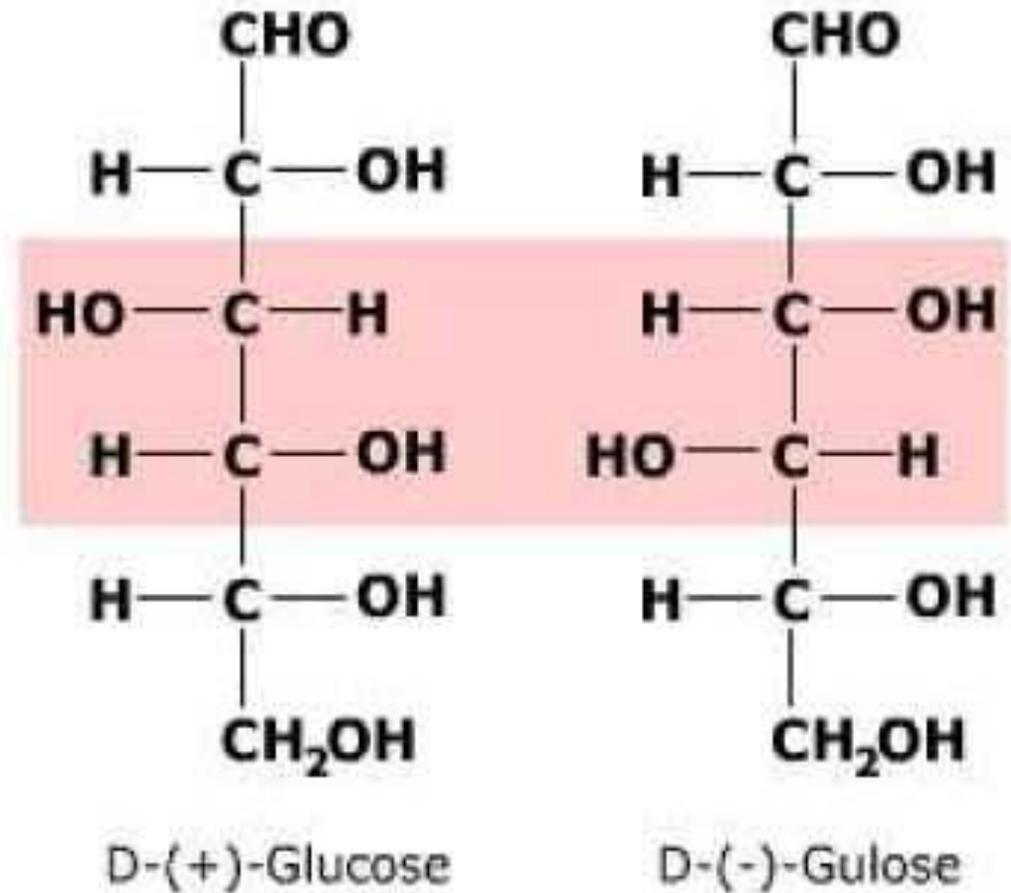
- **Les épimères:** sont des stéréo-isomères qui diffèrent par la position de leur groupe hydroxyle au niveau d'un seul carbone asymétrique.



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



- **Les diastéréoisomères** : sont des molécules qui ne sont pas des **énantiomères**, ainsi les diastéréoisomères ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.
- si la différence porte sur un *nombre de carbones asymétriques compris entre 1 et leur nombre total x*, on désigne les stéréoisomères du nom général de *diastéréoisomères*.



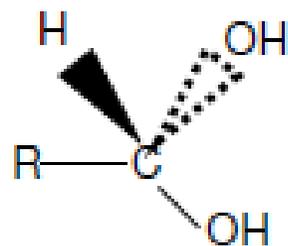
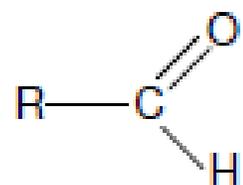
2.1.5. Structure cyclique des oses

- Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La forme linéaire des oses est une représentation simple mais incomplète, elle ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.
- En solution dans l'eau, les oses existent sous forme cyclique.
- Il y a deux objections à la structure linéaire :

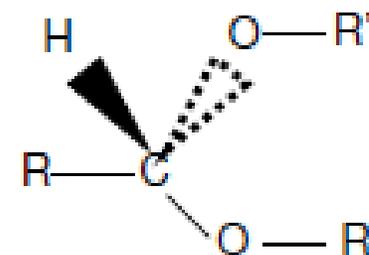
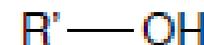
a. Formation d'Acétal :

Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des **Acétals** alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un **Hémiacétal**.

aldéhyde

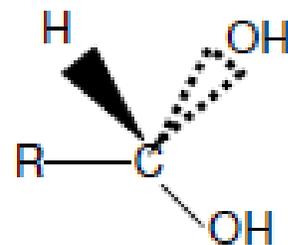
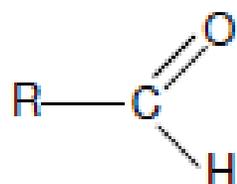


2 alcools

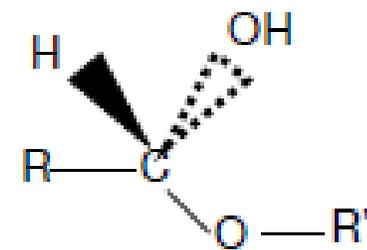


Acétal

aldose



1 alcool



Hémiacétal

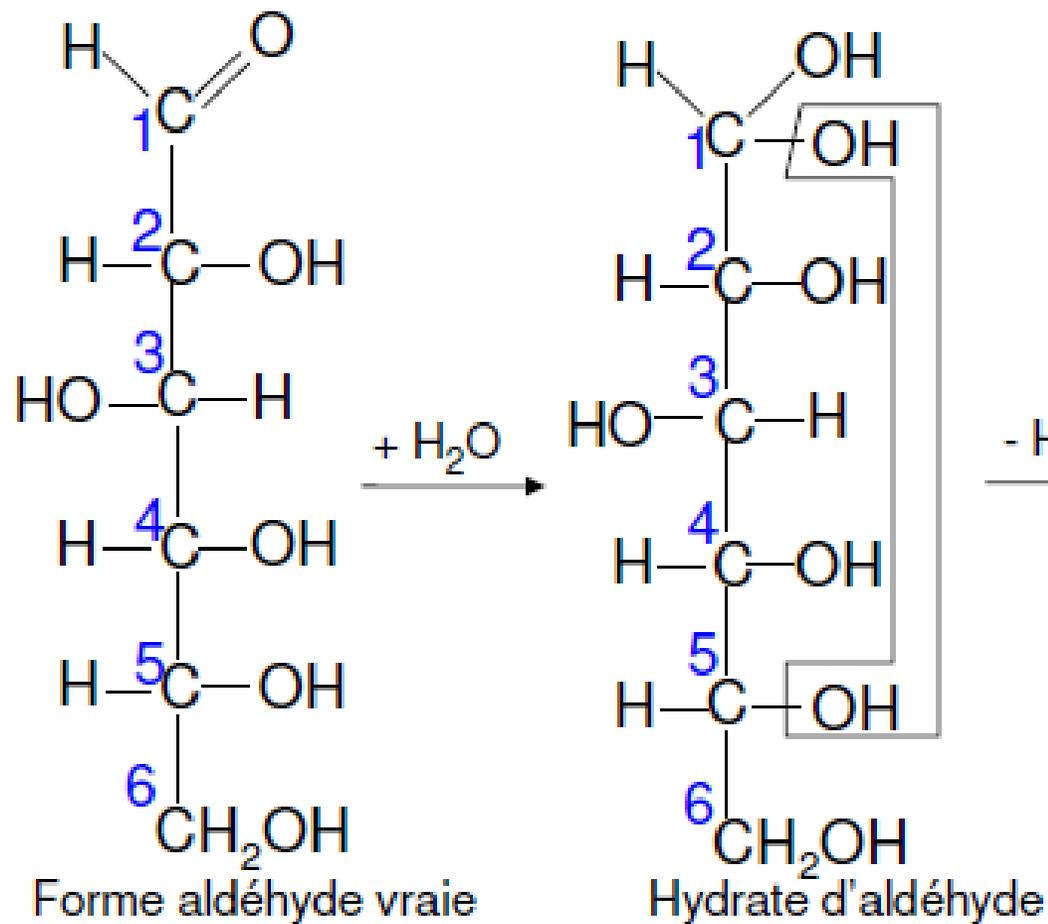
b. Mutarotation (anomères):

La valeur du pouvoir rotatoire d'un ose (mesurée au polarimètre) n'est pas fixée immédiatement ; elle le devient au bout d'un certain temps (1 heure). Ce changement (**mutarotation**) traduit une modification de structure qui ne peut pas être expliquée par la forme linéaire.

- **Ces objections** permettent de montrer qu'en solution les oses existent non pas sous forme linéaire mais sous forme cyclique.

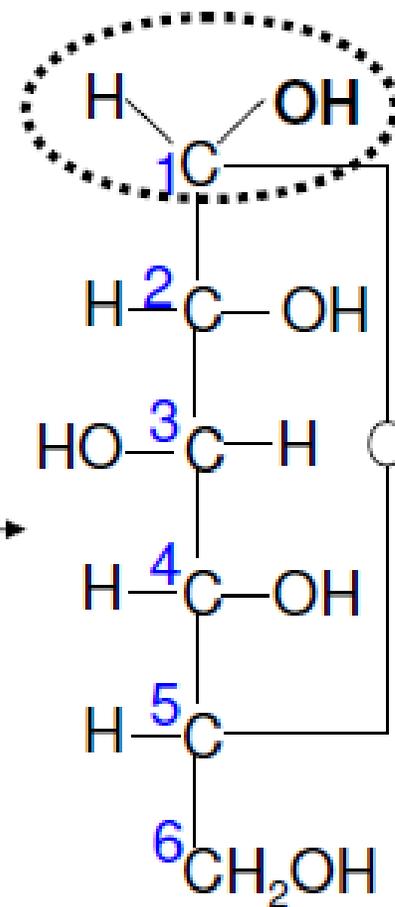
Représentation cyclique du glucose

- Pour expliquer ces anomalies, Tollens (1883) a proposé une structure cyclique de glucose.
- Un pont oxydique s'établit par formation d'une liaison hémiacétalique (Hémi- =moitié, vient du grec) interne entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool du même ose, formant ainsi un cycle.
- Le C 1 devient alors un nouveau centre d'asymétrie

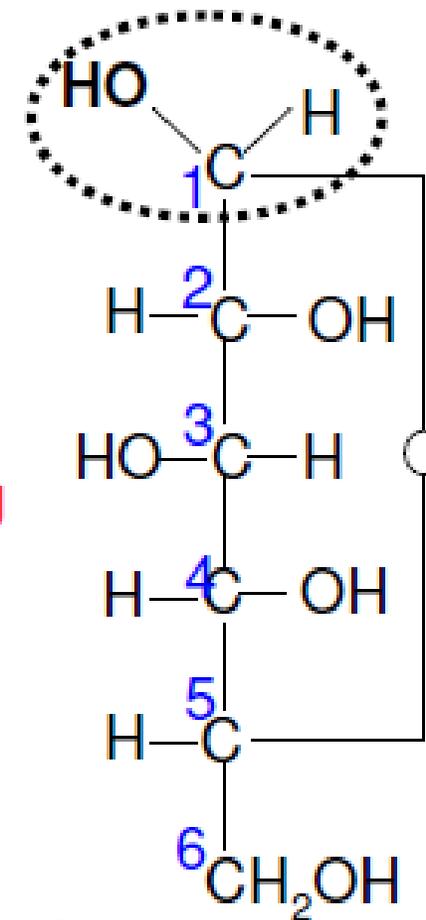


Forme linéaire

α -D-glucose



β -D-glucose



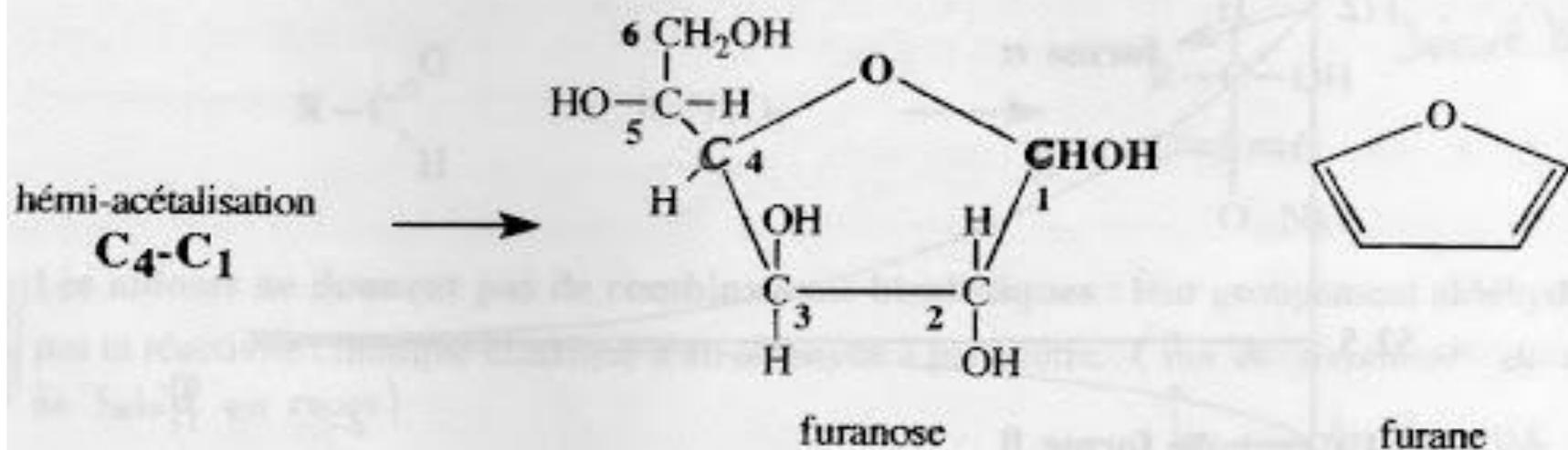
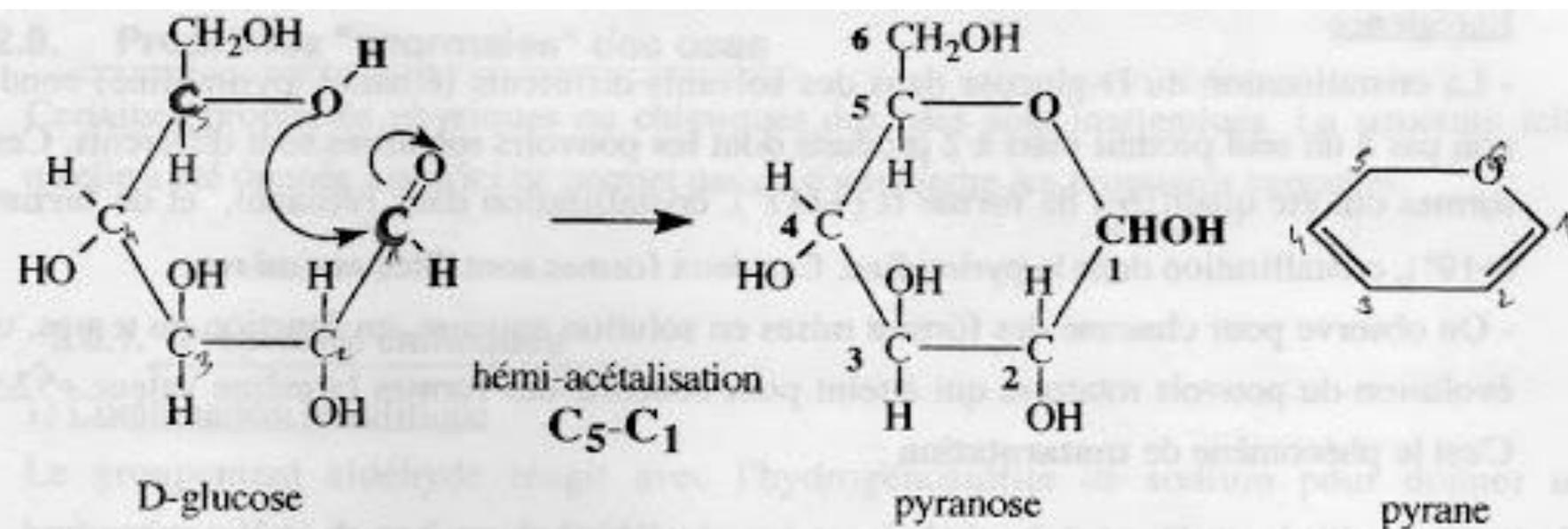
OU

Hémiacétal
 Forme cyclique
 Pont oxydique 1-5

Forme cyclique selon Tollens

Mécanisme de la cyclisation

- **Cyclisation des Aldoses:** La réactivité de la fonction aldéhyde conduit à une hémiacétalisation intramoléculaire qui peut avoir lieu :
 - entre les carbones C1-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets (O 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 (O et 4C) appelé forme furanique ou furanose par analogie avec le noyau furane.

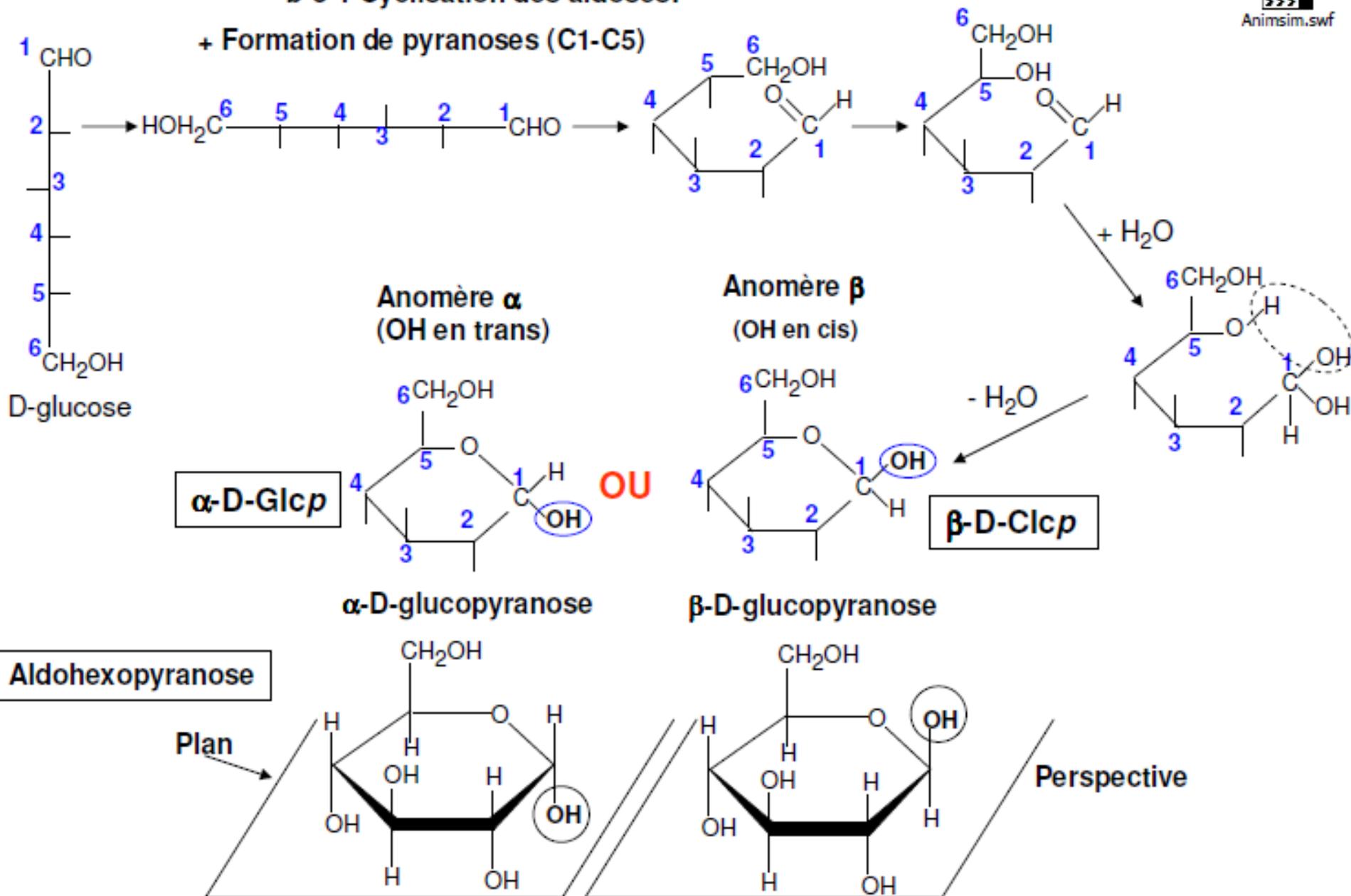


Représentation de Haworth

- Établit les règles pour écrire la formule développée des oses dans l'espace:

(1) Pour passer de la représentation de Fisher (plane) à celle de **Haworth**, on convient de représenter la formule dans un plan vu de devant et de dessus. Le carbone le plus oxydé (aldéhyde) est placé à l'extrémité droite et toutes les liaisons carbone-carbone sont convexes vers l'extérieur de la molécule. Les oses simples présentent un pont oxygène entre la fonction aldéhyde (ou cétone) une des fonctions alcool secondaires. Pour établir ce pont oxygène, on ajoute à la fonction oxydée (carbone 1) une molécule d'eau (aldéhyde hydratée). De même on fait tourner sur son axe la liaison carbone 4-carbone 5 pour orienter l'oxhydrile de la fonction alcool secondaire du carbone 5 dans le plan, près de l'oxhydrile de la fonction aldéhyde hydratée.

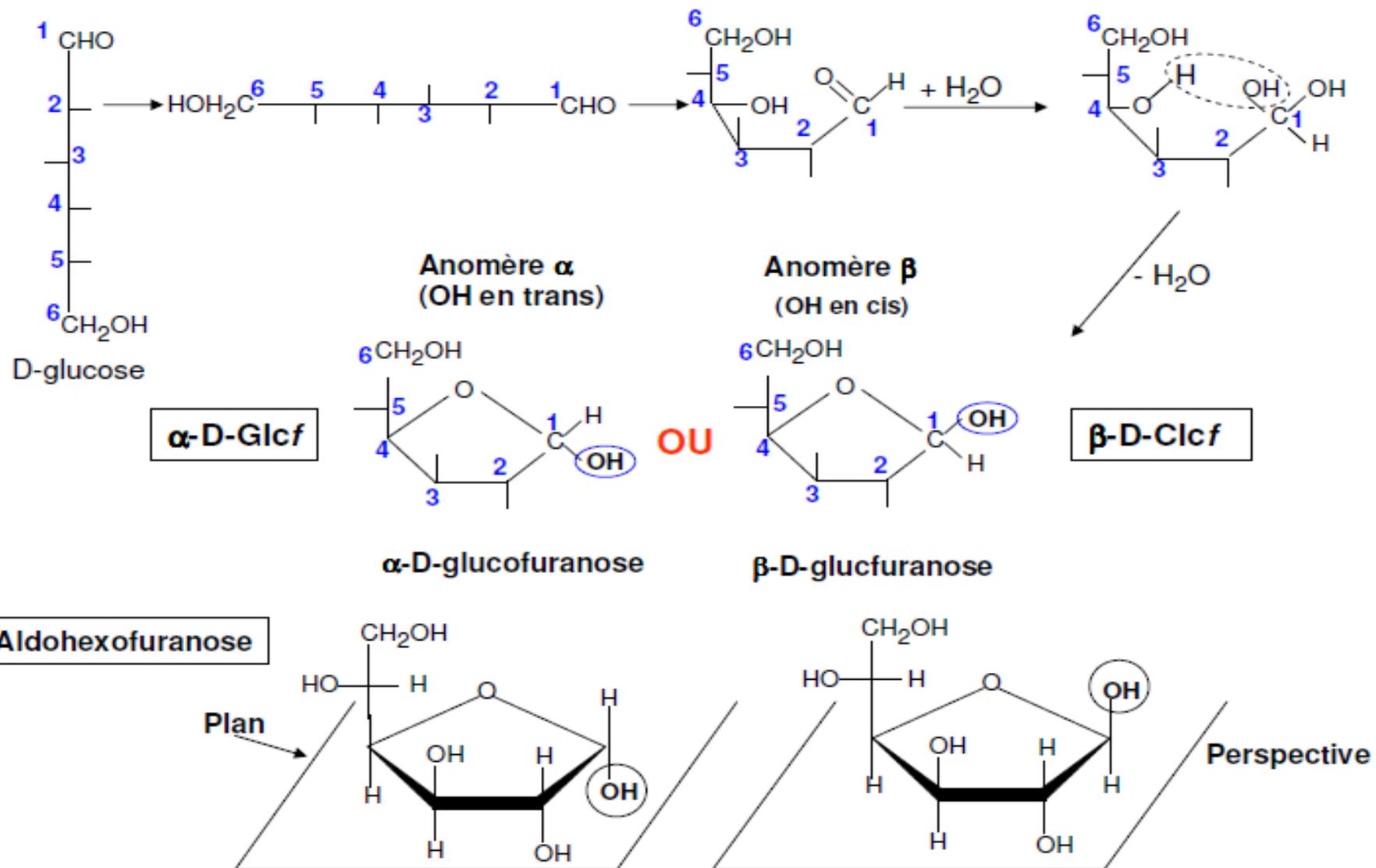
+ Formation de pyranoses (C1-C5)

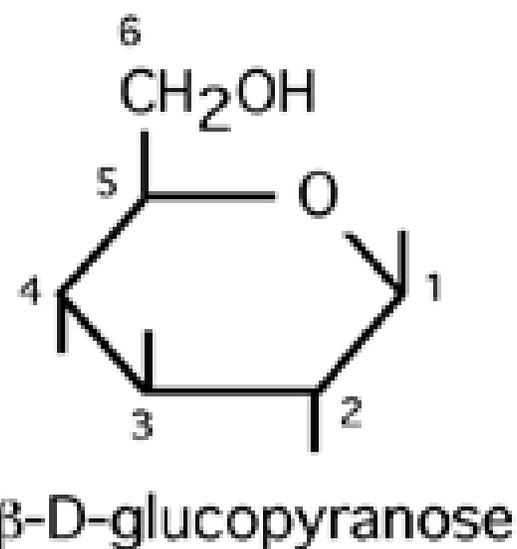
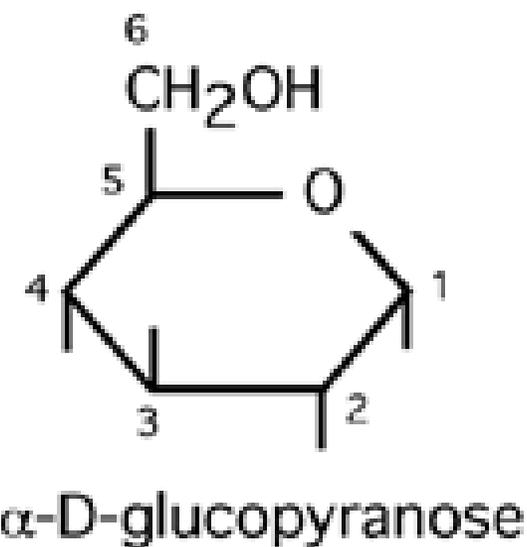
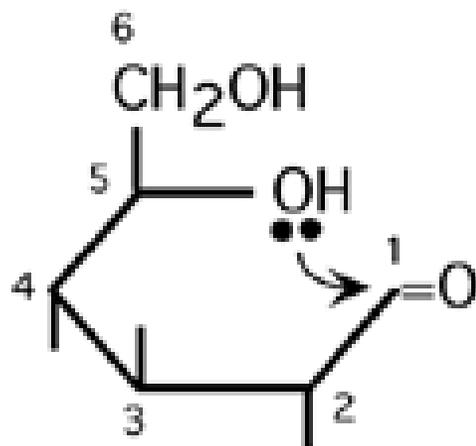
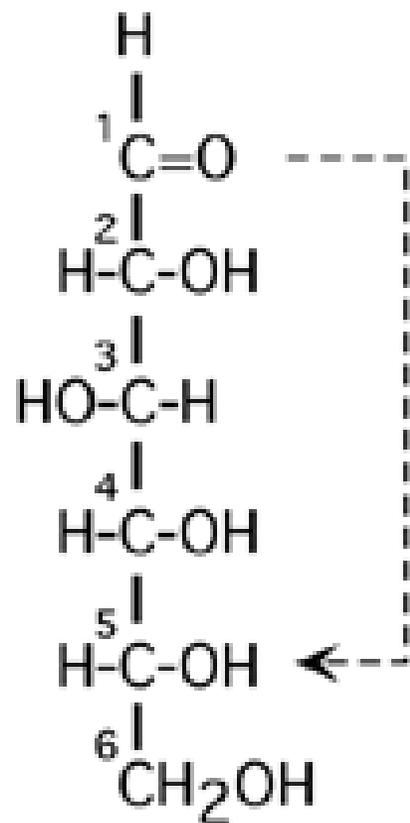
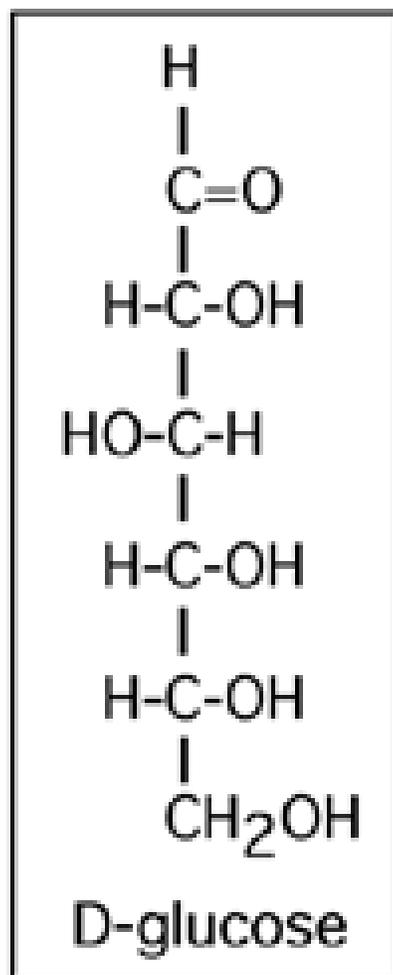


(2) Le carbone 6 vient alors se placer en dessus ou en dessous du plan de la molécule selon la nature de l'ose représenté. On reprend ensuite la molécule d'eau ajoutée, avec un hydrogène et un oxhydryle des deux fonctions rapprochées.

(3) On forme alors un pont oxygène entre la fonction oxydée (carbone1) et la fonction alcool secondaire.

+ Formation de furanose (C1-C4)

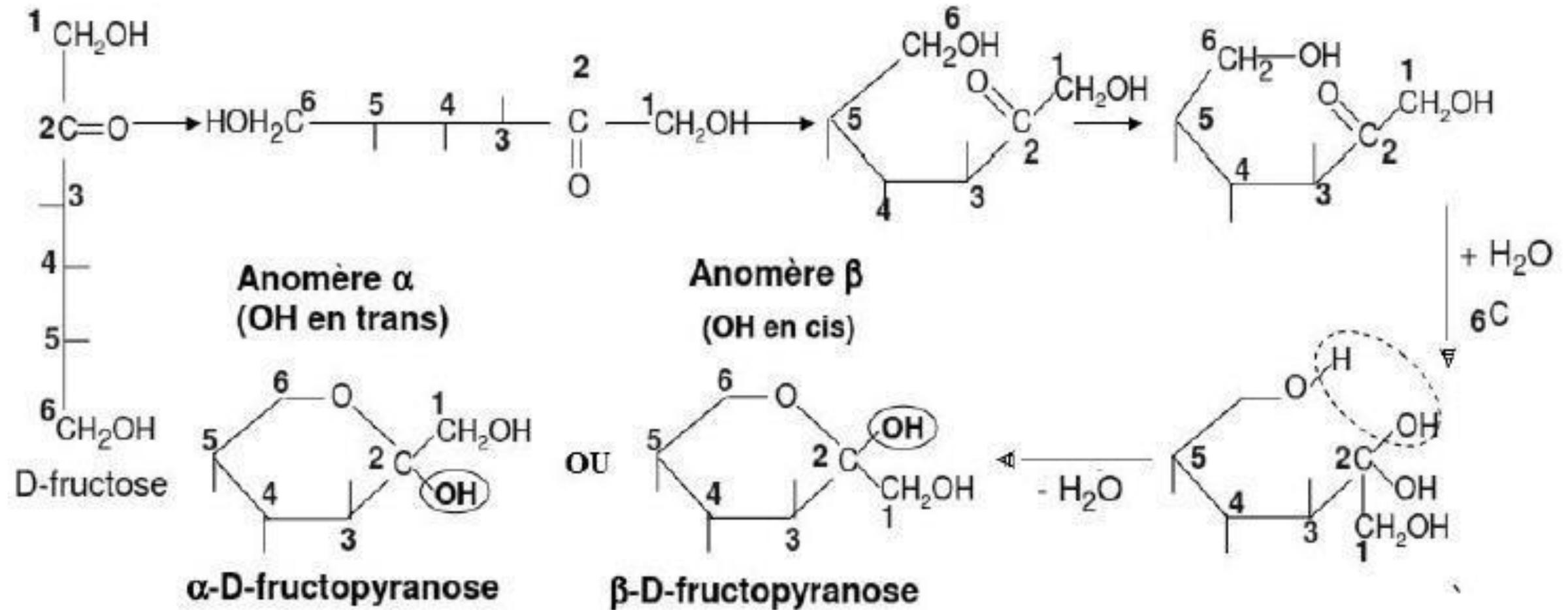




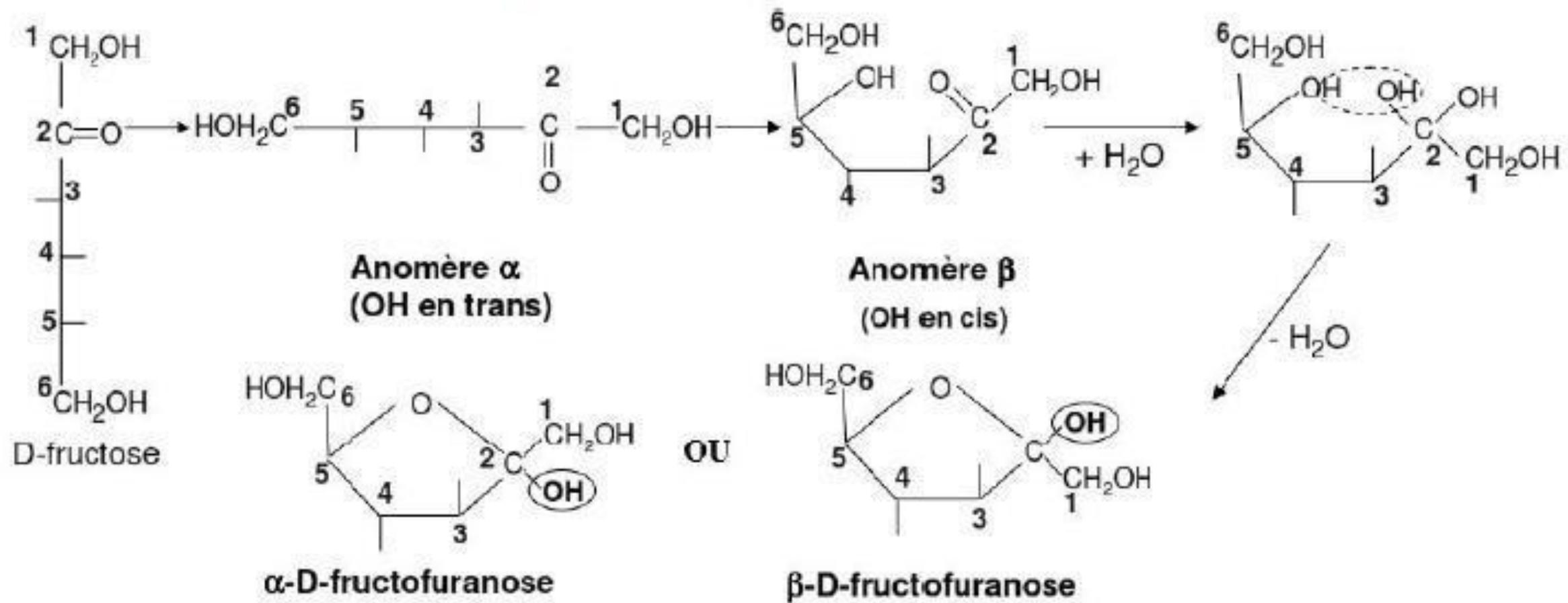
- **Cyclisation des cétooses**

- Comme les aldoses, les cétooses peuvent, se cycliser. Dans ce cas l'hémiacétalisation intramoléculaire a lieu entre la fonction cétone et un groupement hydroxyle porté par un des carbones de la chaîne. Au cours de la cyclisation le C2 est le carbone anomérique (plus oxydé) pour les cétooses.
 - entre les carbones C2-C6 : on obtient ainsi un hétérocycle a 6 sommets appelé forme pyranique (pyranose)
 - entre les carbones C2-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle a 5 sommets appelé forme furanique (furanose).

1. Formation de pyranose (C₂-C₆) (c'est une forme instable)



2. Formation de furanose (C₂-C₅) (c'est une forme stable)



	linéaire	cyclique
OH	à droite	en dessous
OH	à gauche	au-dessus

2.1.6. Propriétés physiques des oses

1. Les propriétés optiques de leurs solutions se limitent à la modification de **l'indice de réfraction** et au **pouvoir rotatoire**. Ils ne présentent pas d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet mais ils présentent un spectre infrarouge caractéristique.
2. Leur richesse en groupement **hydroxyle** (OH) leur confère des propriétés polaires capables de multiples liaisons hydrogène :
 - avec l'eau : ils ont très hydrosolubles
 - avec d'autres molécules comme les protéines
3. Leur structure est thermodégradable et aboutit à une caramélisation.

2.1.6.1. *Pouvoir rotatoire*

- Le pouvoir rotatoire, également appelé ***activité optique***, est la propriété qu'ont certains milieux de faire dévier le plan de vibration d'une lumière polarisée.
- Les composés induisant une déviation du vecteur vers la droite sont qualifiés de dextrogyres, il est noté "+" (ex : glucose).
- Les composés induisant une déviation du vecteur vers la gauche sont qualifiés de lévogyres, il est noté "-" (ex : fructose).

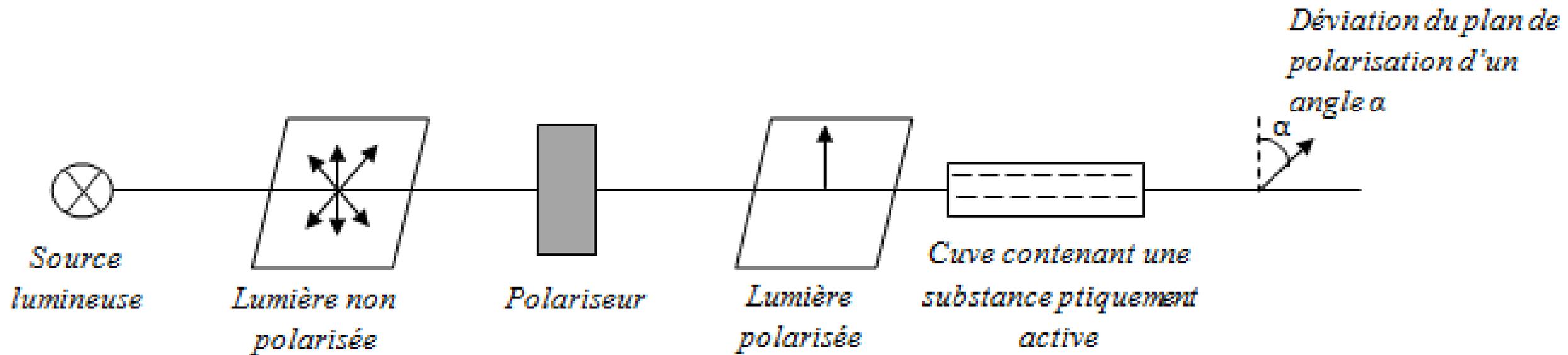
- Le plan de polarisation est dévié d'un angle α . Ce pouvoir rotatoire est lié à la présence d'un ou de plusieurs carbone(s) asymétrique(s) au sein de la molécule. Cette propriété des oses permet le dosage polarimétrique des oses (holosides) en solution grâce à la loi de Biot :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l c}$$

t : température, λ : longueur d'onde

α : angle de déviation, l : longueur de la cellule en dm

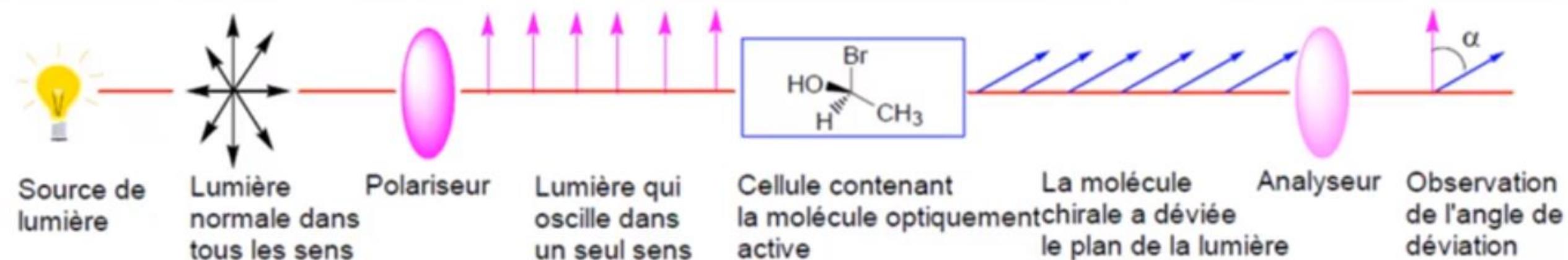
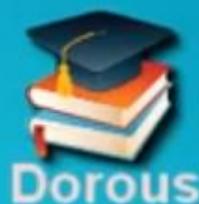
c : concentration de la solution en g/ml



Stéréoisomérisation

Isomérisation optique: Pouvoir Rotatoire

Mesuré à l'aide du polarimètre



la loi de Biot

$$\alpha = [\alpha]_D^{20^\circ C} \cdot \ell \cdot c$$

$\ell = 1 \text{ dm}$

$c = \text{concentration en g/ml}$

Unité du pouvoir rotatoire en $^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

Les pouvoirs rotatoires sont additifs

α ou $[\alpha] > 0$: l'énantiomère est **dextrogyre** ou (**d**) ou (**+**)

α ou $[\alpha] < 0$: l'énantiomère est **lévogyre** ou (**l**) ou (**-**)

Stéréoisomère est **optiquement active** lorsqu'elle possède un pouvoir rotatoire $[\alpha] \neq 0$

Stéréoisomère est **optiquement inactive** lorsqu'elle possède un pouvoir rotatoire $[\alpha] = 0$



- *Pouvoir rotatoire spécifiques de quelques glucides:*

- Glucose : +52,5°

- Fructose : -93°

- Saccharose : +66,5°

- Lactose : +55,5°

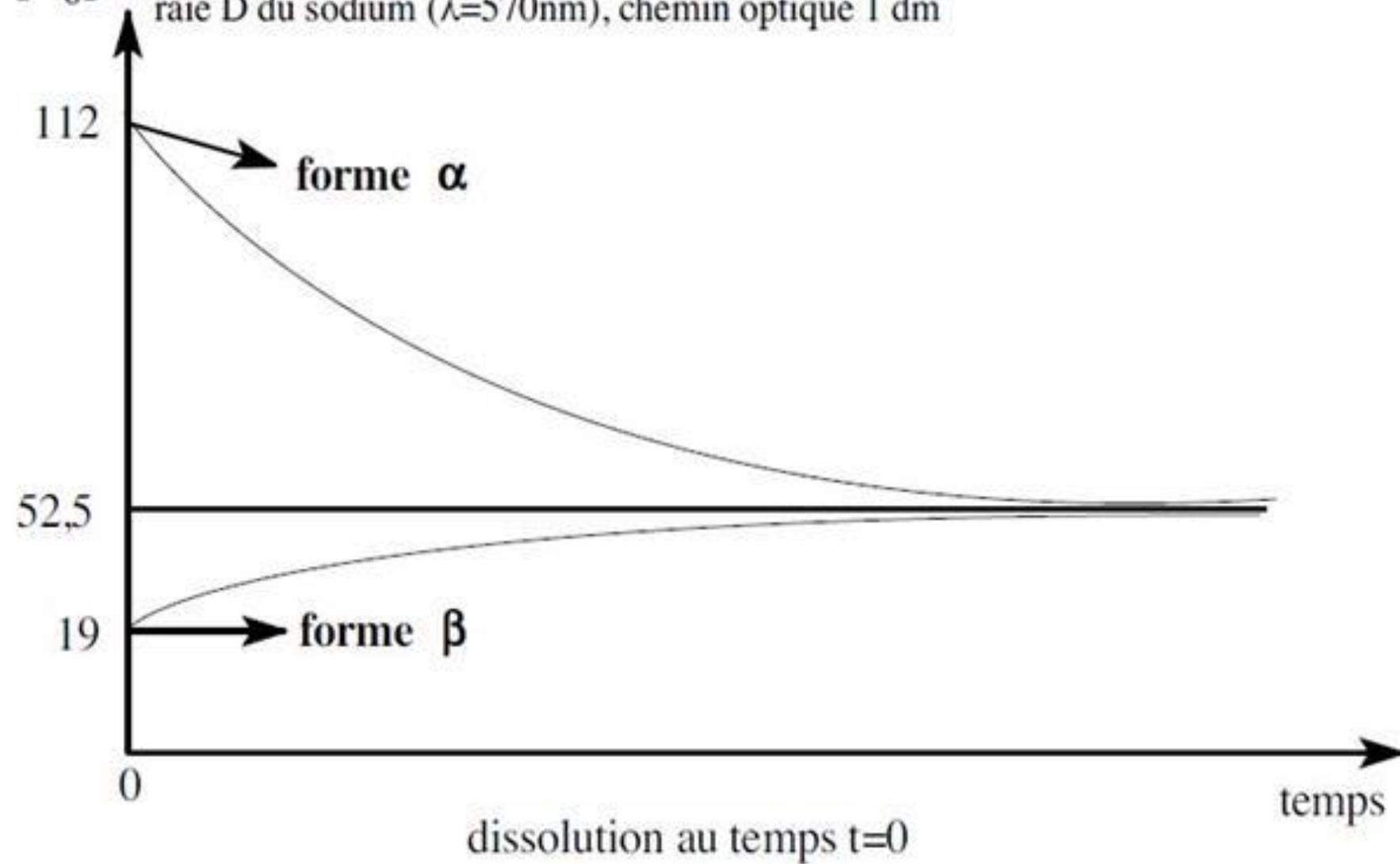
- Cellobiose : +35°

2.1.6.2. *Phénomène de mutarotation*

- Elle est due à l'inter-conversion des formes anomériques α et β , cette inter-conversion à lieu par l'ouverture du cycle hémiacétalique et sa refermeture pour donnée la configuration opposée autour du carbone anomérique.
- Lorsque l'on dissout dans l'eau du glucose cristallisé linéaire, cela conduit à la cyclisation du glucose avec formation de 2 anomères α et β dans des proportions équivalentes dont les pouvoirs rotatoires sont différents (forme $\alpha^\circ = +112^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ et forme $\beta^\circ = +19^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$).

- On observe pour chacune des formes mises en solution aqueuse, en fonction du temps, une évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune une même valeur $+52.5^\circ$. C'est le ***phénomène de mutarotation*** : cette variation du pouvoir rotatoire accompagne la conversion anomère α en anomère β jusqu'à ce que l'équilibre entre ces deux forme soit atteint.
- Le pouvoir rotatoire spécifique d'un ose ou oside qui présente un phénomène de mutarotation est toujours celui mesuré à l'équilibre.

$[\alpha_0]$ pouvoir rotatoire à 20°C, concentration de 1g/ml,
raie D du sodium ($\lambda=570\text{nm}$), chemin optique 1 dm



- Remarque: *En pratique, cela signifie qu'il faudra attendre un certain temps avant de pouvoir faire la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de glucide fraîchement préparée, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre entre les formes anomères.*

2.1.7. Propriétés chimiques des oses

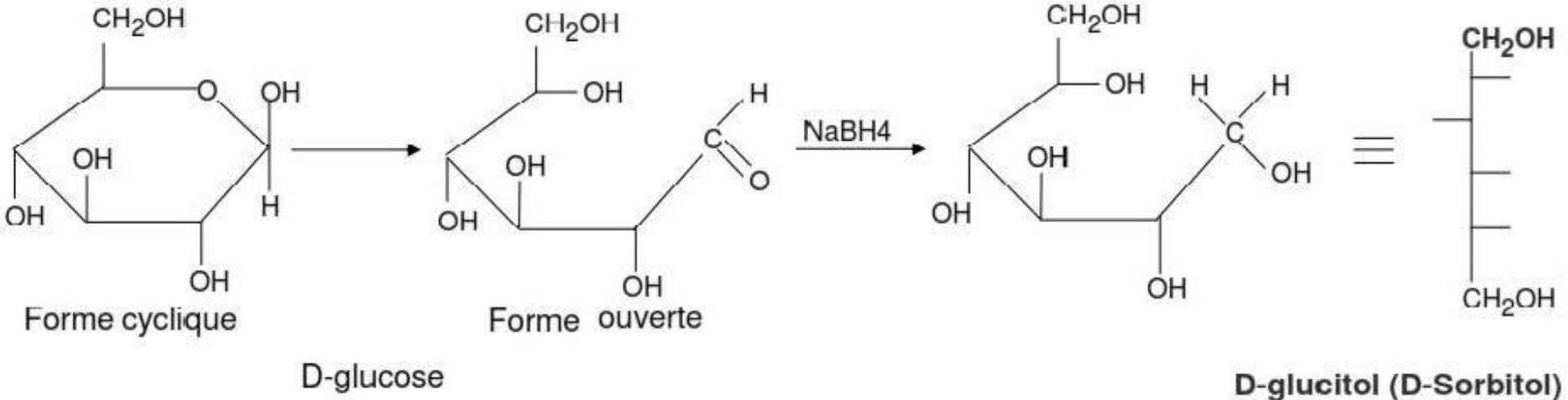
- Les propriétés chimiques des oses sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles (fonctions héli-acétaliques).

2.1.7.1. Propriétés dues à la fonction carbonyle

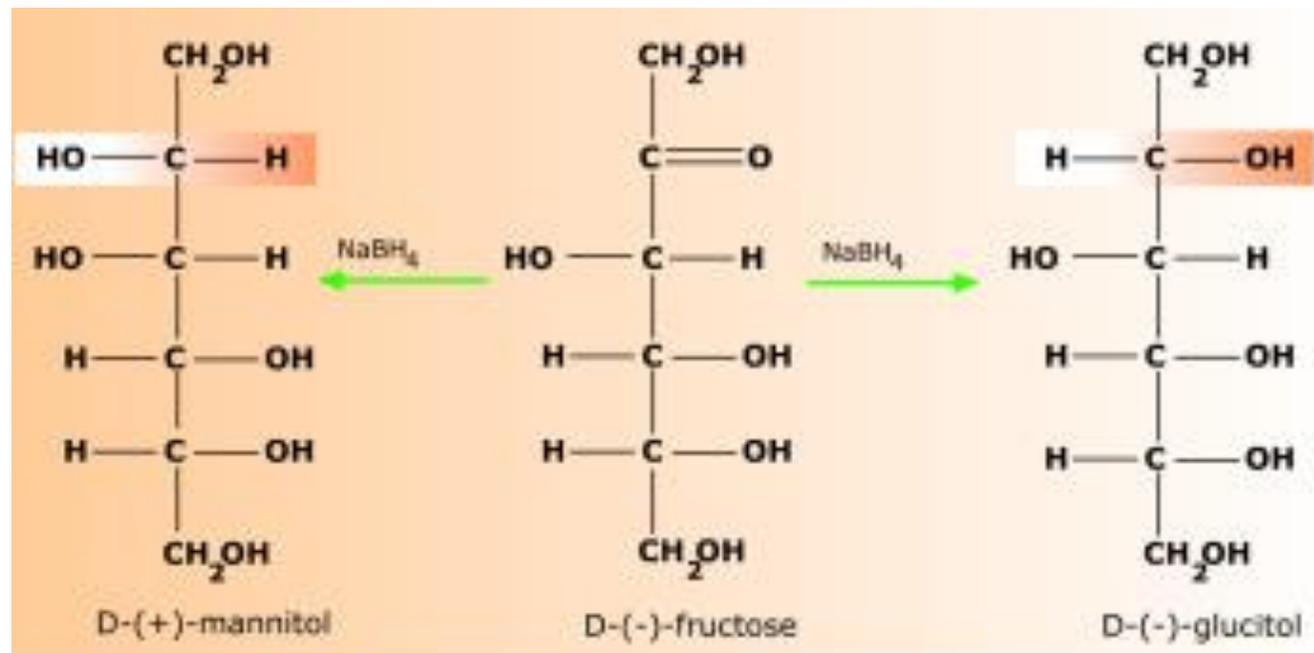
a. Réduction des oses:

Le groupement carbonyle des aldoses et les cétooses peut se transformer en fonction alcool par traitement chimique avec un borohydrure alcalin (**NaBH₄** ou **LiBH₄**) pour obtenir des polyalcools appelés: **Alditols**.

Exemple : la réduction de la fonction carbonyle du D-glucose conduit au D-glucitol (D-sorbitol)



- Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe -itol.
 - Le D-glucose donne le **D-glucitol (D-sorbitol)**
 - Le D-mannose donne le **D-mannitol**
- La réduction du D-fructose par **NaBH₄** donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, alditols épimères en C2.



b. Oxydation des oses : Tous les oses possèdent une fonction réductrice (pouvoir réducteur) : fonction aldéhyde pour les aldoses et fonction cétone pour les cétooses. Ce sont donc des réducteurs qui vont subir une oxydation au cours de leur réaction.

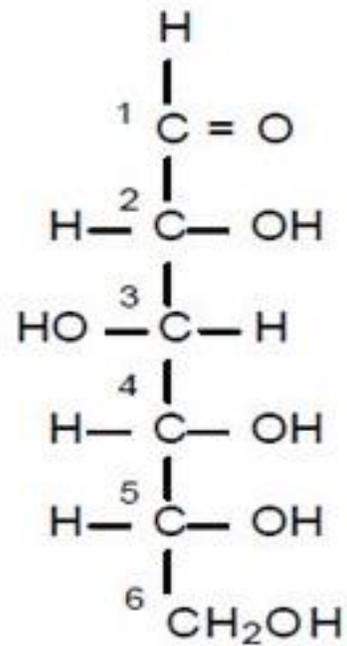
b-1-Oxydation douce (ménagée)

1) Oxydation de la fonction aldéhyde en fonction acide carboxylique:

Aldose

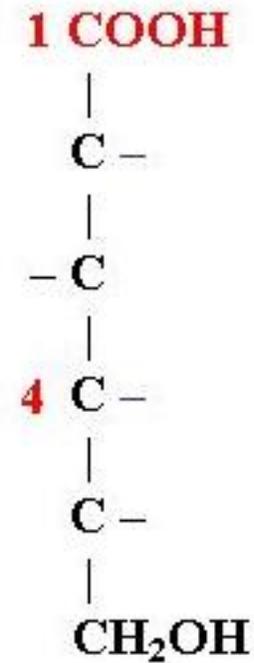
L'iode I_2 ou le brome Br_2 en milieu alcalin et à froid oxyde spécifiquement la fonction aldéhyde (mais pas la fonction cétone) en fonction acide carboxylique.

L'aldose est ainsi transformé en acide **aldonique**. Ainsi, le gluc**ose** donne l'acide glu**conique**, le mann**ose** l'acide mann**onique**, le galact**ose** l'acide galact**onique**



D-glucose

I₂, BR₂, OH⁻

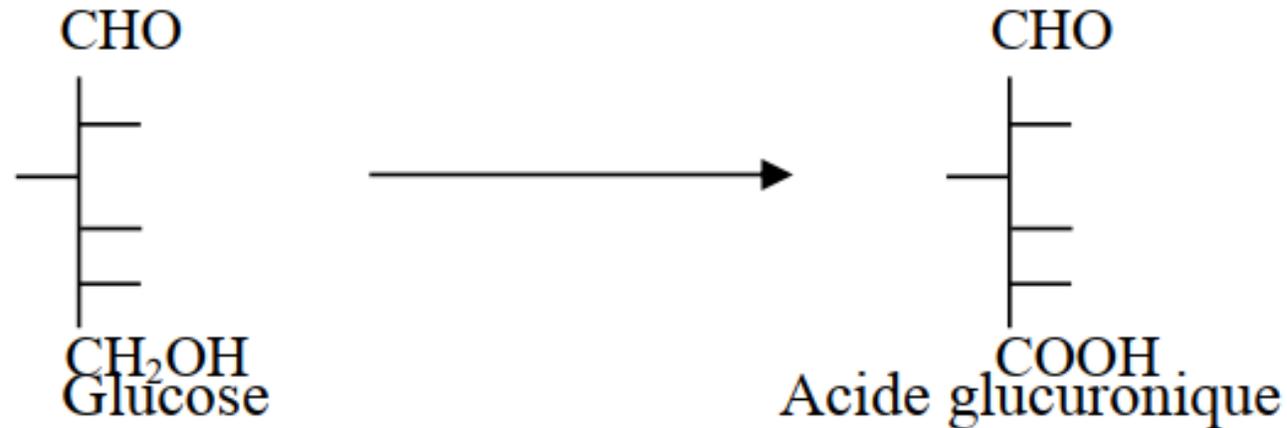


Acide D.gluconique

NB: Le groupement cétone n'est pas oxydé par l'iode en milieu basique

- 2) Oxydation de la fonction alcool primaire en fonction acide carboxylique:

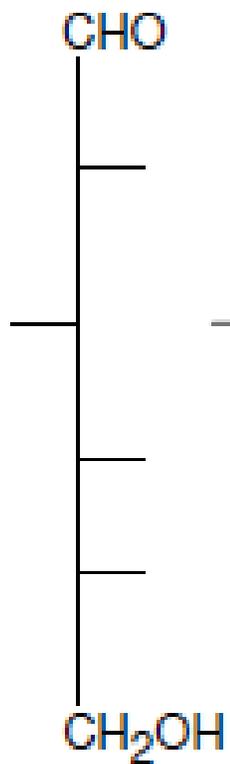
L'acide obtenu est un acide uronique. Ainsi, le glucose donne l'acide glucuronique, le galactose l'acide galacturonique.



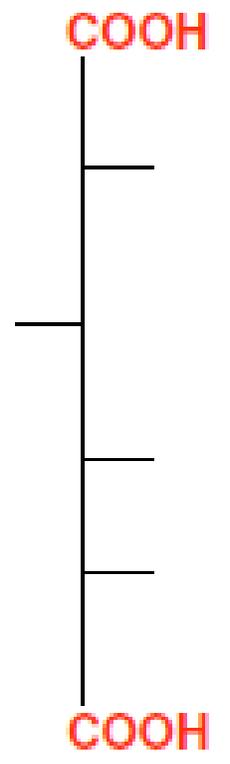
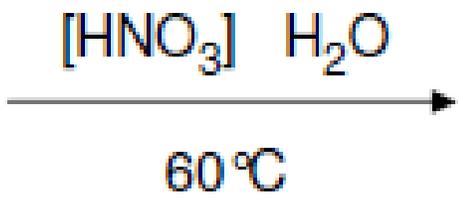
b-2- Oxydation forte (poussée)

- Oxydation par l'acide nitrique (HNO_3).

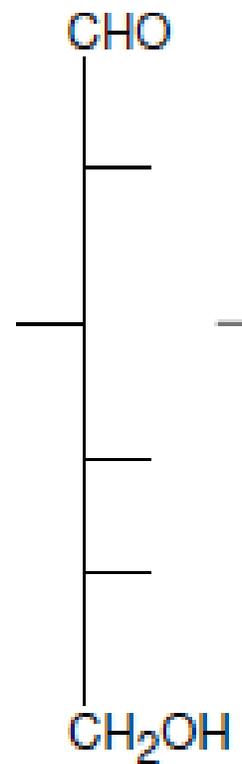
Aldose : Il y a oxydation simultanée des deux fonctions terminales (carbone 1 et 6) de la molécule ce qui donne un **diacide carboxylique** appelé **acide aldarique** : Ainsi, le gluc**ose** donne l'acide gluc**arique**, le galact**ose** donne l'acide galact**arique**



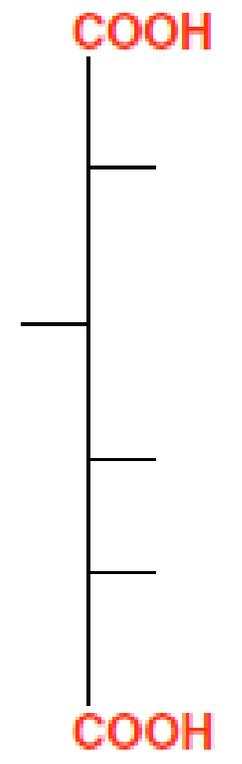
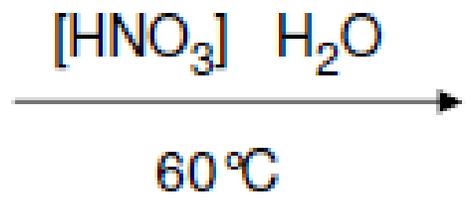
D-glucose



Acide glucarique

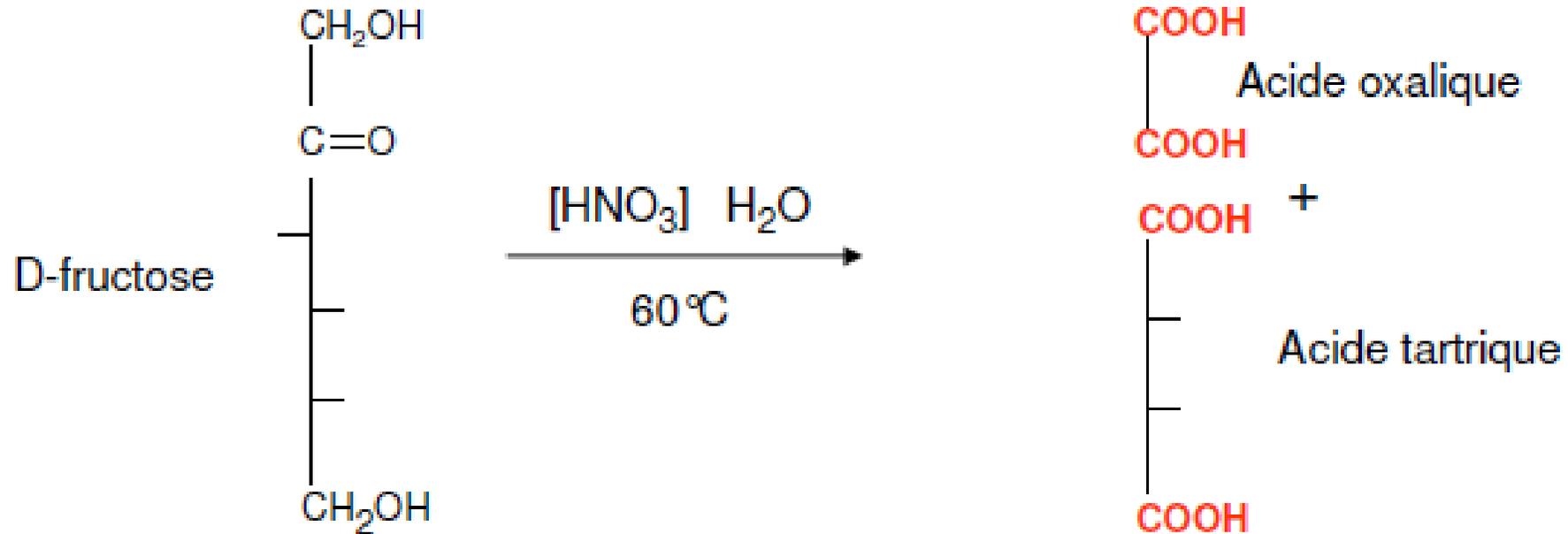


D-galactose



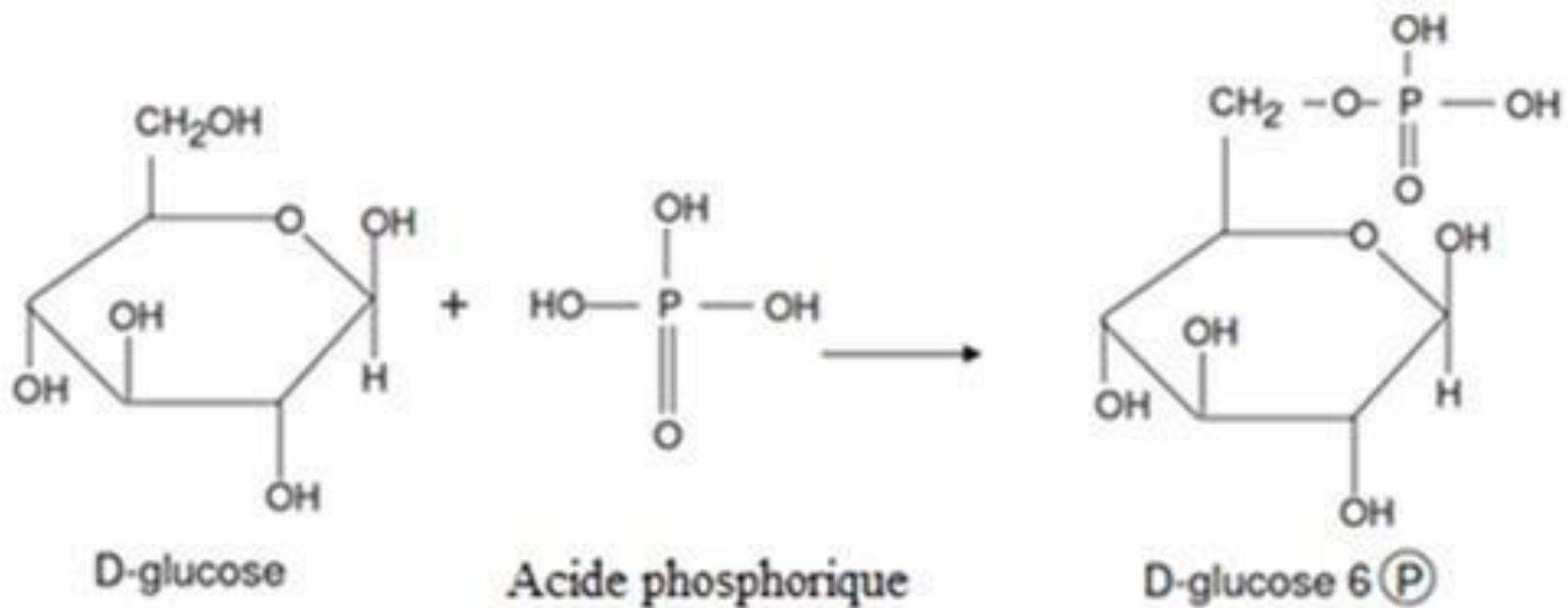
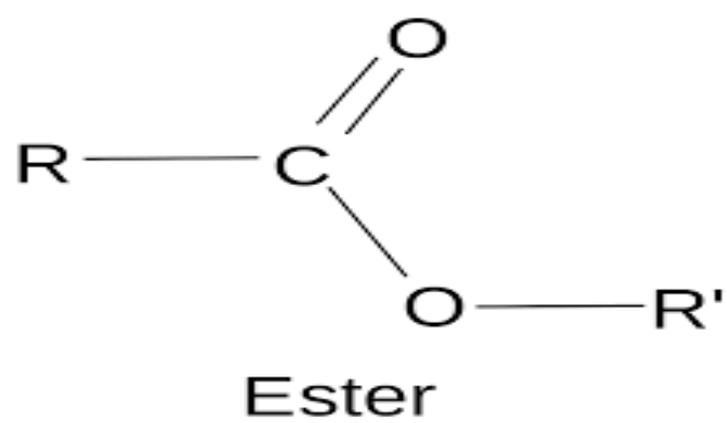
Acide galactarique

- **Cétose** : Il y a rupture de la chaîne carbonée au niveau de la fonction cétone et formation d'un mélange d'acides carboxyliques.

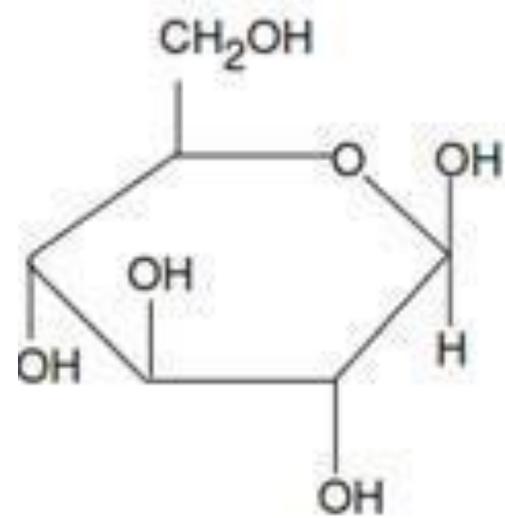


2.1.7.2. Propriétés liées à la fonction alcool

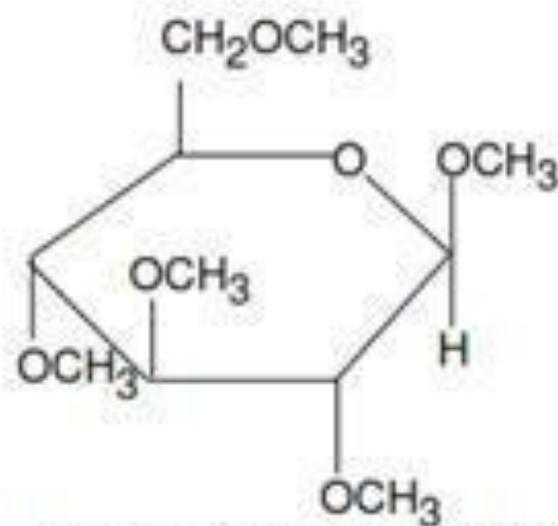
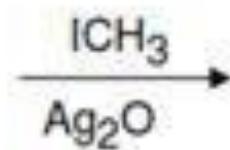
a. Formation d'esters phosphoriques : Les fonctions alcool primaire et alcool secondaire des oses peuvent être estérifiées par l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour donner des esters phosphoriques. Ces composés sont très importants sur le point de vue biologique car ils interviennent dans la majorité des réactions métaboliques. L'acide phosphorique réagit avec l'alcool primaire du glucose pour donner le glucose -6-phosphate. Ce qui correspond en fait à une **énergisation** du glucose.



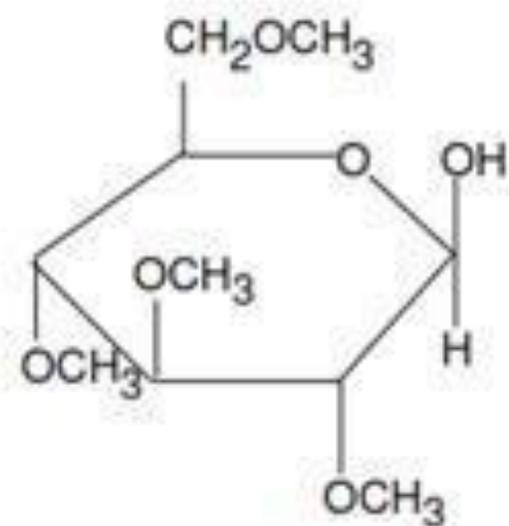
- **b. Méthylation et formation d'éthers** : Il s'agit d'une étherification. La méthylation permet de fixer un - **CH₃** sur un OH pour donner des éthers (**R-O-CH₃**).
- Au laboratoire, la méthylation des oses se fait par des agents méthylants tels que l'iodure de méthyle (ICH₃) avec l'oxyde d'argent (Ag₂O) ou bien avec du sulfate de diméthyle **(CH₃)₂SO₄** en milieu alcalin (**NaOH**). La méthylation peut être :
 - ménagée** : seul le **OH** de l'hémiacétal est alors méthylé ;
 - complète (totale, prolongée)** : appelée également **la perméthylation** où tous les **OH** libres de l'ose (qu'ils soient alcoolique ou hémiacétalique) sont méthylés.



β D-glucopyranose



2.3.4.6 tetra O-méthyl- β 1 méthyl D-glucopyranoside



2.3.4.6 tetra O-méthyl-D-glucopyranose

2.2. Les Osides

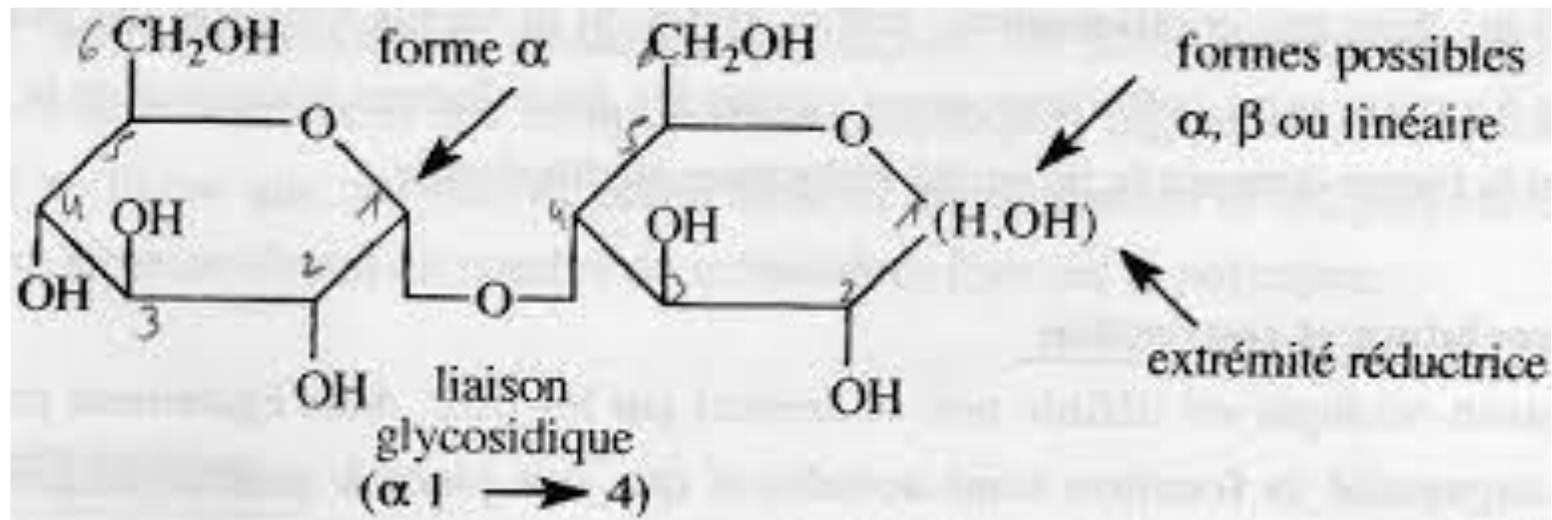
Ce sont des sucres hydrolysables ou polymères d'oses liés par des liaisons osidiques, ils peuvent être des :

- **Holosides** : leur hydrolyse ne libère que des oses. On distingue les :
 - **Oligosides** : association de 2 à 10 oses par des liaisons osidiques
 - **Polyosides** : polymère formé de 10 à plusieurs milliers d'oses
 - Polyoside homogène (ou homopolyoside) pour un polymère d'un même ose.
 - Polyoside mixte (ou hétéropolyoside) pour un enchaînement d'unités différentes.
- **Hétérosides** : leur hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycones).

2.2.1. La liaison osidique ou glycosidique

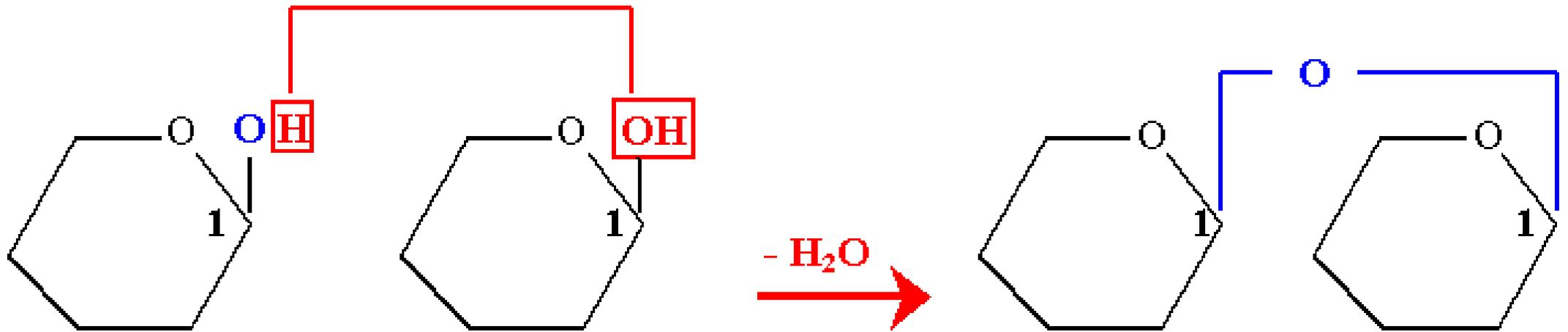
Une liaison osidique est formé par condensation entre :

- l'hydroxyle réducteur (fonction hémiacétalique) OH semi-acétalique en position α ou β d'un ose porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses).
- un hydroxyle -OH (ou -NH₂ ou -SH) d'un autre ose.



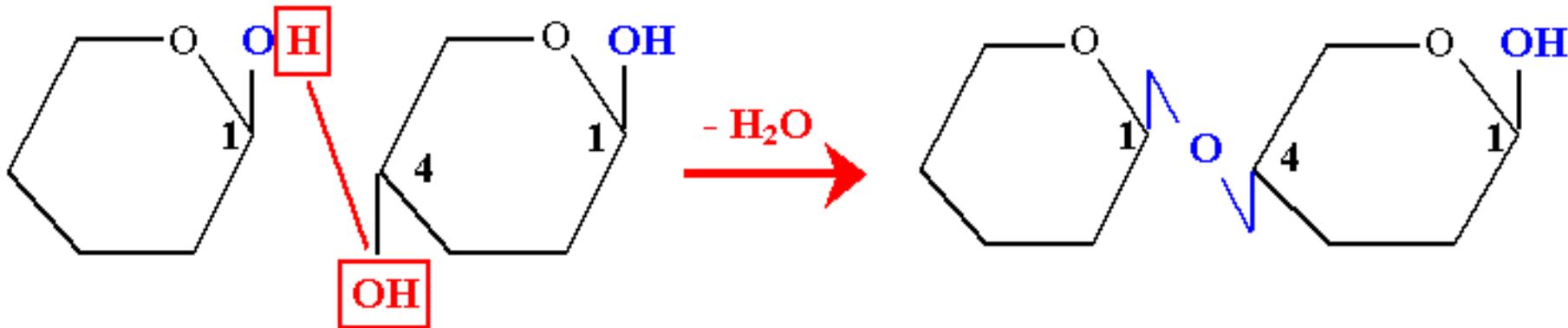
- Deux oses sont unis entre eux par une liaison osidique (ou glycosidique) pour donner un diholoside. Selon le mode de liaison des 2 oses le diholoside est non réducteur ou réducteur.

- **Diholoside non réducteur : liaison osido-oside:** Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside.



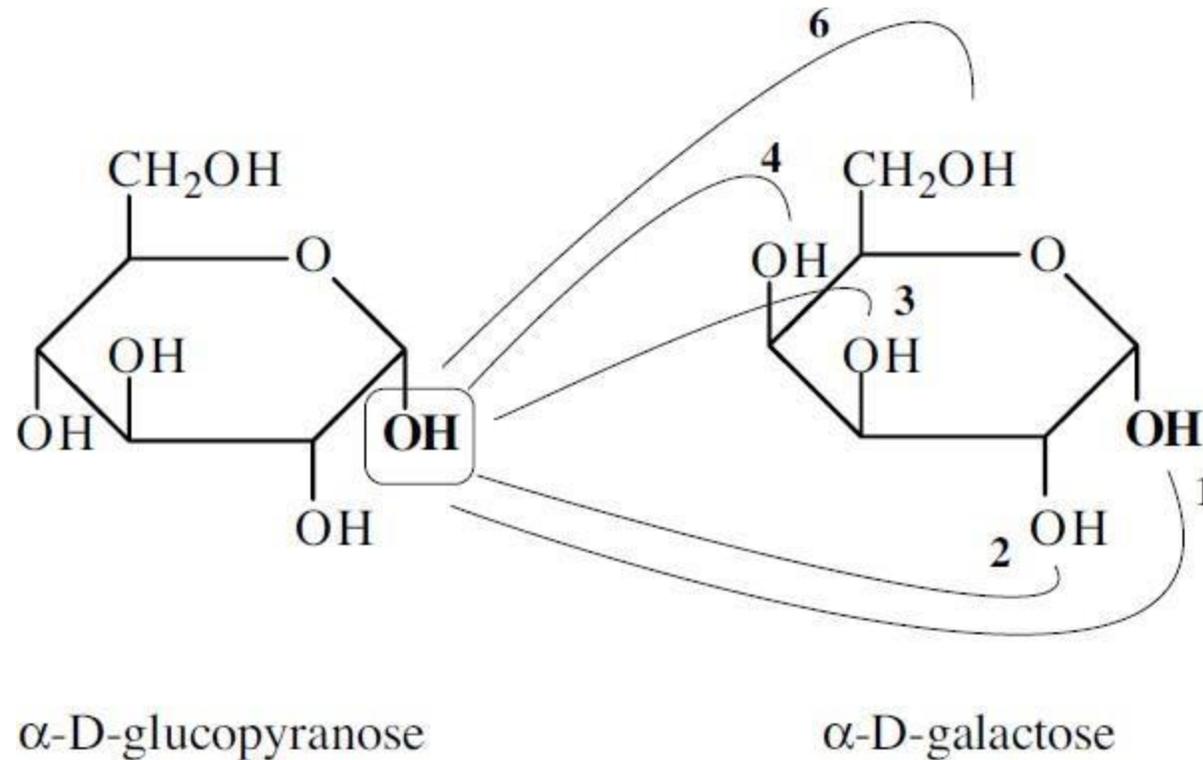
- **Diholoside réducteur : liaison osido-ose:**

Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-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.

Exemple: différentes possibilités pour lier l' α D-glycopyranose engagé par son -OH hémiacétalique à l' α D-galactopyranose.



- Si la liaison C1-C1: **Diholoside non réducteur**
- Si la liaison C1- C2,C3,C4 ou C6: **Diholoside réducteur**

2.2.2. Nomenclature et convention

- La liaison osidique est définie non seulement par les oses, mais également par l'anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique, et par le numéro de l'atome de l'autre ose.
- Génériquement le nom sera :

$\alpha/\beta, D/L-X...osyl$ ou $osido (1-n) \alpha/\beta, D/L-Y...ose/oside$

X : nom du glucide 1

Y : nom du glucide 2

n : numéro de carbone impliqué dans la liaison osidique

Osyl/osido : cela signifie que la fonction hémiacétalique du premier ose est engagée dans la liaison osidique

Ose : cela signifie que la fonction hémiacétalique du dernier ose est libre

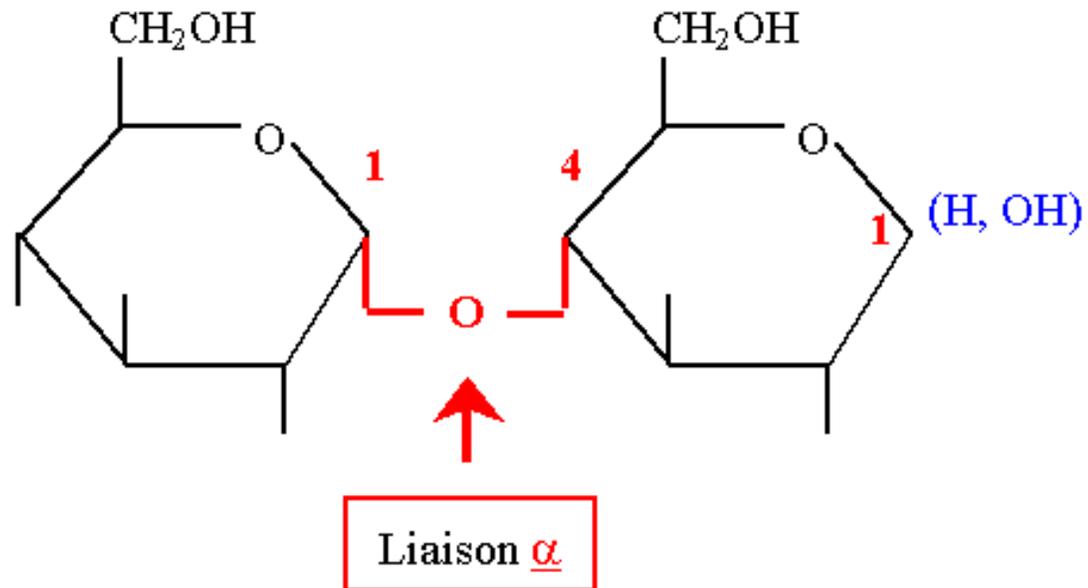
Oside : cela signifie que la fonction hémiacétalique du dernier ose est engagée dans la liaison osidique

Pour les cétooses le carbone anomérique est le C2 donc il suffit d'appliquer cette formule générique en remplaçant 1 par 2

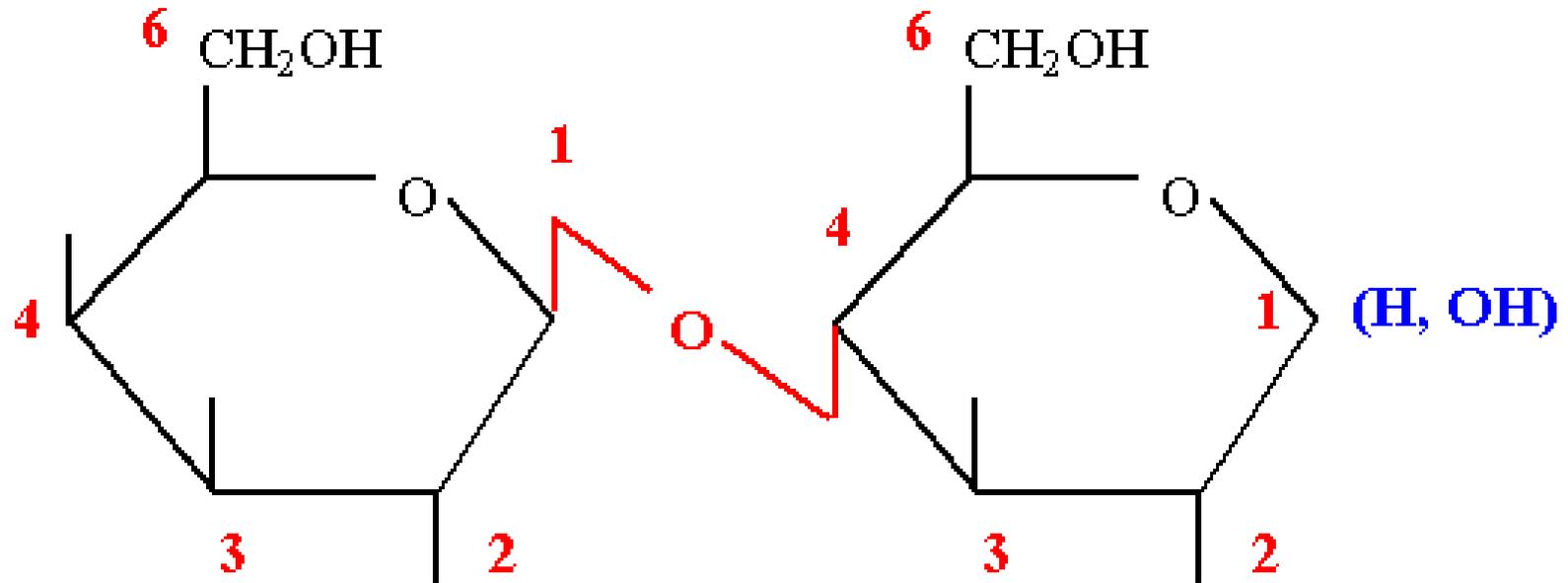
Exemple: Les principaux diholosides

- **Le Maltose** : 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.

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

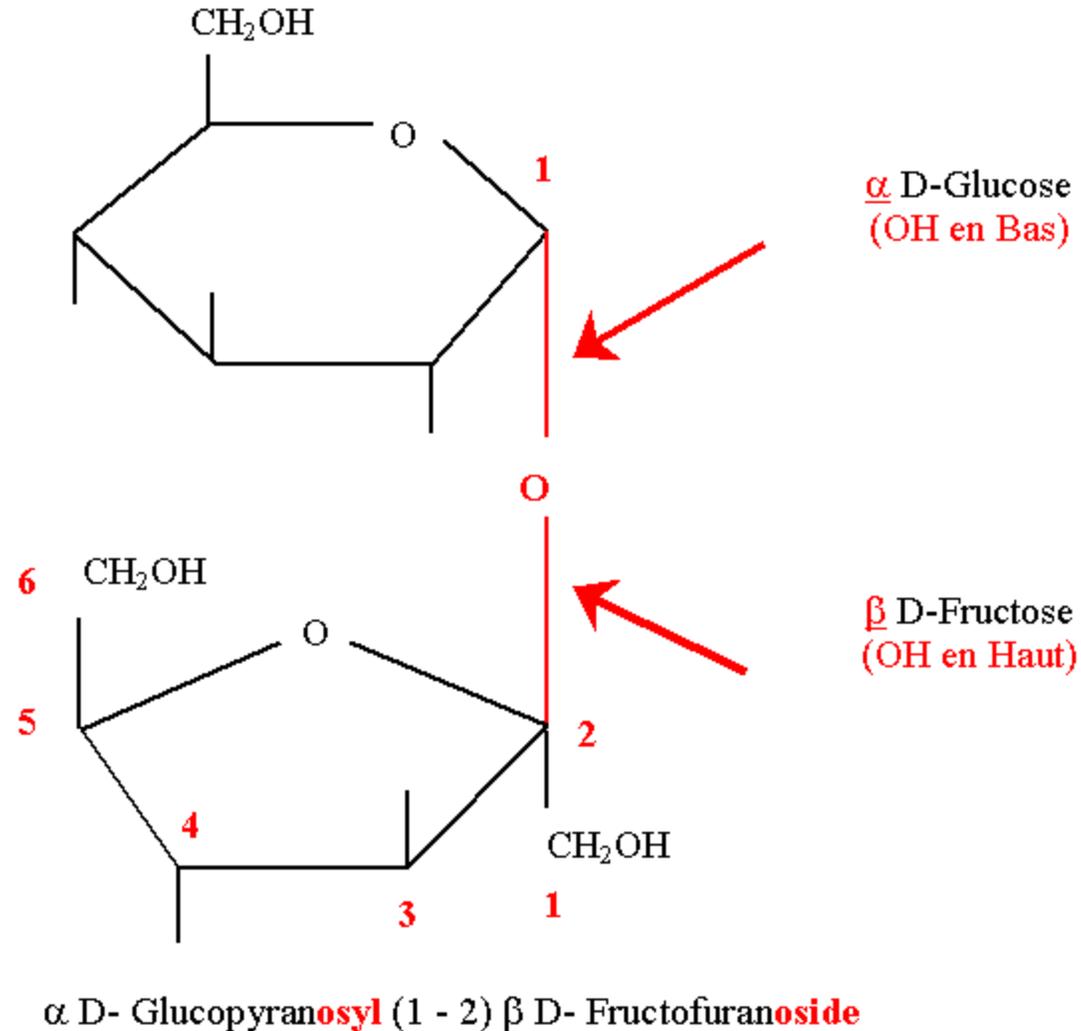


- **Le Lactose** : C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Galactose et d'une molécule de Glucose unies par une liaison β 1-4 osidique.



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

- **Le Saccharose** : C'est un diholoside non réducteur, constitué d'une molécule de Glucose et d'une molécule de fructose unies par liaison α 1-2 osidique.

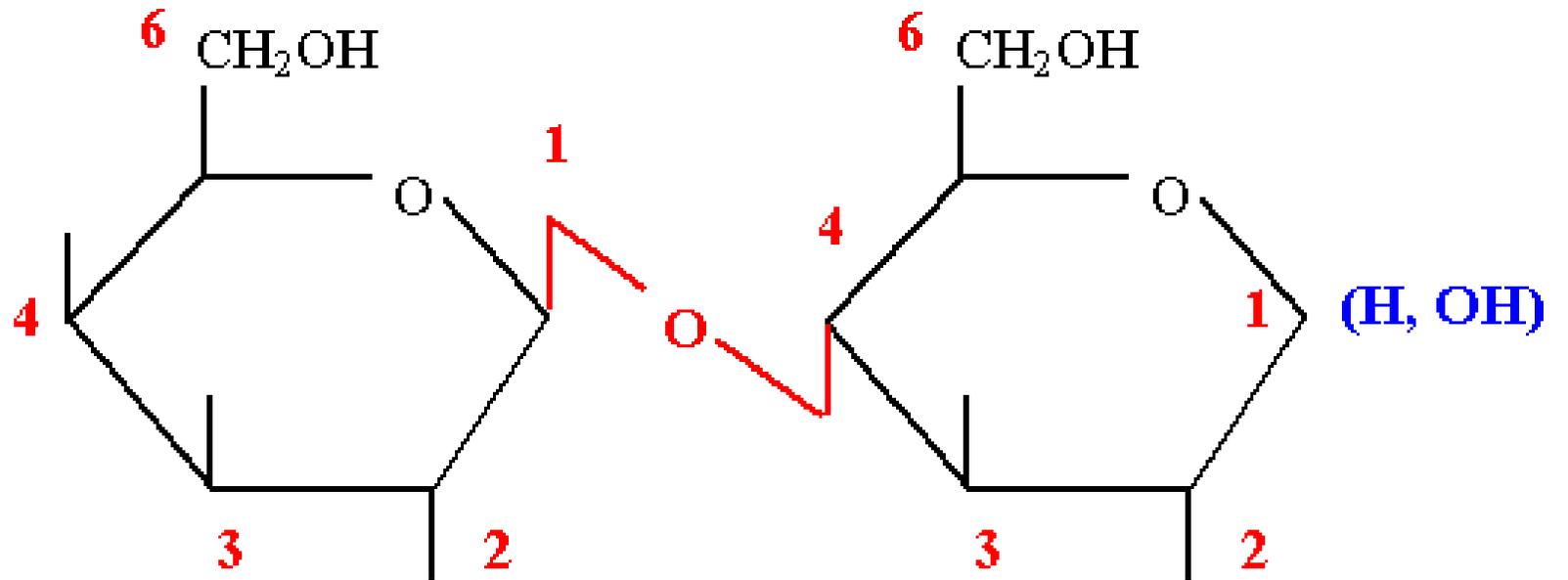


2.2.3. *Les holosides*

1. Les oligosides : Trois diholosides existent à l'état libre, leur formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$, il s'agit du lactose (lait animal), du saccharose (végétal) et du thréalose (hémolymphe des insectes, champignons). Les autres proviennent de l'hydrolyse de polyosides.

1.1. Les diholosides réducteur :

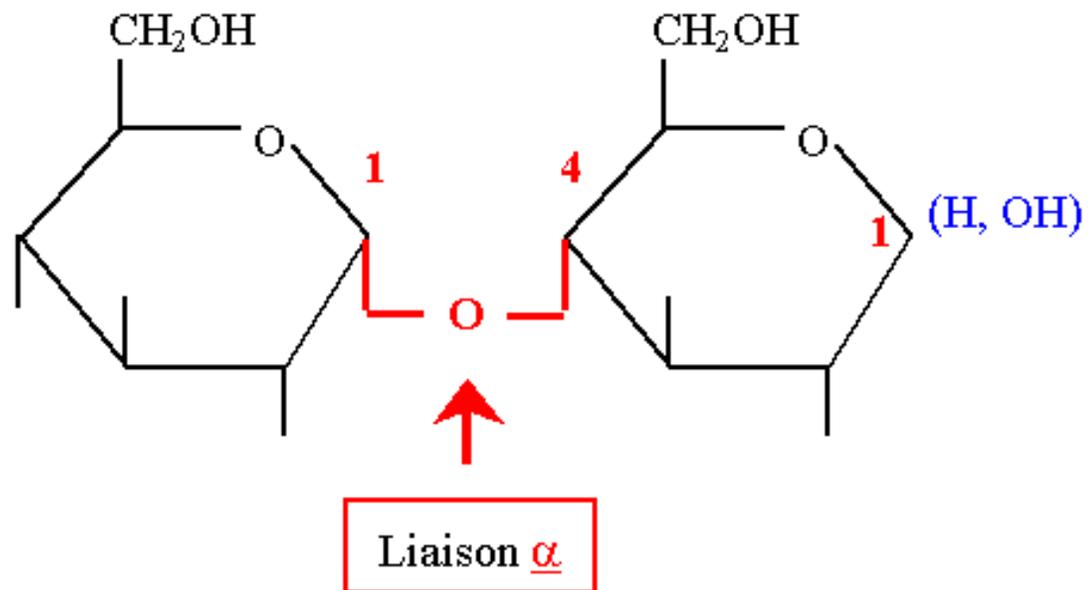
Lactose : C'est le sucre du lait des mammifères à une concentration d'environ 50g/L.



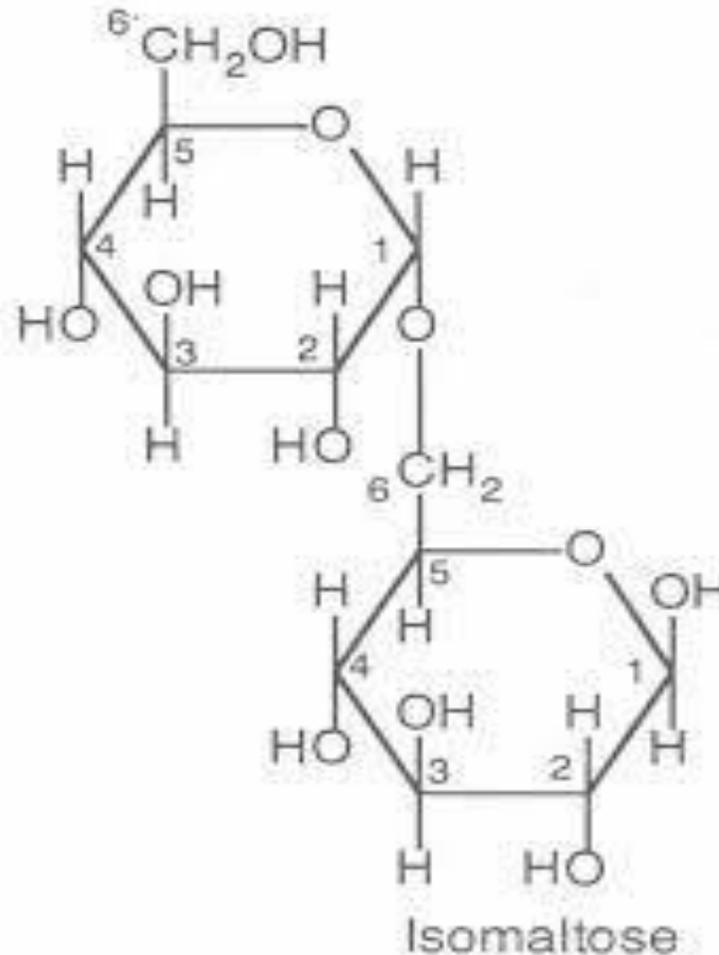
β D- Galactopyranosido (1 - 4) D- Glucopyranose
osyl

- **Maltose** : C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose.

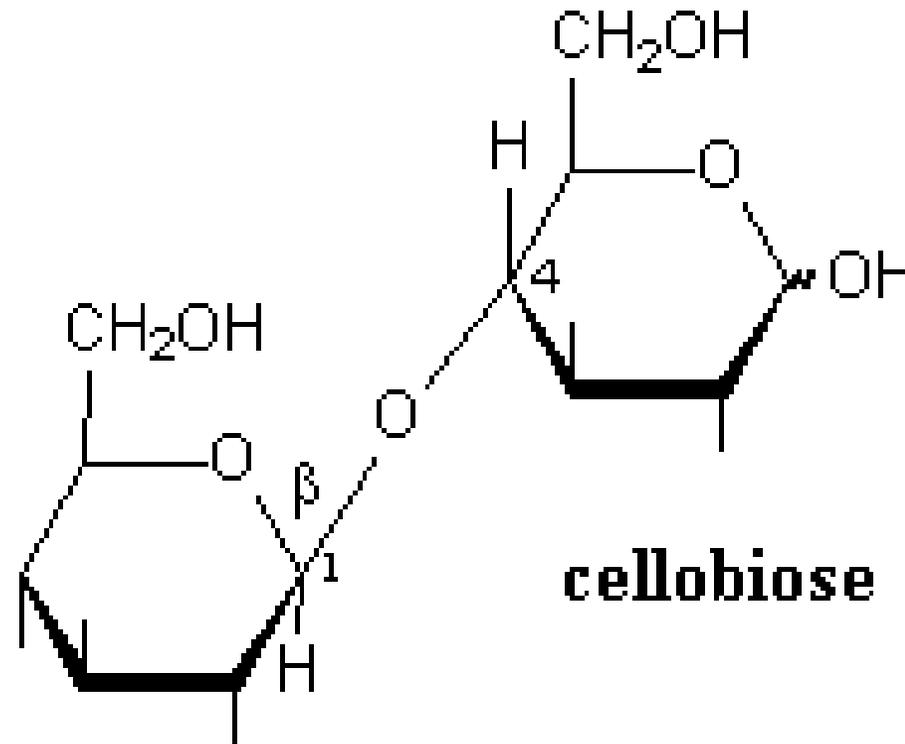
Maltose = α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



- **Isomaltose** : C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Il est formé de deux glucoses reliés par une liaison de type (α 1-6).



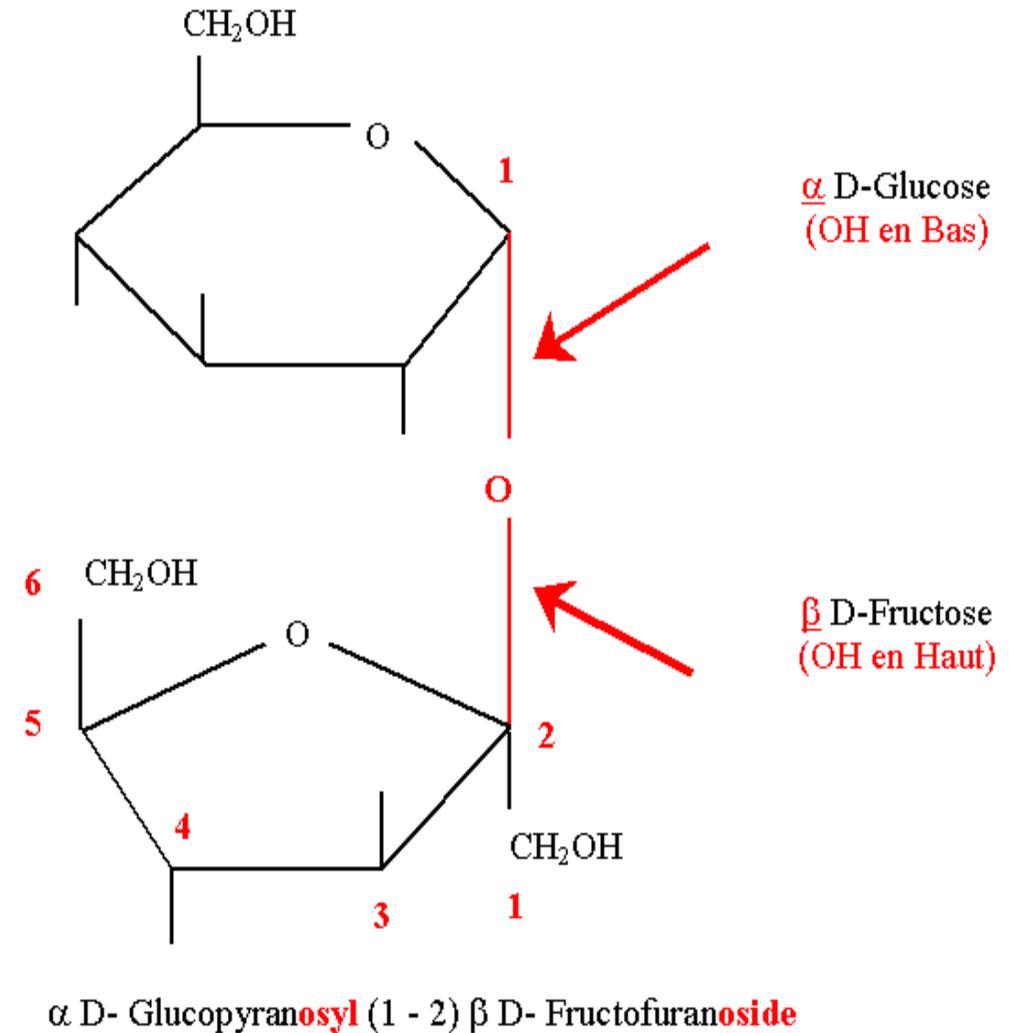
- **Cellobiose** : C'est un produit de dégradation de la cellulose. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose. Il est formé de deux glucoses reliés par une liaison de type (β 1-4).



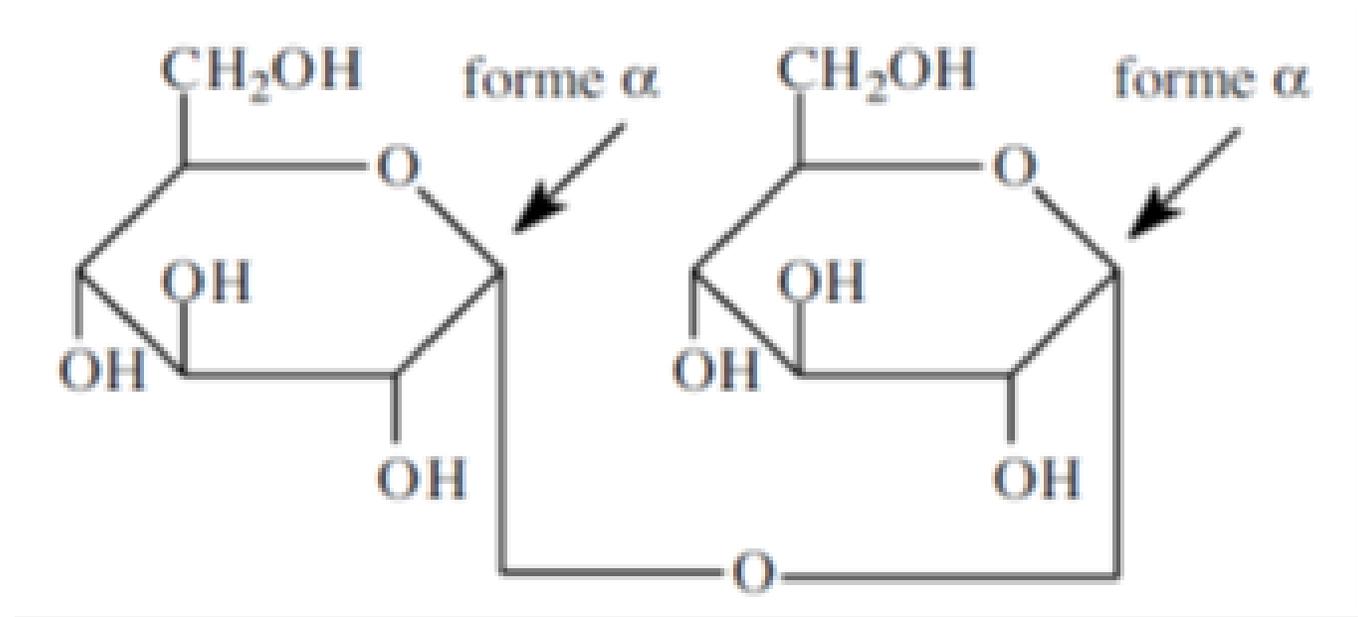
β -D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose

1.2. Les diholosides non réducteur :

Saccharose : C'est un diholoside que l'on trouve dans les végétaux. Produit intermédiaire de la photosynthèse, il est le vecteur glucidique dans les plantes. Il est mis en réserve dans les tiges de la canne à sucre et dans les racines des betteraves.



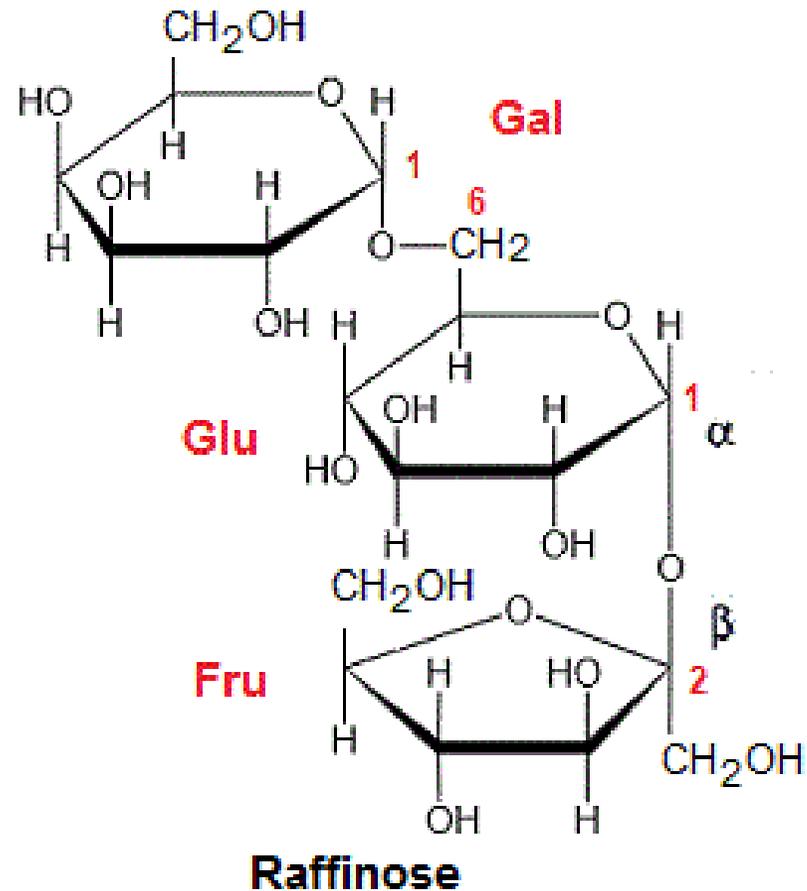
- **Tréhalose** : C'est un diholoside que l'on trouve dans les champignons, les bactéries ou encore dans l'hémolymphe d'insectes. De nombreux organismes l'accumulent en réponse à des chocs thermiques (froid) ou à la dessiccation.



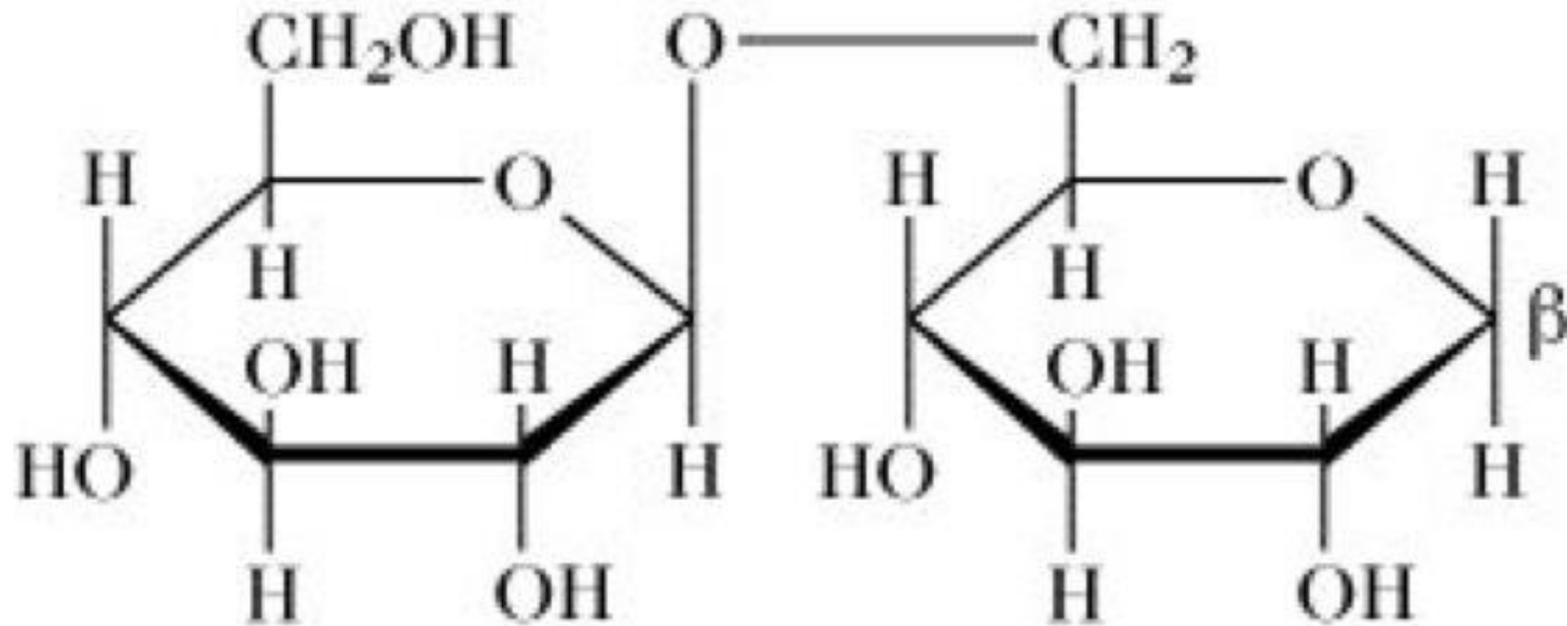
α D-glucopyranosyl (1-1) α D-glucopyranoside

1.3. Autres oligosides :

Raffinose : c'est un triholoside présent dans la betterave est éliminé lors du raffinage du sucre.



- **Gentianose** : présent dans la gentiane.



2. Les polysides : Ils sont constitués par l'enchaînement de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers d'oses. On parle aussi de polysaccharides. Ils remplissent dans la nature deux types de fonctions principales :

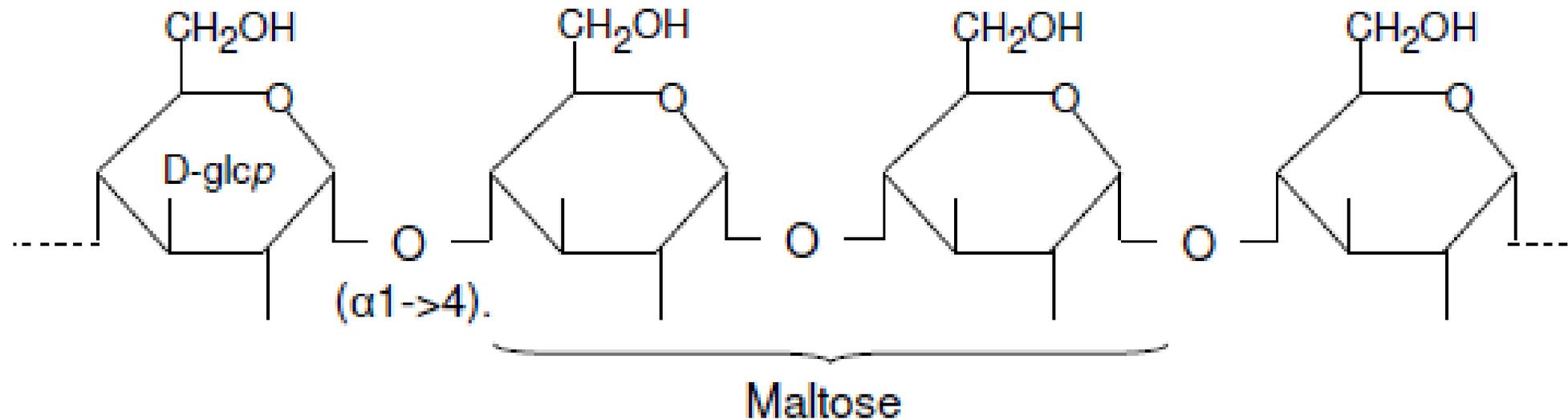
- **Réserve énergétique** (amidon, glycogène,... dont les oses sont associés par des liaisons osidiques en position α).

- **Rôle structural** dans certaines cellules (cellulose, chitine,... dont les oses sont associés par des liaisons osidiques en position β).

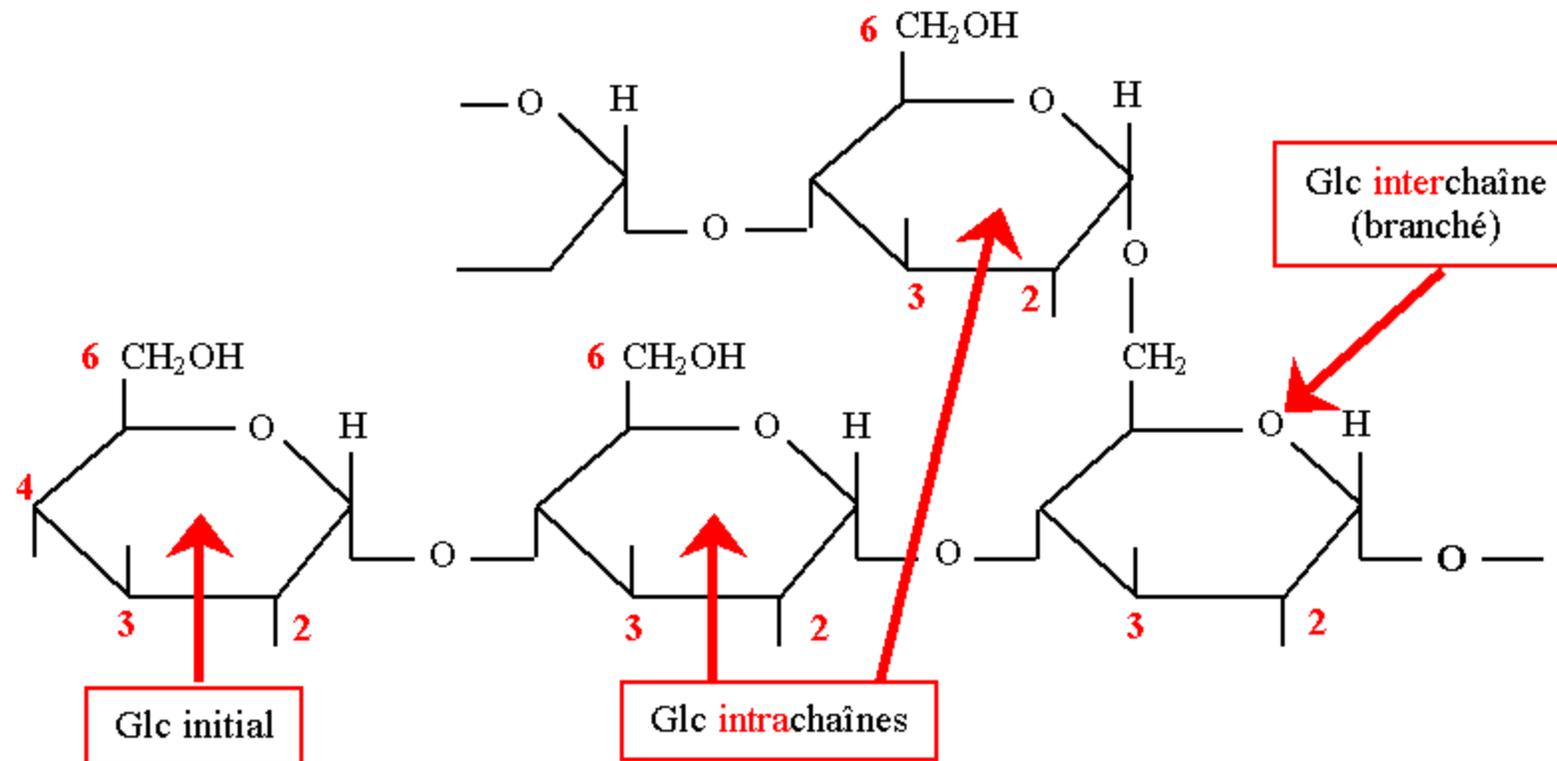
2.1. Les polysides de réserve :

Amidon : C'est un haut polymère insoluble dans l'eau froide bien qu'hydrophile. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- **L'amylose** qui représente 20% de l'amidon (300 à 1000 résidus de D-glucose, liés par une liaison glycosidique (α 1-4) est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

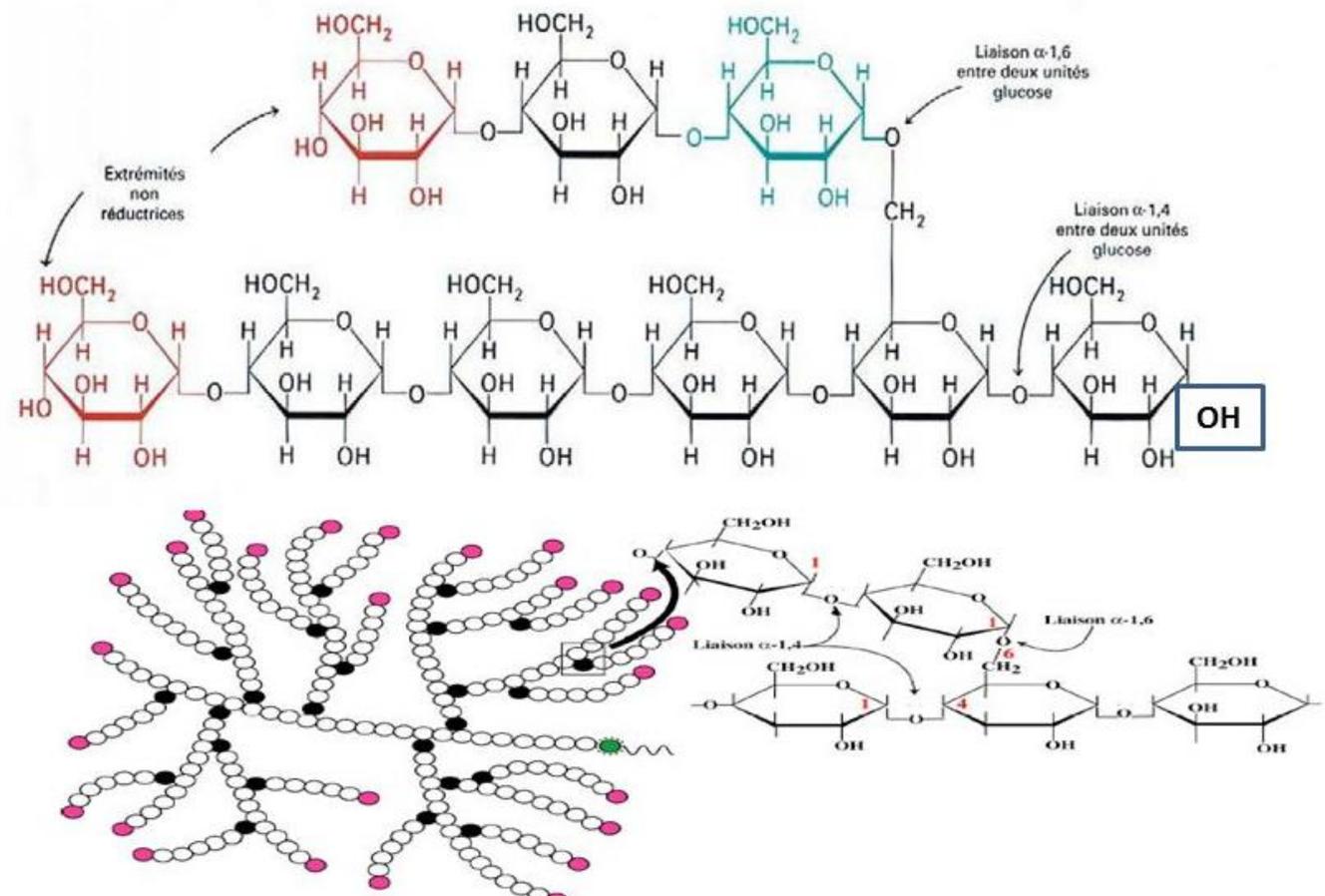


- **L'amylopectine** qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux. L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur et une structure ramifiée. Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en $\alpha 1-4$ et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en $\alpha 1-6$ se répétant environ tous les 20 à 30 résidus .

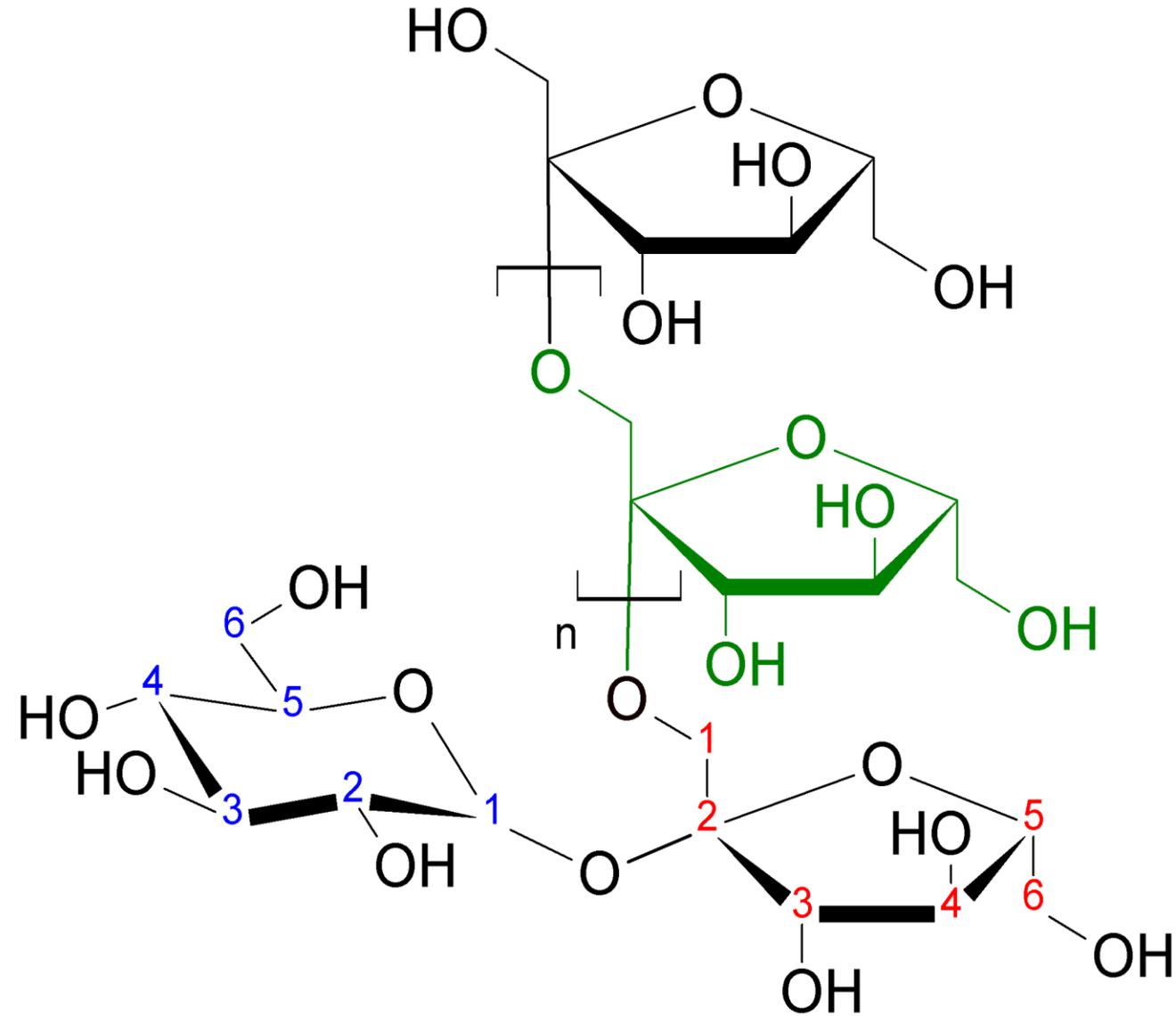


• **Glycogène** : C'est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles. Sa structure est celle de l'amylopectine mais plus compacte avec les différences suivantes :

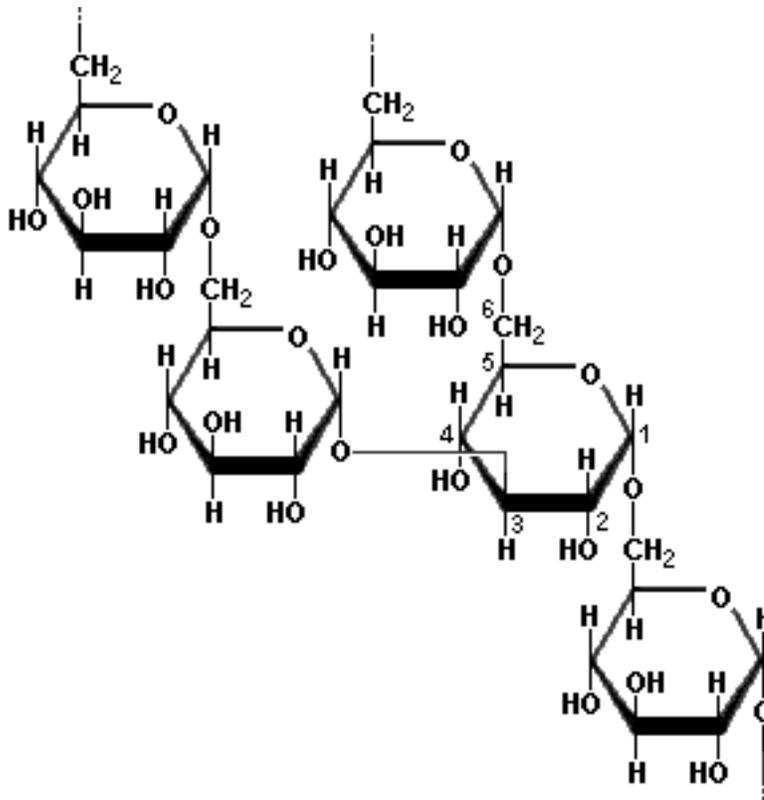
- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule.
- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte



- **Inuline** : C'est un polymère de β -D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons osidique (β 2-1) que l'on trouve chez certains végétaux : artichauts. C'est le seul composé de réserve en configuration β connu.



- **Dextranes** : Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères d' α -D-glucose liés par des liaisons (α 1-6), avec d'occasionnels branchements sur les **C3** ou **C4**. Ils sont un composant de la plaque dentaire, produit de la prolifération bactérienne buccale.

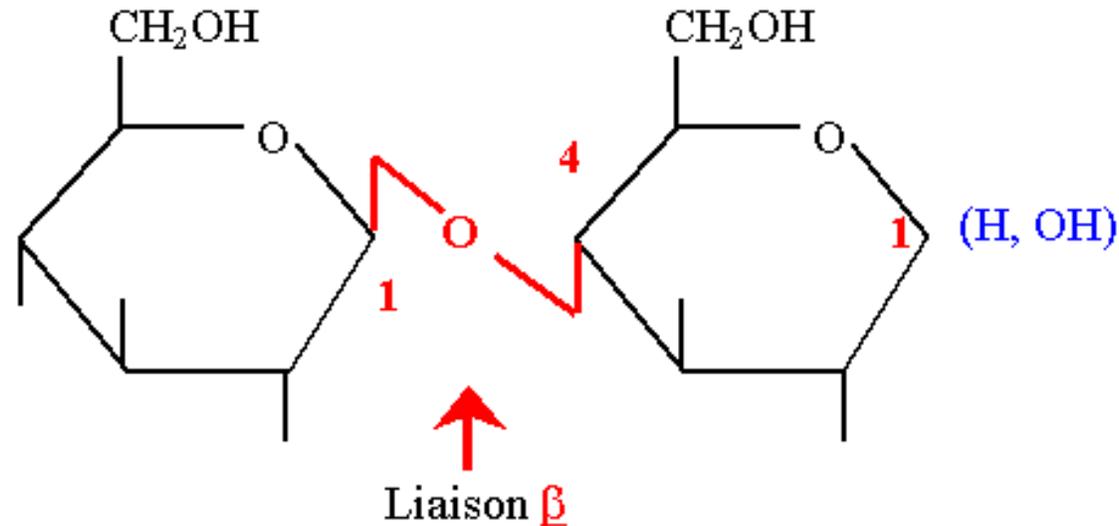


2.2. Les polysides de structure :

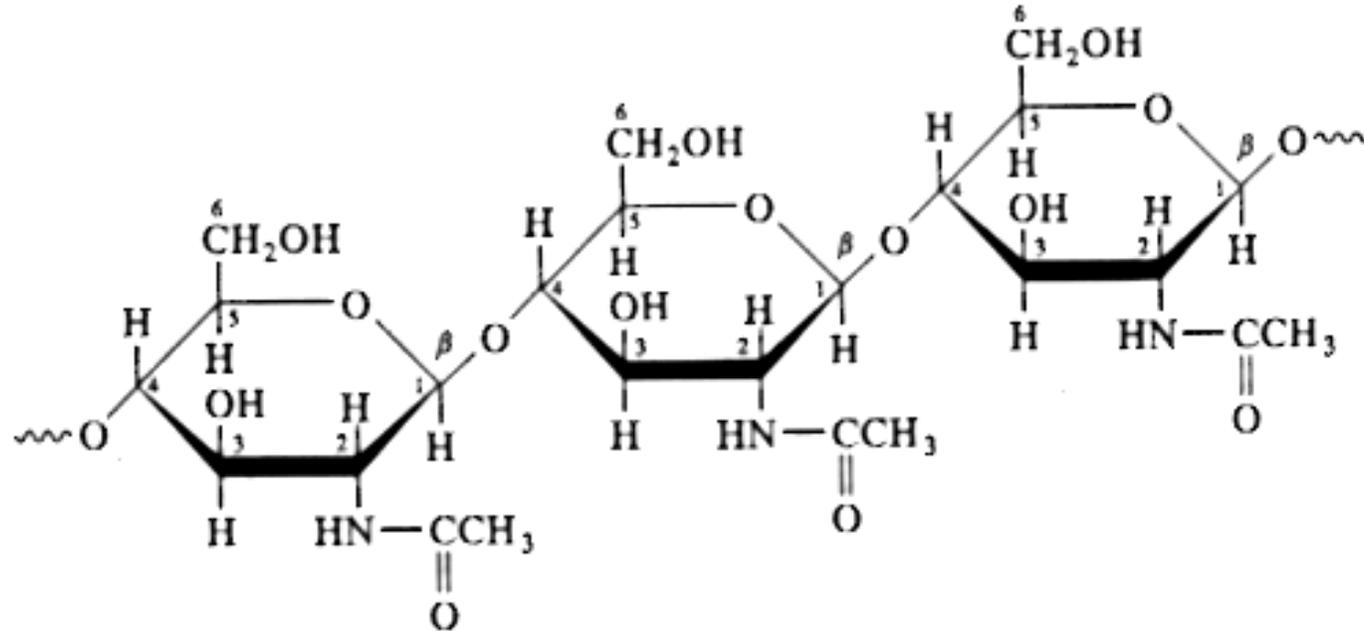
Cellulose : Présente chez certaines bactéries, elle est le constituant majeur des fibres de parois végétales. C'est un polymère linéaire dont la liaison glycosidique est du type : (β 1-4).

La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre (végétales), mais ne constitue pas une source de glucose sauf pour les ruminants. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme.

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



- **Chitine** : Substance organique azotée, elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine. Ce polymère GlcNac (β 1-4) a la même structure que la cellulose. On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).



2.2.4. *Les hétérosides*

- On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de glycoconjugués :
- ***Glycolipides*** : association d'oligo ou polysides avec les lipides de membranes des cellules animales ou bactériennes.
- ***Protéoglycannes (PG)*** : des polysides souvent très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) sont associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)

- ***Glycoprotéines (GP)*** : ce sont des protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes dont la fraction varie en général de 1 à 20%.
- ***Peptidoglycannes*** : réseau de polysides reliés par de nombreux petits peptides.
- ***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).

LES GLUCIDES

