

Université Badji-Mokhtar-Annaba
Faculté de Médecine
1^{ère} année Médecine.

MODULE: BIOCHIMIE

Chapitre 1: Les glucides



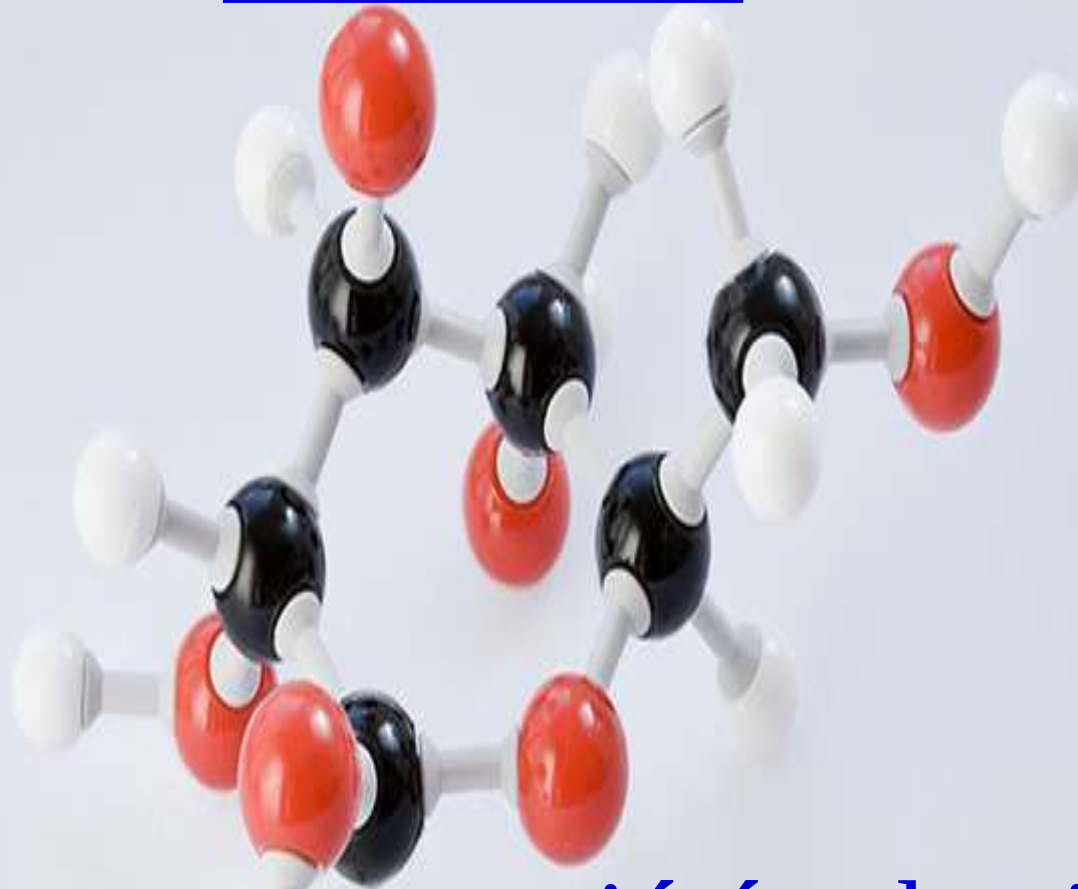
DAROU-MOKADDEM H.

D^r Daroui-Mokaddem H.

Plan du chapitre

- **Partie A:** Structure et propriétés physico-chimique des glucides.
- **Partie B:** Digestion des glucides alimentaires, glycolyse, cycle de Krebs.
- **Partie C:** Néoglucogenèse.
- **Partie D:** Voie des pentoses phosphate.
- **Partie E:** Métabolisme du glycogène.

Partie A:

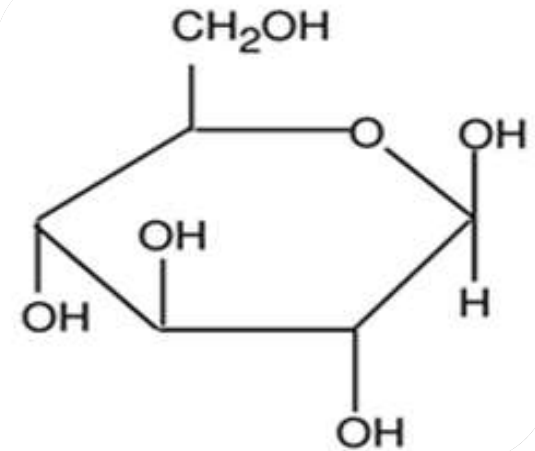


Structure et propriétés physico-chimique des glucides

Sommaire

- Introduction
- Rôles biologiques
- Classification
- Les oses
 - Structure linéaire
 - Stéréo-isomérie-chiralité
 - Structure cyclique
 - Propriétés physiques
 - Propriétés chimiques
 - Dérivés d'oses
- Les osides
 - Holosides
 - Hétérosides.

Honey is sweet
because it contains
glucose & fructose!



1- Introduction

- Les glucides (Sucre ou saccharides) sont les biomolécules les plus abondantes dans la matière vivante (**cellules animales, végétales et microorganismes**).
- La majeure partie des glucides de la planète est produite par la photosynthèse, ils seront par la suite les précurseurs métaboliques de presque toutes les autres biomolécules du monde vivant.
- Les glucides constituent un ensemble de substances dont les unités de base sont les sucres simples appelés oses ou monosaccharides.
- On les appelle aussi hydrates de carbone, ce terme provient de la formule globale $(C_nH_{2n}O_n)$ ou $(CH_2O)_n$ où $n \geq 3$.

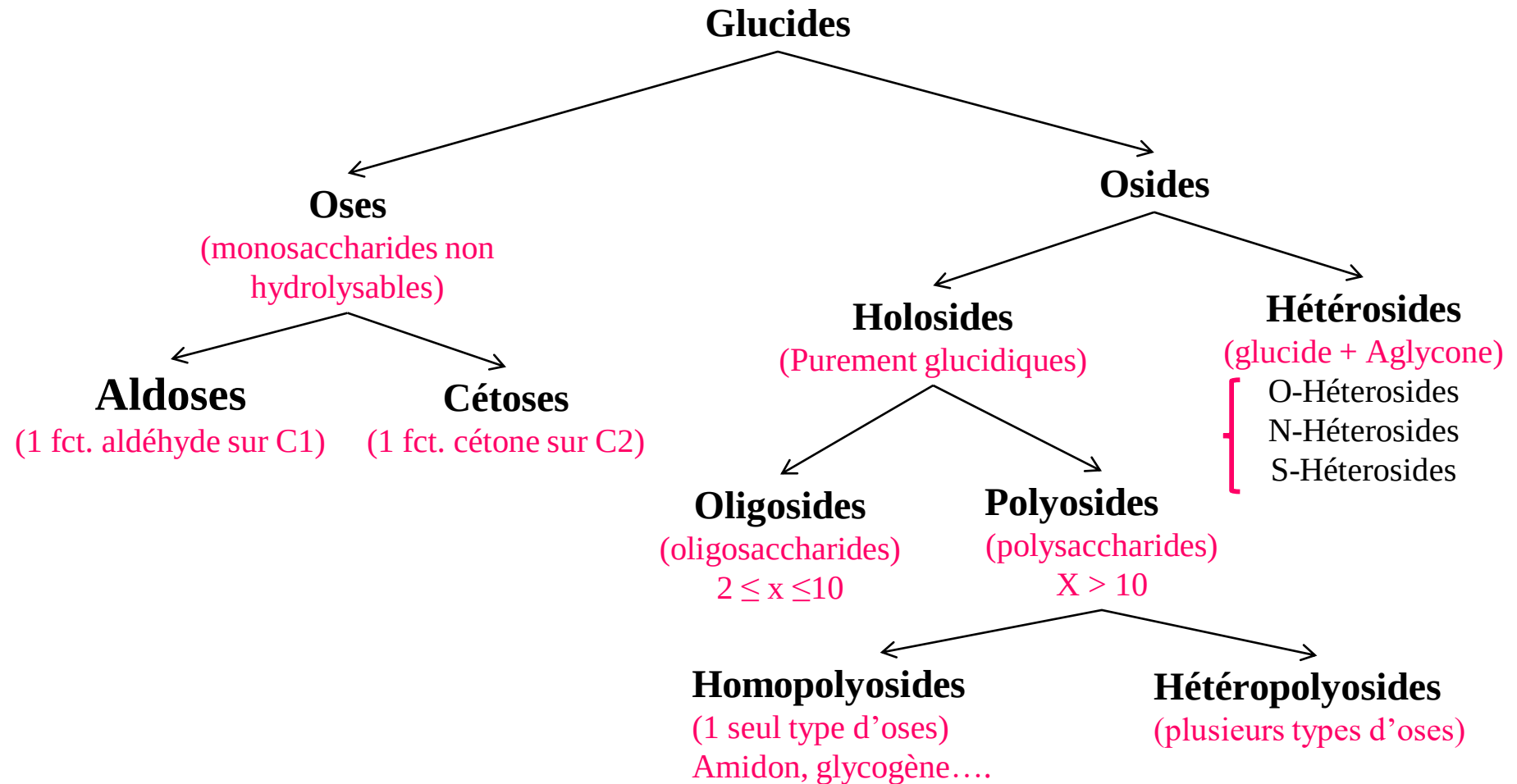
Certains contiennent en plus: N, P ou S.

2- Rôles biologiques

- Les glucides servent de réserve énergétique sous forme polymérisée (amidon, glycogène).
- Ils jouent un rôle de structure (cellulose, chitine...).
- Ils interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules: les polysides des groupes sanguins, les polysides antigéniques des bactéries...
- Ils font partie intégrante des biomolécules fondamentales telles que les acides nucléiques (ribose et désoxyribose), les coenzymes, les vitamines, les antibiotiques,



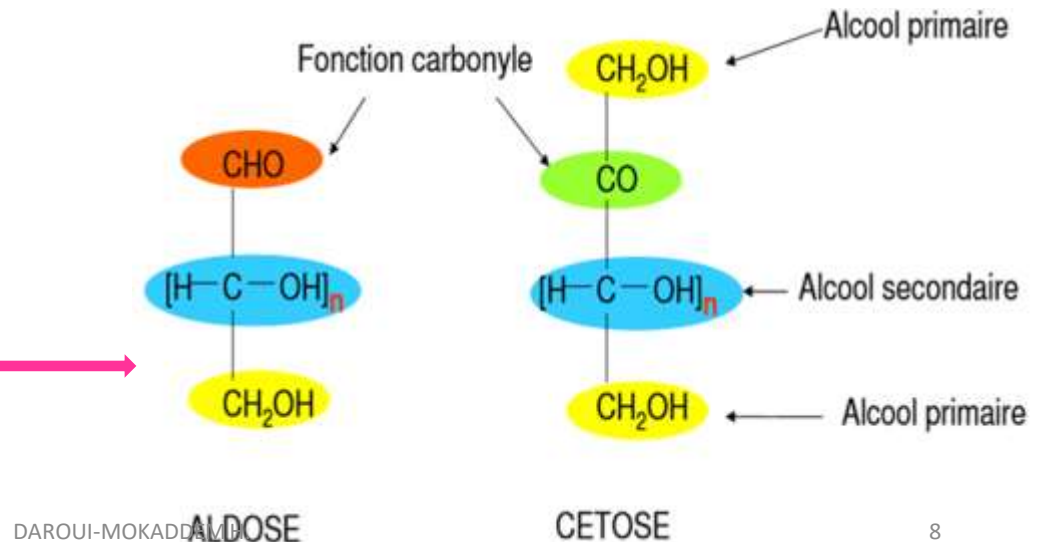
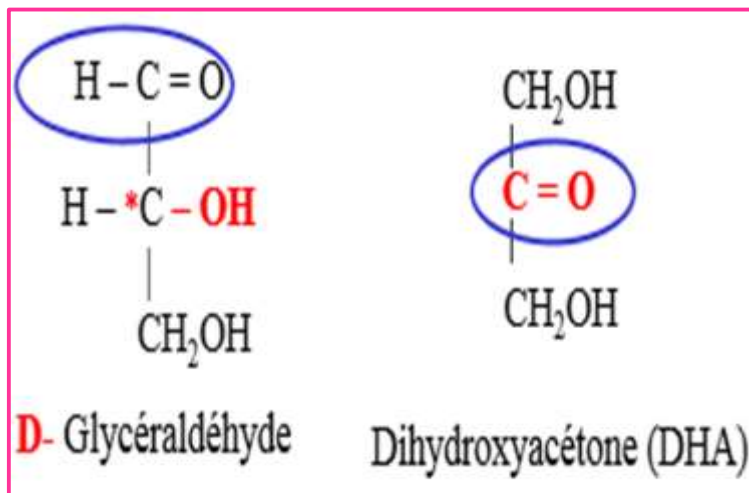
3- Classification



4- Structure linéaire des oses:

Définition des oses

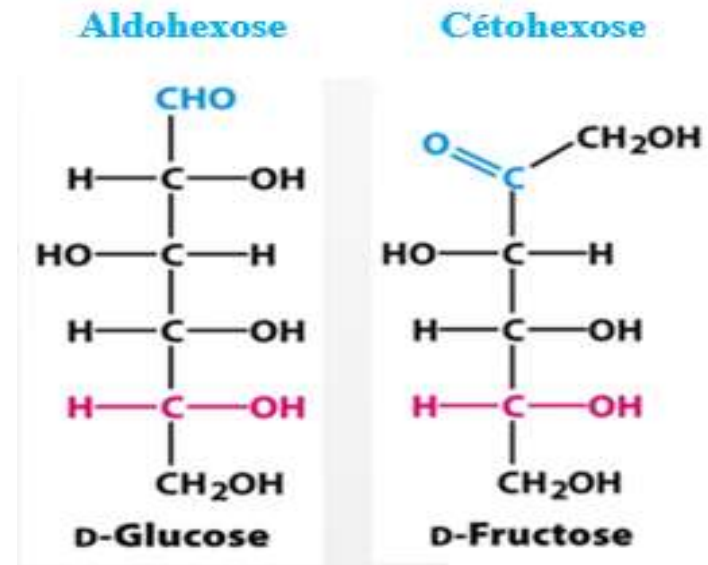
- Oses: Glucides simples ou monosaccharides non hydrolysables.
- Ce sont des polyalcools qui comportent une fonction aldéhyde ou cétone.
- Leur formule empirique est $(C_nH_{2n}O_n)$ exp. Glucose $C_6H_{12}O_6$.
- Les plus simples sont les trioses ($n = 3$), glycéraldéhyde (Aldose) et dihydroxyacétone (Cétose).



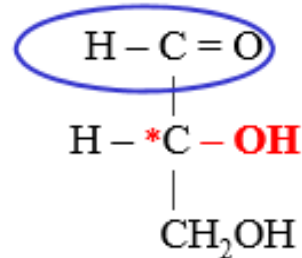
Nomenclature des oses

- Le nombre d'atomes de carbones de la chaine (3 à 8 C): (Triose, tétrose; pentose, hexose, heptose, octose).
- La fonction (Aldoses ou cétooses).
- Les deux classifications peuvent être combinées:

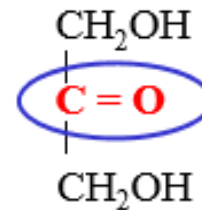
- 3 C = Triose (Aldotriose ou Cétotriose)
- 4 C = Tétrose (Aldotétrose ou Cétotétrose)
- 5 C = Pentose (Aldopentose ou Cétopentose)
- 6 C = Hexose (Aldohexose ou Cétohexose).



Exemples d'oses

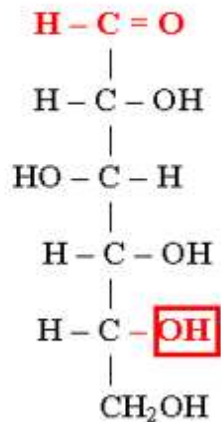


D- Glycéraldéhyde
D-Aldotriose



Dihydroxyacétone (DHA)
D-cétotriose

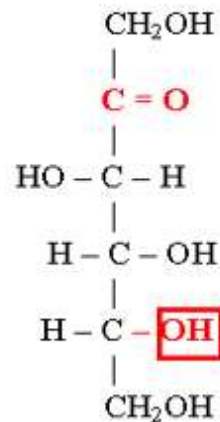
D Aldohexose



1
2
3
4
5
6

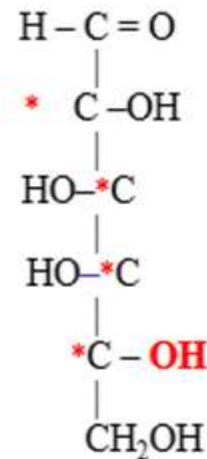
D- Glucose

D Cétohexose



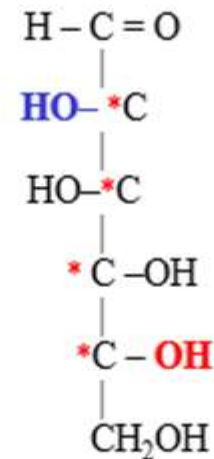
D- Fructose

D Aldohexose



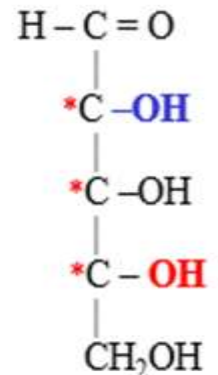
D Galactose

D Aldohexose



D Mannose

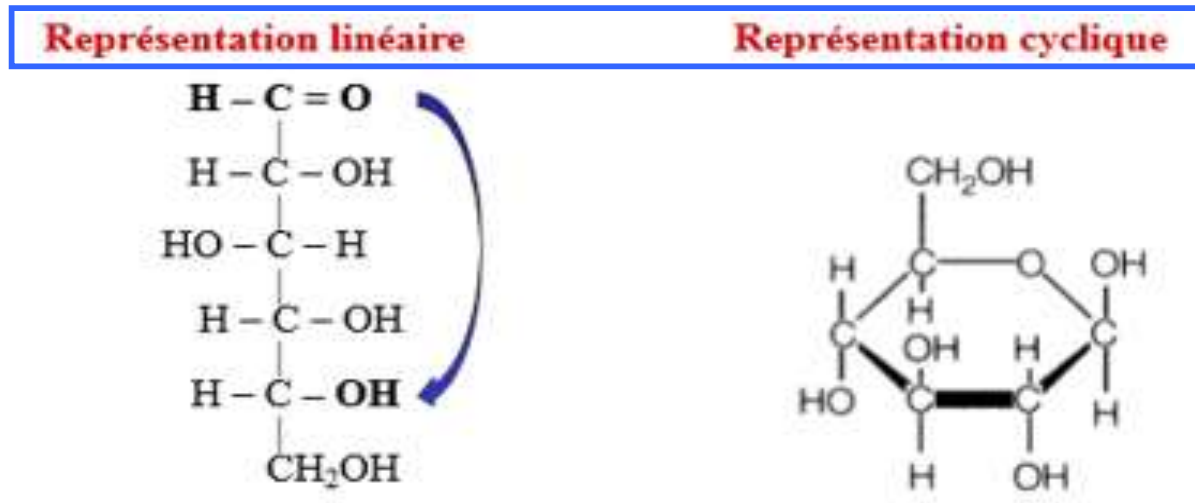
D Aldopentose



D Ribose

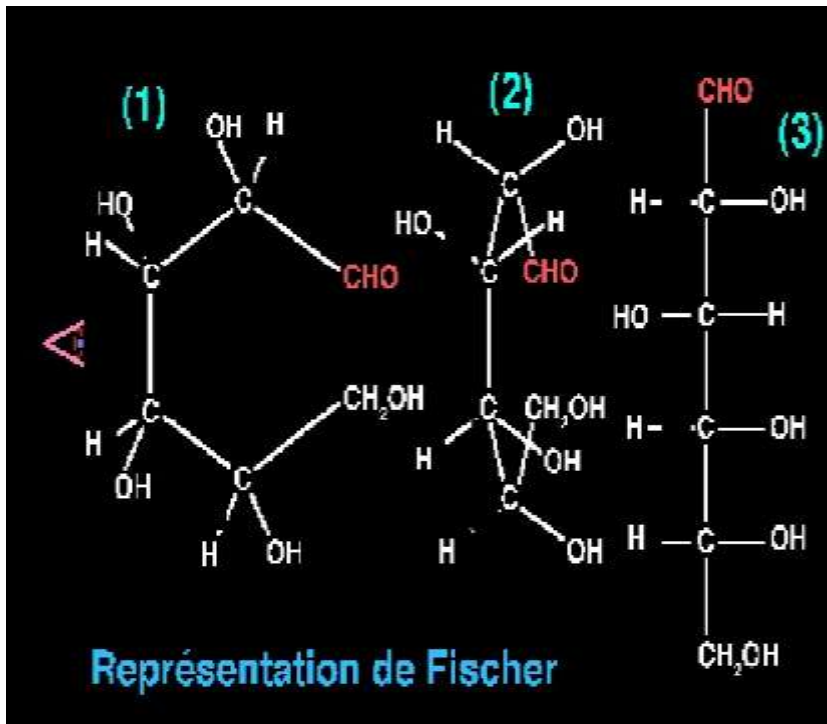
Représentation des oses

Il existe deux manières de représenter les oses:



Il s'agit du même ose, le D-glucose cyclisé sur lui même .

Représentation Linéaire de Fischer

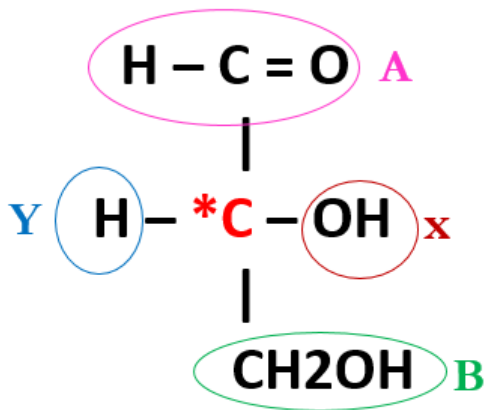


- La fonction la plus oxydée (carbonyle: Ici **CHO**) est dirigée vers le haut.
- La fonction la plus réduite (**CH₂OH**) vers le bas.
- La chaîne carbonée est désignée par un trait vertical, alors que seul l'alcool secondaire est désigné par un trait horizontal dirigé vers la droite (R) ou vers la gauche (S).

5- Stéréo-isomérisie - Chiralité

Carbone asymétrique : Carbone qui porte quatre substituants différents.

Exp: Structure du D-glycéraldéhyde.

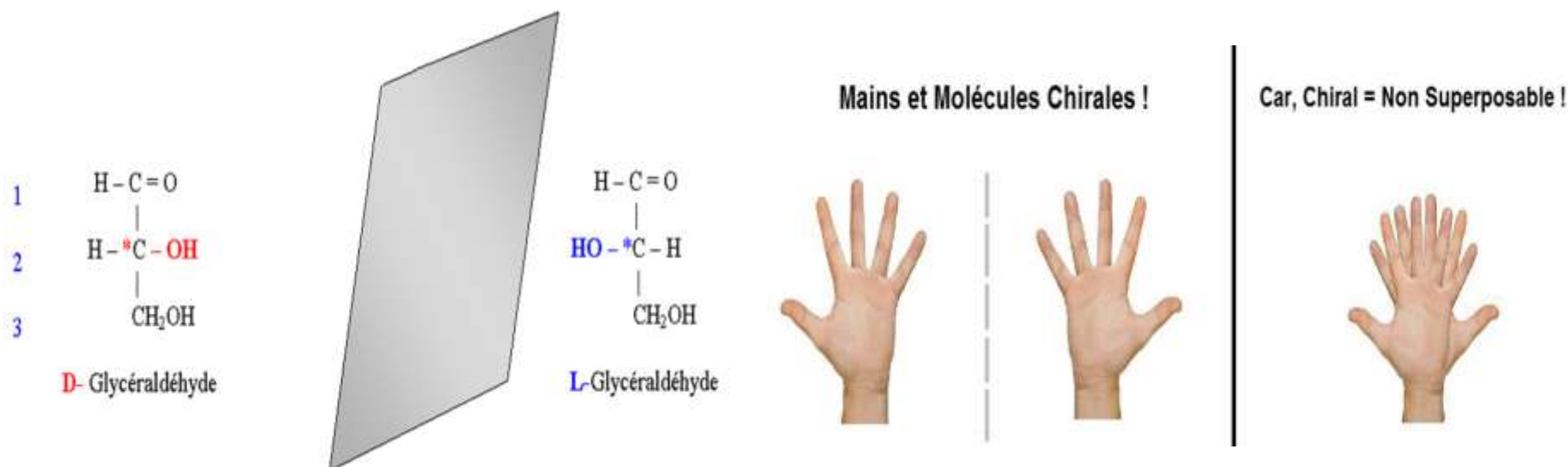


➤ Le carbone N° 2 est **asymétrique (C*)** ou **chiral**, lié à quatre groupes différents (**A** , **B**, **X**, **Y**).

D-Glycéraldéhyde

5- Stéréo-isomérie – Chiralité (Suite)

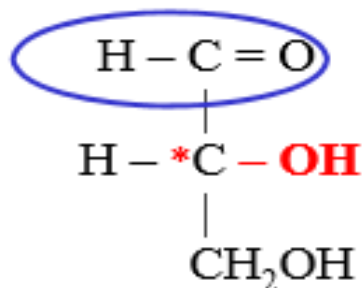
- Cela implique que le glycéraldéhyde peut donc exister sous deux configurations possibles, non superposables mais image l'une de l'autre dans un miroir appelées **énantiomères**.



Images en miroir = molécules chirales, stéréoisomères

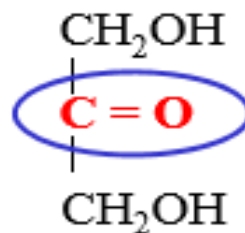
Le glycéraldéhyde possède 1 C* (C₂*) et présente 2 formes Stéréoisomères: le **D** et **L** glycéraldéhyde (**énantiomères**) .

5- Stéréo-isomérie – Chiralité (Suite)



D- Glycéraldéhyde

Aldotriose



Dihydroxyacétone (DHA)

Cétotriose

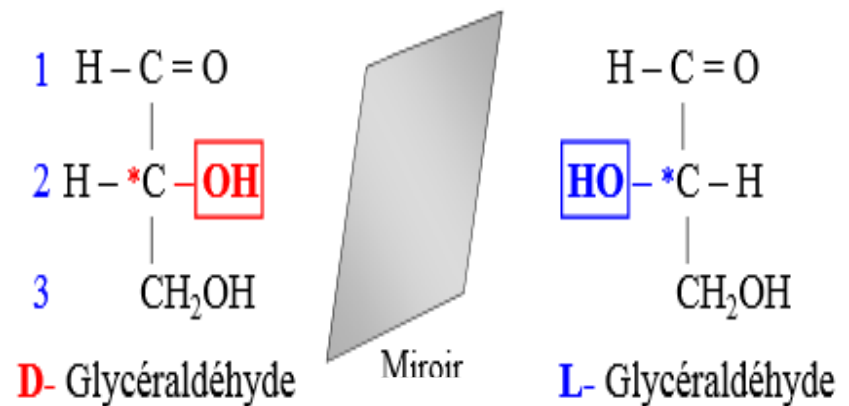
Le dihydroxyacétone est **achiral** (pas de carbone asymétrique).



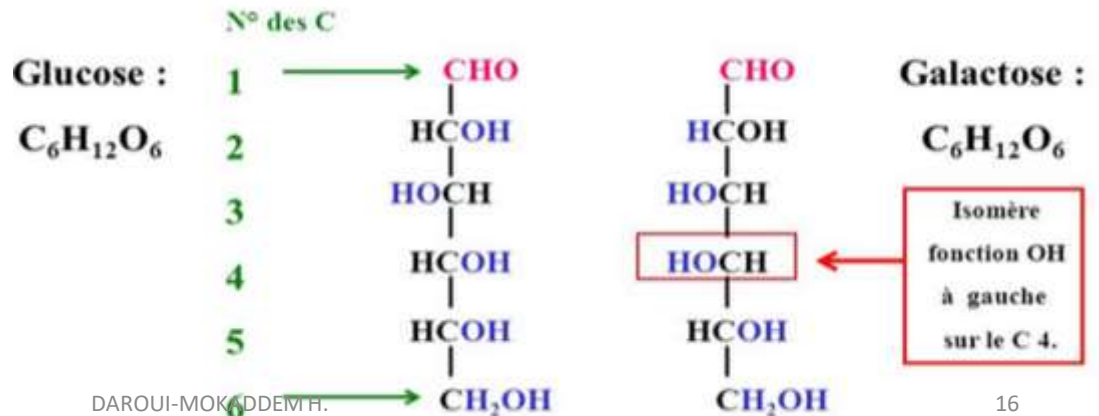
Définition de stéréoisomères (isomères)

Deux oses, ou deux composés chimiques sont dits stéréoisomères si leur formule chimique globale est identique, alors que leur formule développée est différente.

Exp 1: D et L glycéraldéhyde ($C_3H_6O_3$)



Exp 2: D-Glucose et D-galactose: $C_6H_{12}O_6$

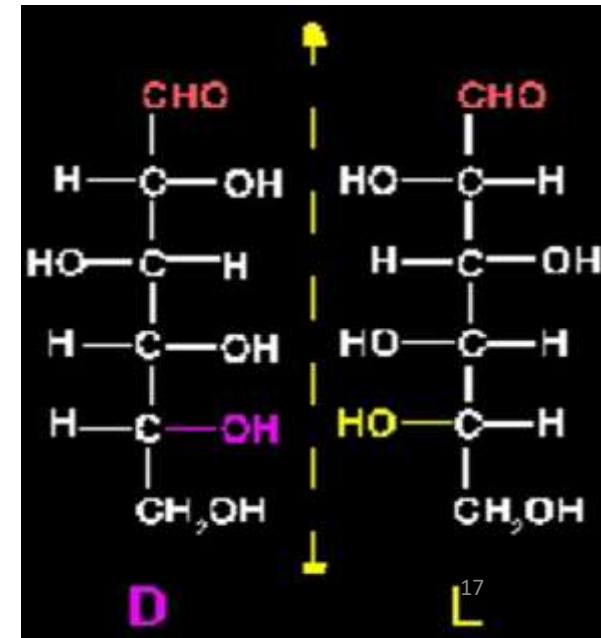


Appartenance à la série D ou L

Tous les aldoses peuvent être synthétisés à partir du glycéraldéhyde. Dans la projection de FISCHER:

- Par analogie avec le D ou L glycéraldéhyde, tous les oses sont classés dans deux catégories.
- L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminée par la configuration de l'avant dernier carbone (C_{n-1}).
- Tous les oses dont l'hydroxyle (OH) porté par (C_{n-1}) est à droite sont de **la série D**.
- Tous les oses dont l'hydroxyle (OH) porté par (C_{n-1}) est à gauche sont de **la série L**.

Exp, D-Glucose et L-Glucose.

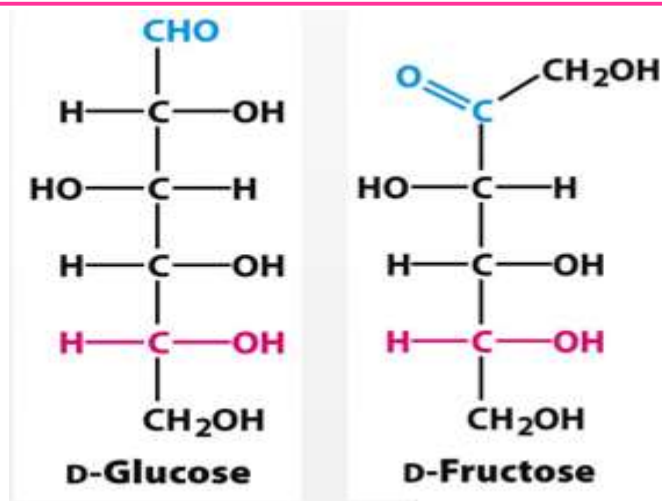


Les oses naturels appartiennent à la série D, mais des oses de série L existent également.

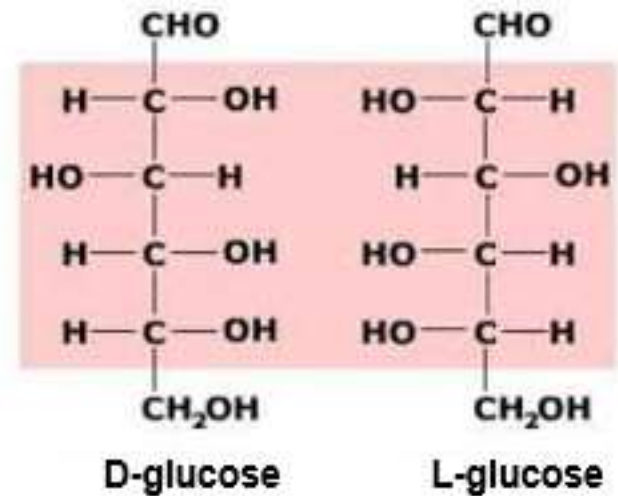
Cas d'isomérisation

- **Isomères de fonction (Isomères aldose-cétose):** Deux structures dont l'une porte un groupement cétone en position 2 tandis que l'autre porte un groupement aldéhydique en position 1. **Ex: D-Glucose et D-Fructose.**
- **Enantiomères:** Deux structures dont l'une est l'image de l'autre dans un miroir. **Ex: D-Glucose et L-Glucose.**
- **Epimères:** Deux structures qui ne diffèrent que par la position d'un seul OH du même carbone. **Ex: D-Glucose et D-Galactose (épimères en C4).**
- **Diastéréoisomères:** Ce sont des isomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères. (La différence porte sur un nombre de $C^* \geq 1$). **Ex : D-Mannose et D-Galactose.**

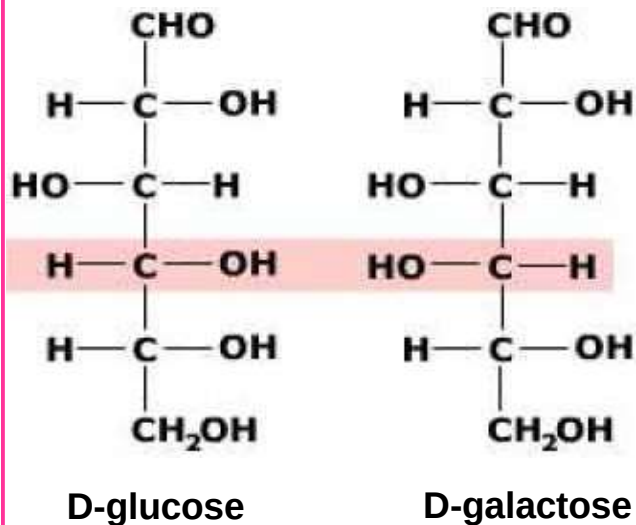
Cas d'isomérisation



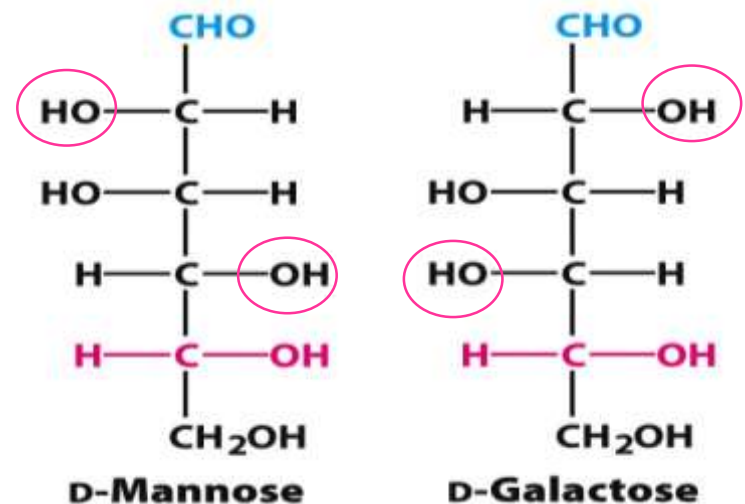
Isomères de fonction



Isomères Enantiomères



Isomères Epimères en C₄



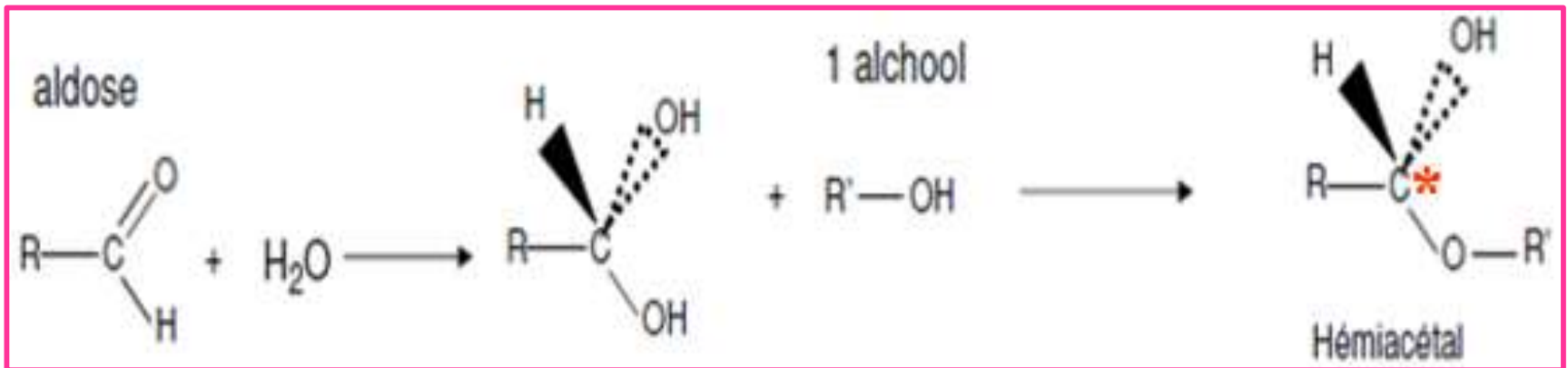
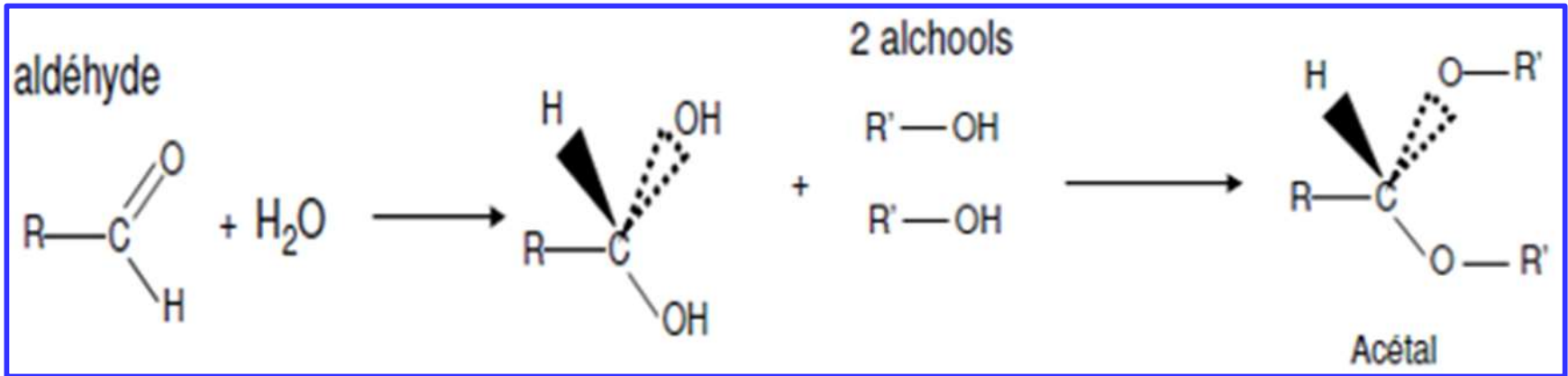
Isomères Diastéréo-isomères

6- Structure cyclique des oses

Objections à la forme linéaire:

- La représentation linéaire des oses ne permet pas d'expliquer un certain nombre d'observations; plusieurs objections ont montré qu'en **solution** les formes prépondérantes des pentoses et des hexoses ne sont pas des chaînes ouvertes. Les chaînes ouvertes de ces sucres se cyclisent en noyaux.
- En général, 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 intramoléculaire**.

6- Structure cyclique des oses (Suite)

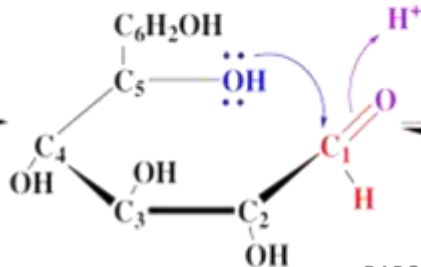
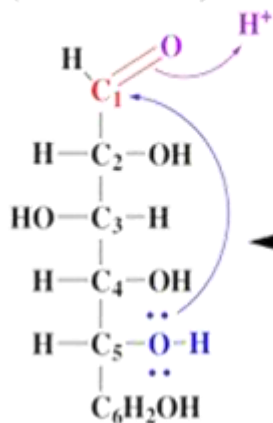


L'objection à l'obtention d'un acétal indique l'existence d'un nouveau **C*** au niveau du **carbonyle**.

Structure cyclique selon Haworth

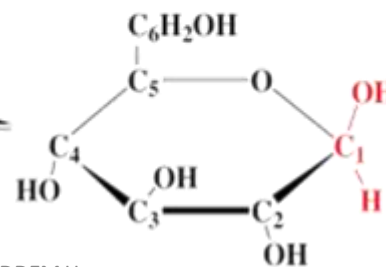
- La cyclisation se fait par la réaction entre l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un atome de carbone portant une fonction alcool. L'atome de carbone de la fonction carbonyle devient alors **asymétrique** et est appelé carbone **anomérique**. Le noyau à six sommets qui en résulte est appelé **pyranose** en raison de son similitude au noyau **pyrane** (**6 atomes: 5 Carbones et 1 oxygène**).
- Le cycle pyrane peut adopter deux principales positions dans l'espace: Forme **bateau** et forme **chaise** (la forme chaise est la plus stable pour les aldoses).

D-glucose
projection de Fisher
(chaîne ouverte)



DAROUÏ-MOKADDEM H.

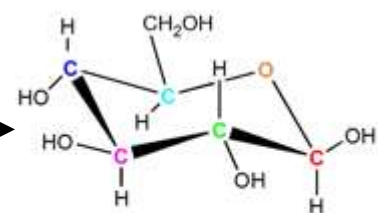
β -D-glucopyranose
projection de Haworth
(hémiacétal)



Noyau pyrane



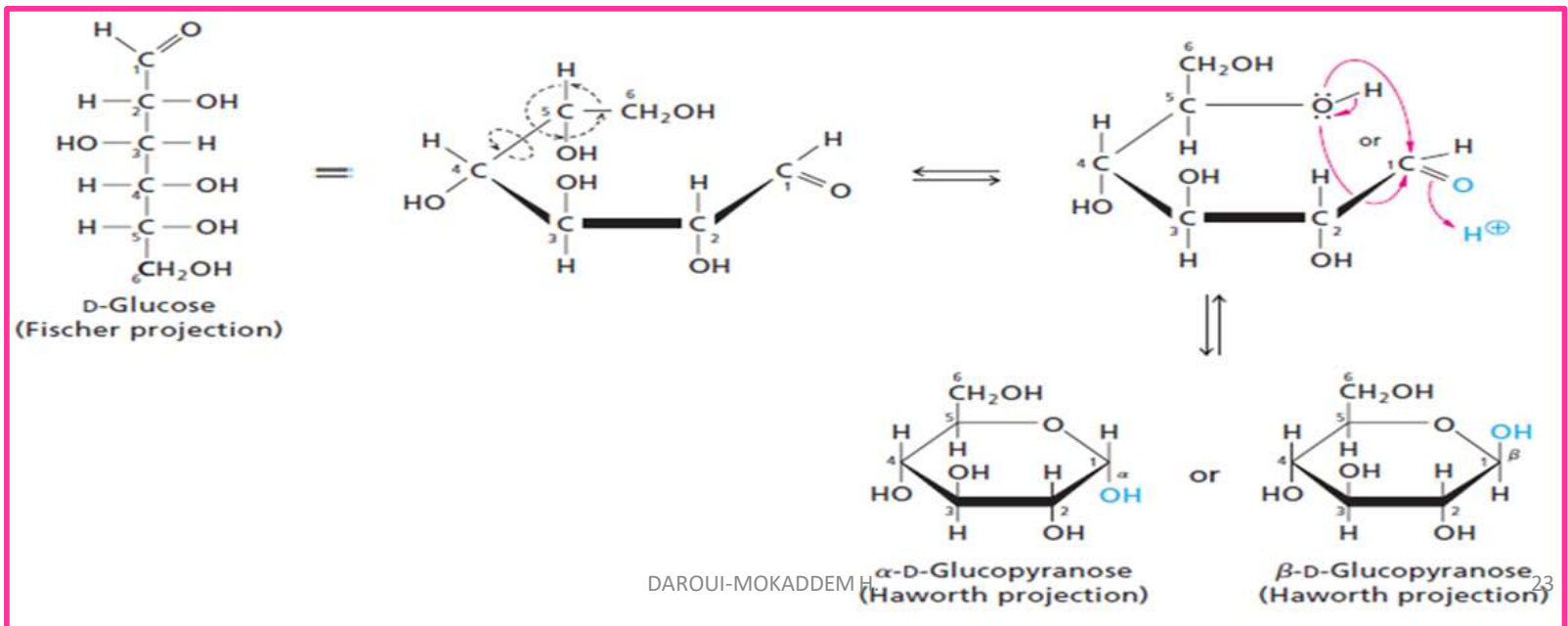
Forme chaise



β -D- Glucopyranose

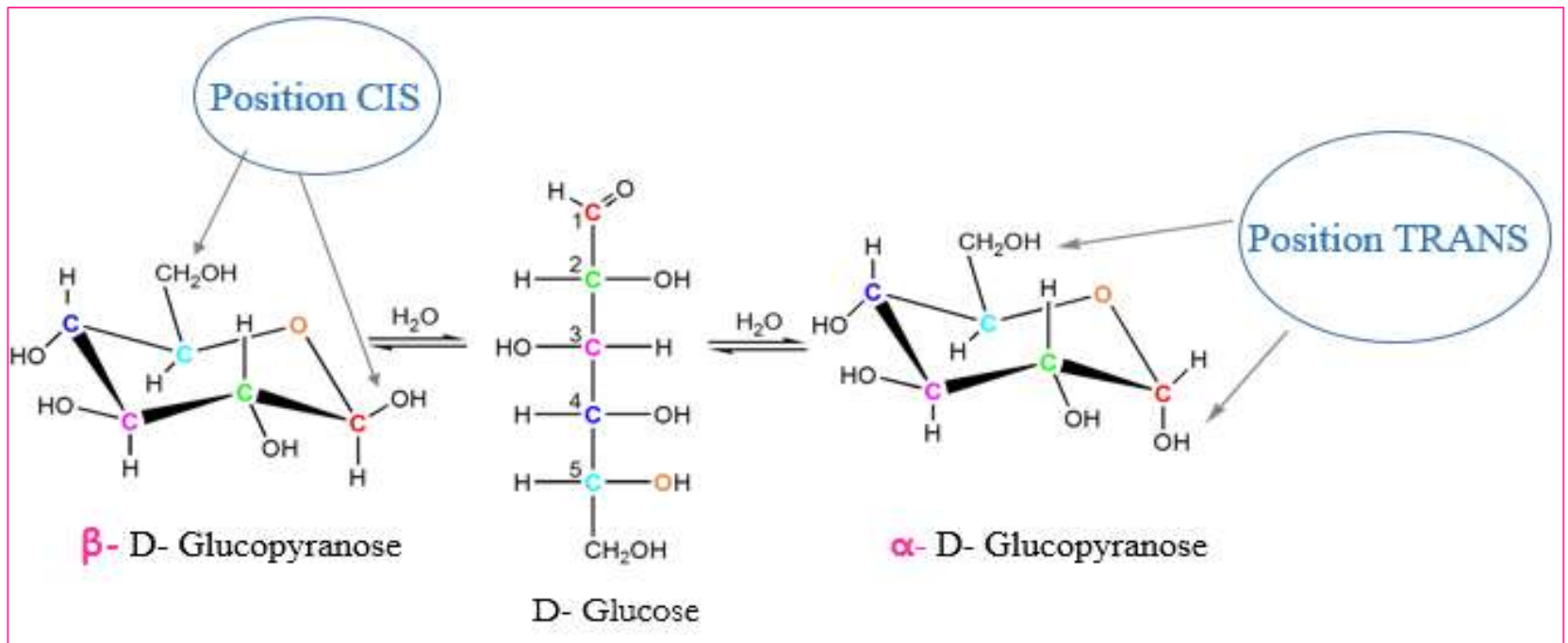
Mécanisme de la cyclisation

- L'hydroxyle porté par le carbone 5 du **D-Glucose** se retrouve en dessous du cycle ; il s'effectue une rotation de 90° autour de la liaison entre le carbone 4 et le carbone 5 de telle sorte que l'hydroxyle du carbone 5 se rapproche du groupement aldéhydique du carbone 1; de ce fait, le carbone 6 subit une rotation équivalente et se retrouve au dessus du cycle ; à partir de ce moment l'un des doublets libres de l'atome d'oxygène peut réagir d'un côté ou l'autre de l'atome de carbone 1. cette liaison fait apparaître **une nouvelle asymétrie sur le carbone 1** à laquelle correspondent deux isomères désignés par les lettres α et β . Ces isomères particuliers appelés **anomères** sont stables (**α -D-Glucopyranose** et **β -D-Glucopyranose**).



Mécanisme de la cyclisation (suite)

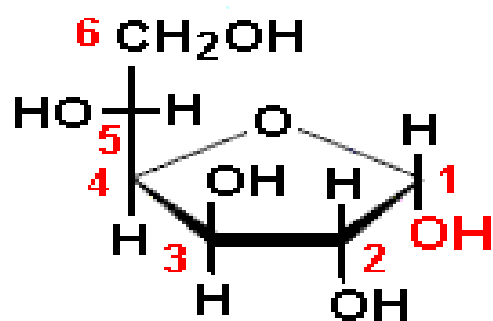
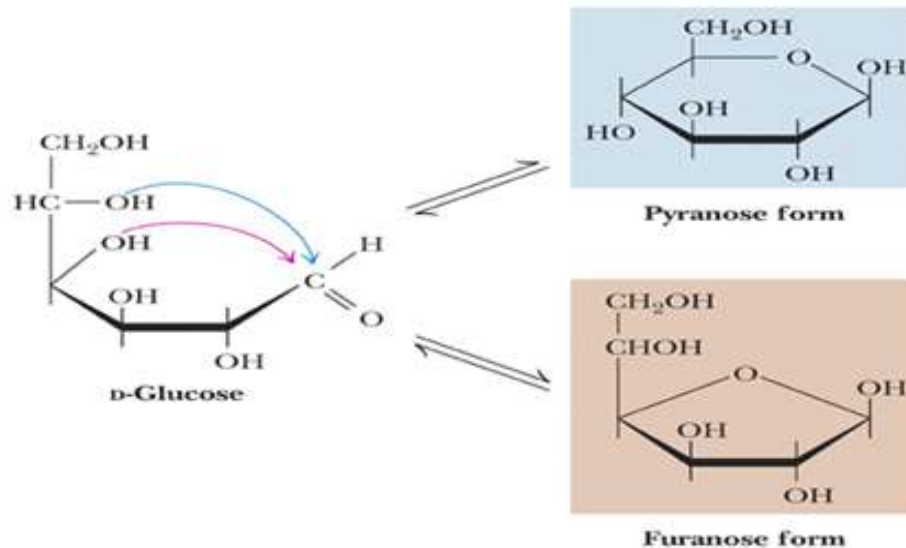
- La forme est **α** si la fonction alcool ($-\text{OH}$) du carbone anomérique et le groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ terminal se trouvent de part et d'autre du cycle (Position TRANS). La forme est **β** si ces deux groupements sont du même côté du cycle (Position CIS).



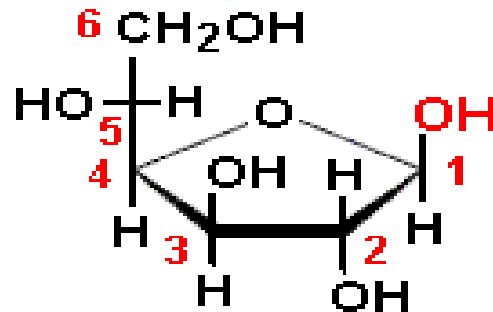
➤ Isomères anomères:

Deux structures **cycliques identiques** qui ne diffèrent que par la position du **OH anomérique**.

- Le groupement hydroxyle porté par le **C4** du **D-Glucose** peut également réagir avec le groupement aldéhydique du **C1** et on obtient un noyau à 5 sommets ou noyau **furanose** en raison de sa similitude au **furane** (5 atomes: 4 carbones et 1 oxygène).

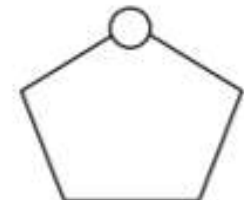


α -D-glucofuranose



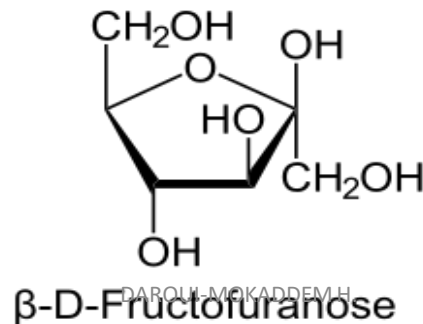
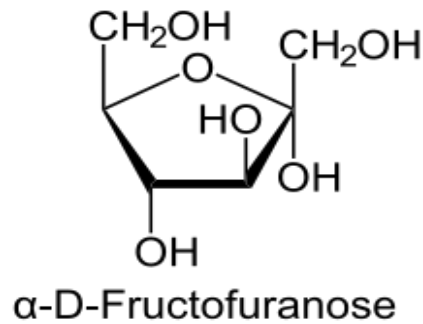
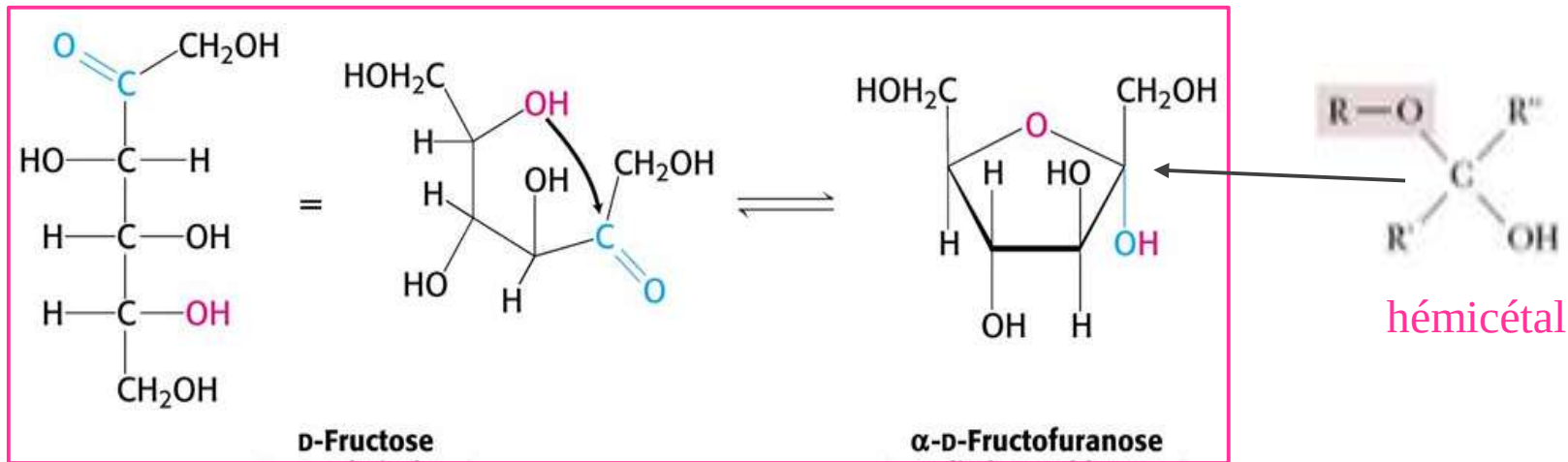
β -D-glucofuranose

Noyau furane



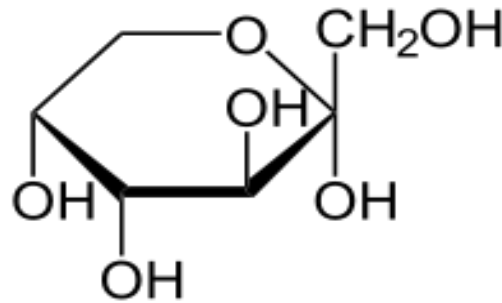
Cyclisation des cétones

Le groupement cétonique en **C2** dans une forme à chaîne ouverte du **D-Fructose** peut réagir avec le groupement hydroxyle en **C5** pour former un **hémicétal** intramoléculaire. Le noyau à 5 sommets est un furanose (Forme plus stable pour les cétones).

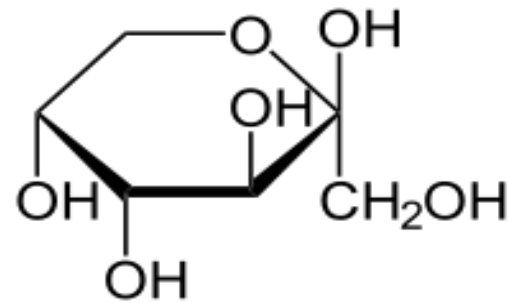


Cyclisation des cétooses (Suite)

Le groupement hydroxyle porté par le **C6** du **D-Fructose** peut également réagir avec le groupement **C2** et on obtient un noyau à 6 sommets ou pyranose.



α -D-Fructopyranose



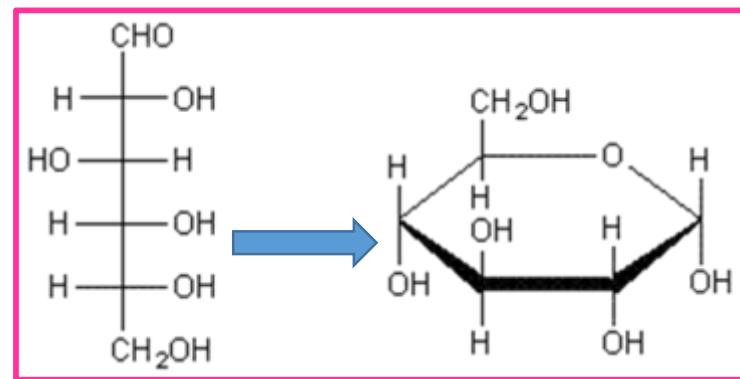
β -D-Fructopyranose

	Aldoses	Cétooses
<i>Formes</i>		
<i>Pyrane</i>	C1 – C5	C2 – C6
<i>Furane</i>	C1 – C4	C2 – C5

Conclusion sur la cyclisation

- Passage de la représentation de **Fischer** à la représentation de **Haworth**:

On considère que toute la chaîne des carbones est dans un même plan, la ligne épaisse représente la partie du cycle orientée vers l'observateur. Les hydroxyles situés à droite dans la projection de Fischer sont dirigés vers le bas dans le cycle et ceux situés à gauche sont dirigés vers le haut.



- Règles d'**Hudson**:

Pour les cycles où le dernier carbone est libre

La forme est **α** si la fonction alcool ($-\text{OH}$) du carbone anomérique et le groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ terminal se trouvent de part et d'autre du cycle (Position TRANS). La forme est **β** si ces deux groupements sont du même côté du cycle (Position CIS).

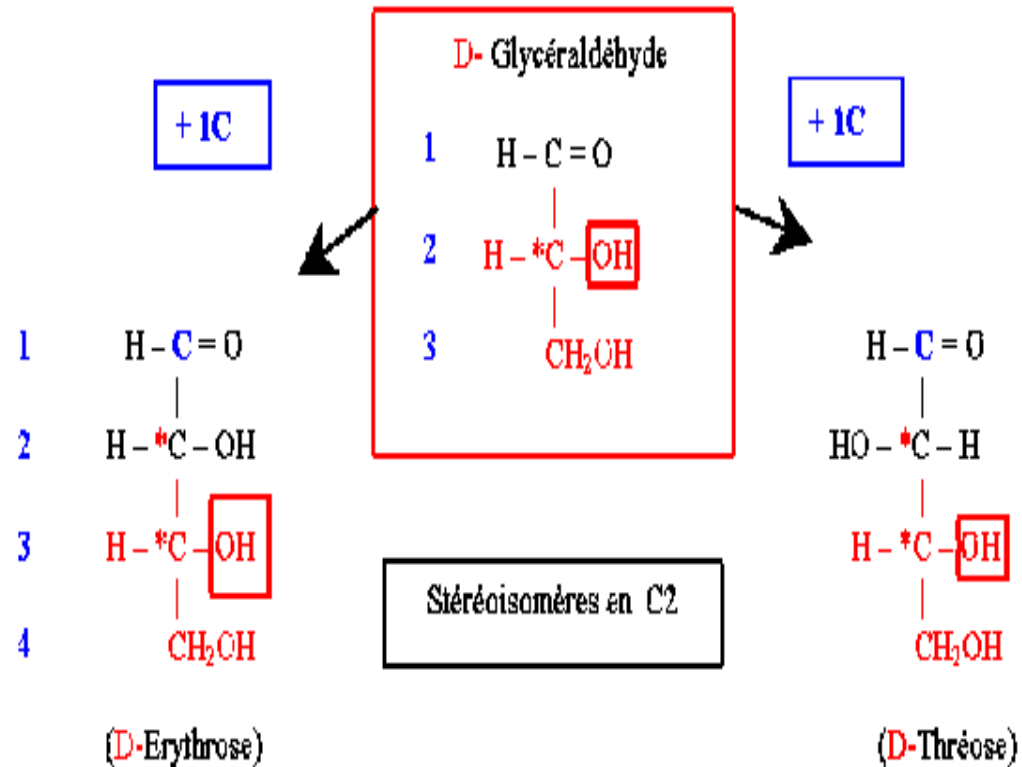
Pour les cycles où le dernier carbone est engagé dans le pont oxydique:

L'anomère α a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'**anomère β** .

- Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxydique est situé à droite, le CH_2OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH_2OH sera en dessous du plan. Cette règle est valable quelque soit le OH entrant dans le cycle.

7- Filiation des oses

- La filiation des oses se fait à partir du glycéraldéhyde pour les aldoses et du dihydroxyacétone pour les cétooses.
- L'élongation de la chaîne se fait vers le haut pour passer d'un ose possédant n atome de carbone à un ose avec $n + 1$ atome de carbone.
- Cet allongement fait apparaître un nouveau C^* , d'où l'obtention de deux isomères possibles.



Le nombre de C^* asymétrique définit le nombre d'isomères.

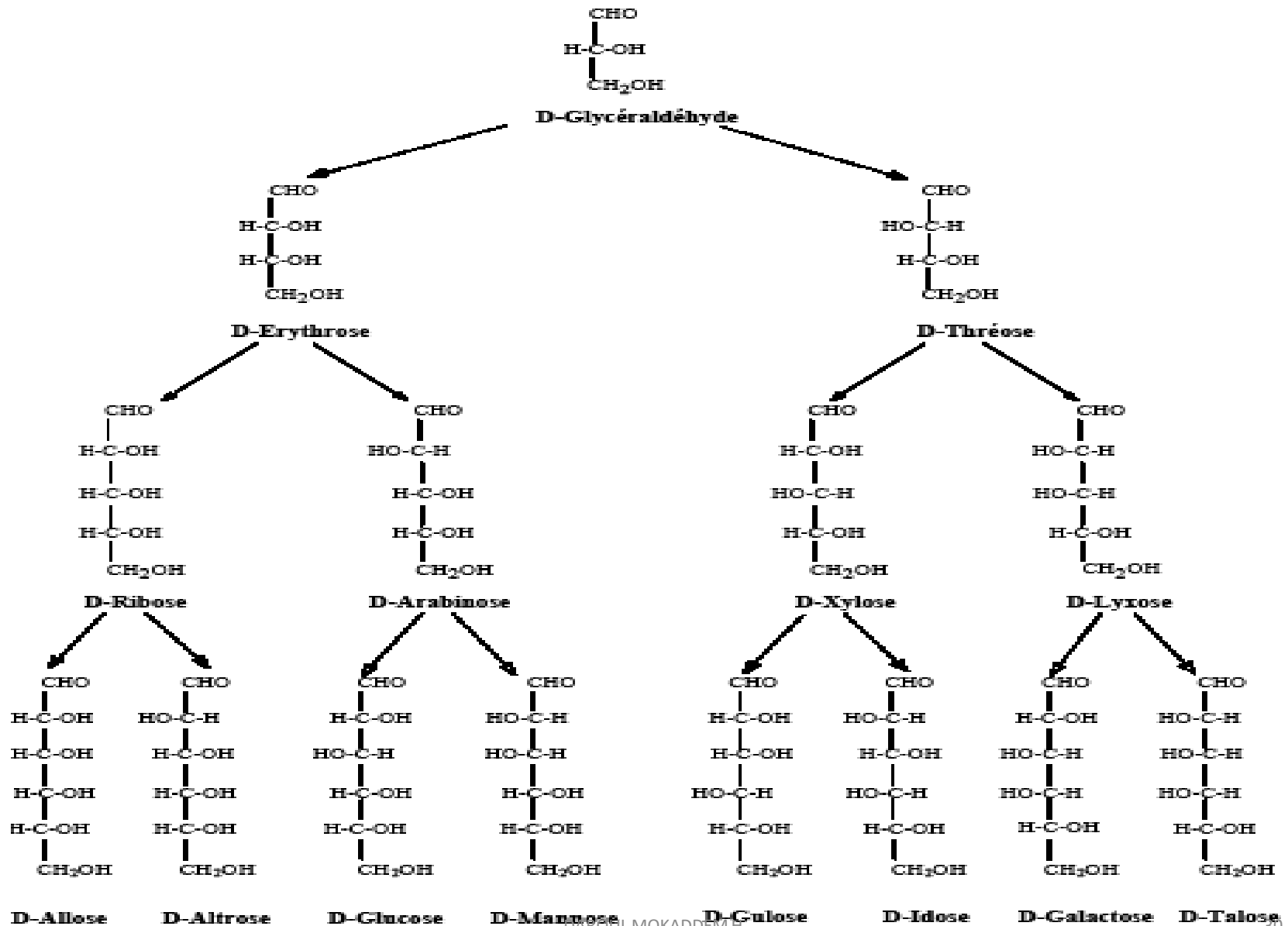
S'il existe n atomes de C^* , on aura 2^n isomères.

$N = 2^n$

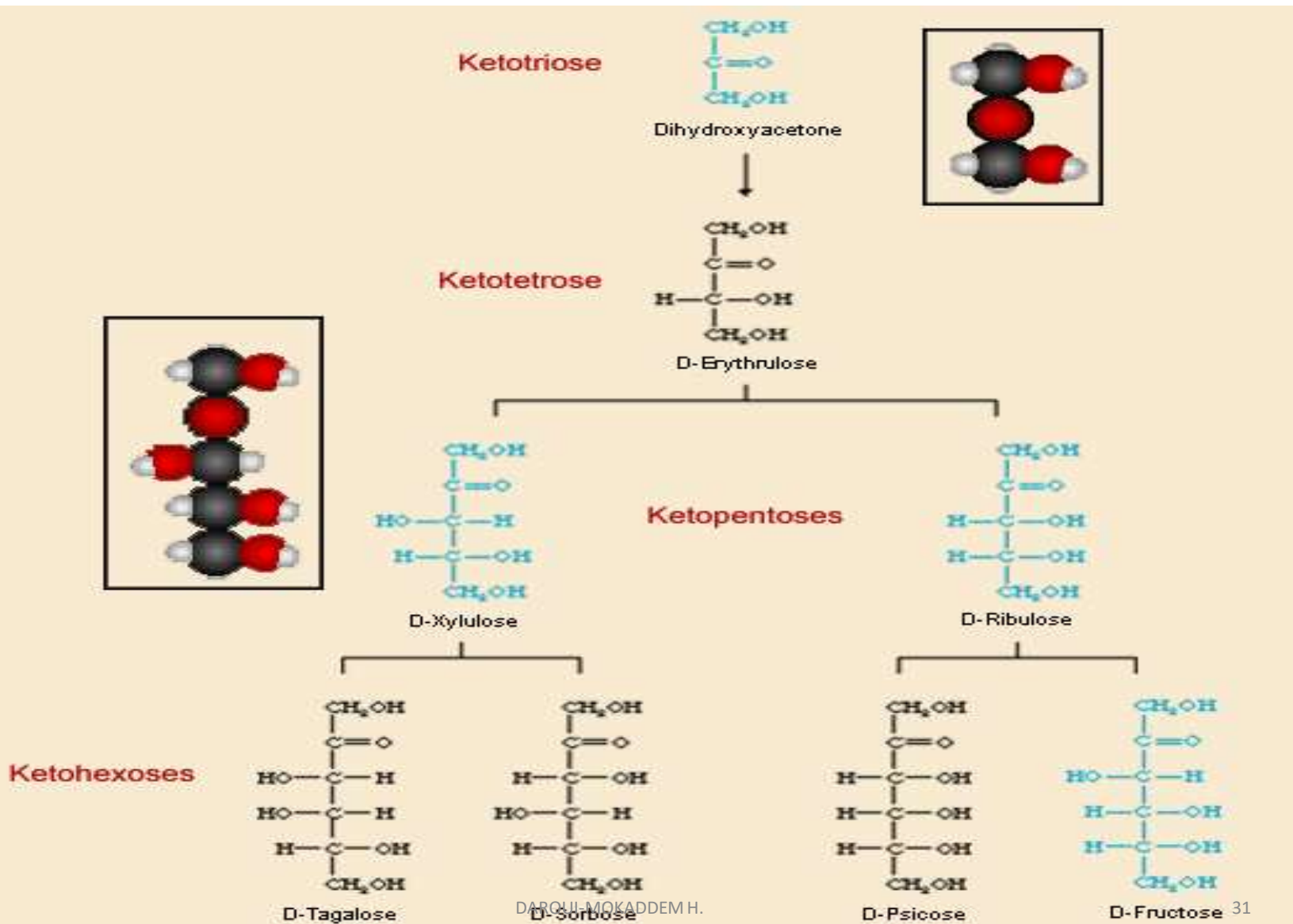
N: Nombre d'isomères

n: Nombre de C^*

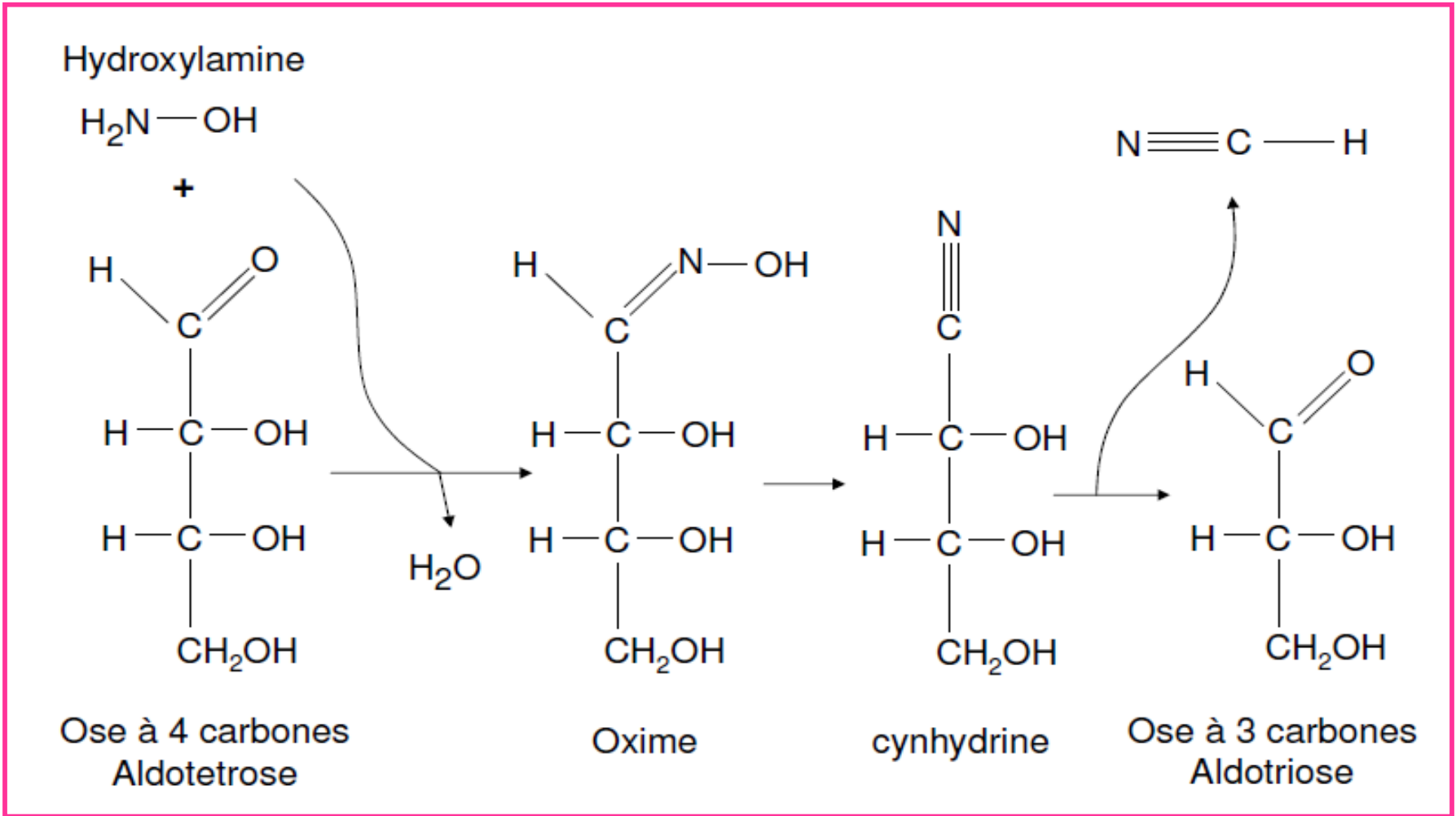
Filiation des aldoses



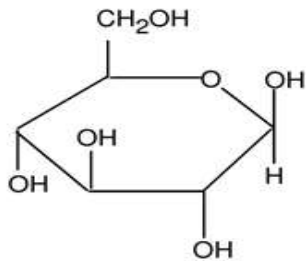
Filiation des cétooses



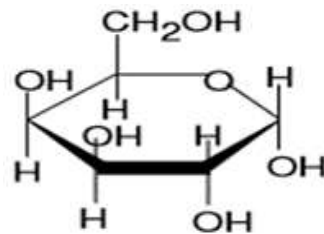
Dégradation de WOHL-ZEMPLEN (Sucre à n C → Sucre à n-1 C)



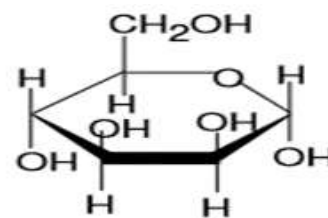
8- Quelques oses d'intérêt biologique



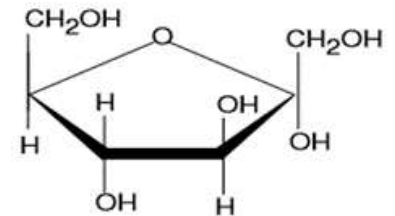
D-Glucose



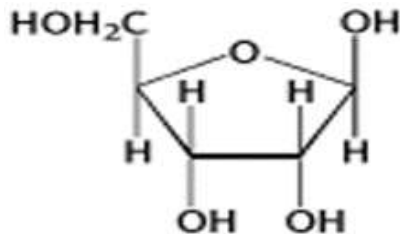
D-Galactose



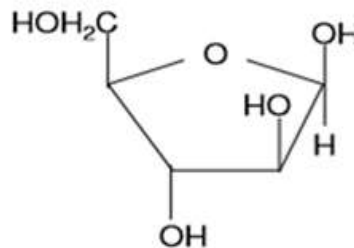
D-Mannose



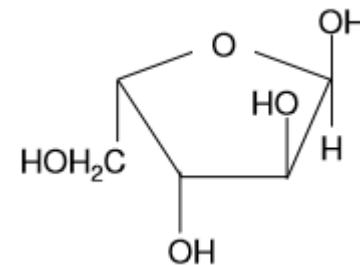
D-Fructose



D-Ribose



D-Arabinose



L-Arabinose

8- Quelques oses d'intérêt biologiques

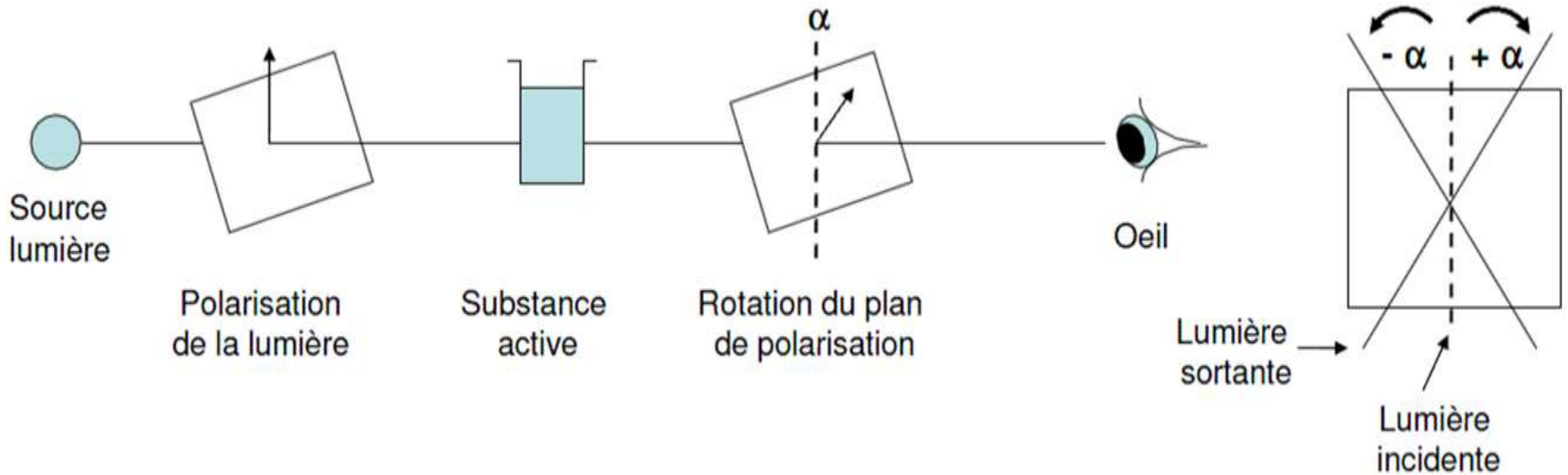
D-Glucose	« Molécule carburant" du monde vivant. abondant dans le miel et les fruits. La concentration de glucose à l'état libre dans le sang (La glycémie) est égale à 0,80 g/L. Ce taux est affecté en cas du diabète.
D-Galactose	Il est transformable en glucose dans le foie et métabolisé. Entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères. Est un constituant de glycoprotéines et de glycolipides.
D-Mannose	Est un constituant de plusieurs glycoprotéines.
D-Fructose	Sucre des fruits, du miel et du sperme (le substrat énergétique des spermatozoïdes). Il est transformable en glucose dans le foie et dans l'intestin et ainsi utilisable par l'organisme.
D-Ribose	Le β -D-ribose et son dérivé le β -D-2-déoxyribose, aldopentoses des acides nucléiques (ARN et ADN). Ils sont liés aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides).
D-Arabinose	Composant de la gomme arabique, gomme des prunes et des cerises. Précurseur du D-glucose et du D-mannose. Il n'est pas métabolisé par l'Homme, il est éliminé directement dans les urines.
L-Arabinose	C'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes. Il est non métabolisé par l'Homme et éliminé par les urines sans caractère pathologique.

9- Propriétés physiques des oses

Solubilité

- Les oses sont très solubles dans l'eau, peu ou non solubles dans les solvants organiques.
- Le fructose est plus soluble que le glucose.
- Les oses possèdent un pouvoir rotatoire.

Pouvoir rotatoire



- Si un faisceau lumineux traverse une substance en solution, le plan de la polarisation est dévié selon un angle qui dépend de la nature de la substance en solution. La substance est dite optiquement active; elle possède donc un **pouvoir rotatoire**.
- Le pouvoir rotatoire est mesuré par un polarimètre à 20°C et la lumière monochromatique utilisée est la raie D du Sodium (589 nm).

Pouvoir rotatoire

- Le pouvoir rotatoire est exprimé par **la loi de BIOT**:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha}{c \times l}$$

$[\alpha]_D^{20^\circ}$: Pouvoir rotatoire en ° centigrades

α : Angle de rotation en degré

C : Concentration de la substance en g /ml

L : Longueur du tube en dm

- Lorsque le plan de la lumière polarisée est dévié vers la droite, le composé est dit **dextrogyre (+)**.
- Lorsque le plan de la lumière polarisée est dévié vers la gauche, le composé est dit **lévogyre (-)**.

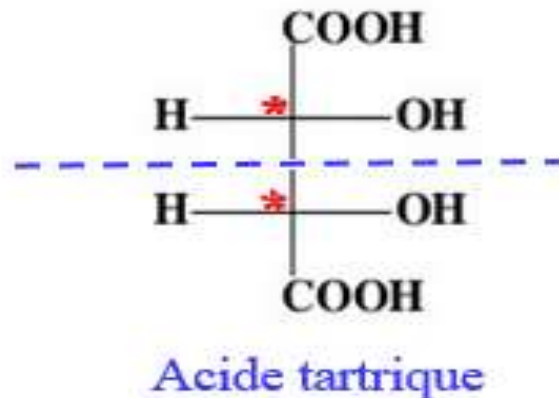
D-Glucose (+) = +52°	→	Dextrogyre (qui tourne à droite)	→	Dextrose
D-Fructose (-) = -92,2°	→	Lévogyre (qui tourne à gauche)	→	Lévu lose

Relation entre pouvoir rotatoire et dissymétrie moléculaire

Une molécule est dite douée d'activité optique si:

- Elle possède au moins un **carbone asymétrique**.
- Elle ne doit pas présenter un **plan de symétrie** (Il divise la molécule en deux parties superposables).

- **Ex:** L'**acide tartrique** possède deux carbones asymétriques mais il n'a pas d'activité optique car il présente un plan de symétrie.



Relation entre pouvoir rotatoire et dissymétrie moléculaire

- Les énantiomères appelés isomères optiques sont symétriques l'un de l'autre, leur pouvoir rotatoire sont égaux mais en sens opposés (L'un est dextrogyre, l'autre est lévogyre).

Ex: D-Glucose (+) = + 52° , L-Glucose = - 52°
D-Fructose (-) = - 92.2° , L- Fructose = + 92.2°

- Le fait qu'une molécule soit lévogyre (-) ou dextrogyre (+) n'a rien à voir avec sa configuration L ou D en représentation de Fisher.
- Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé **mélange racémique** caractérisé par l'absence d'un pouvoir rotatoire.
- Les pouvoirs rotatoires des molécules dans une solution sont additifs.

Mutarotation

- Compte-tenu de la fragilité relative de l'hémiacétal, tout ose cyclisé **en solution** s'ouvre et se ferme en permanence, permettant l'interconversion des formes anomères α et β en équilibre avec la forme linéaire de l'ose. Pour le D-Glucose, la forme β -D-Glucopyranose est prépondérante.
- L'équilibre global a été mesuré dans l'eau à 25°C il donne:

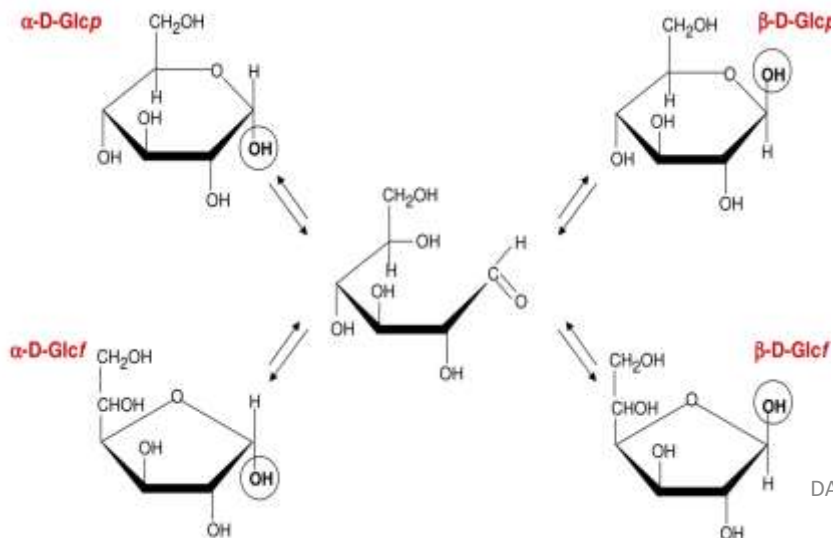
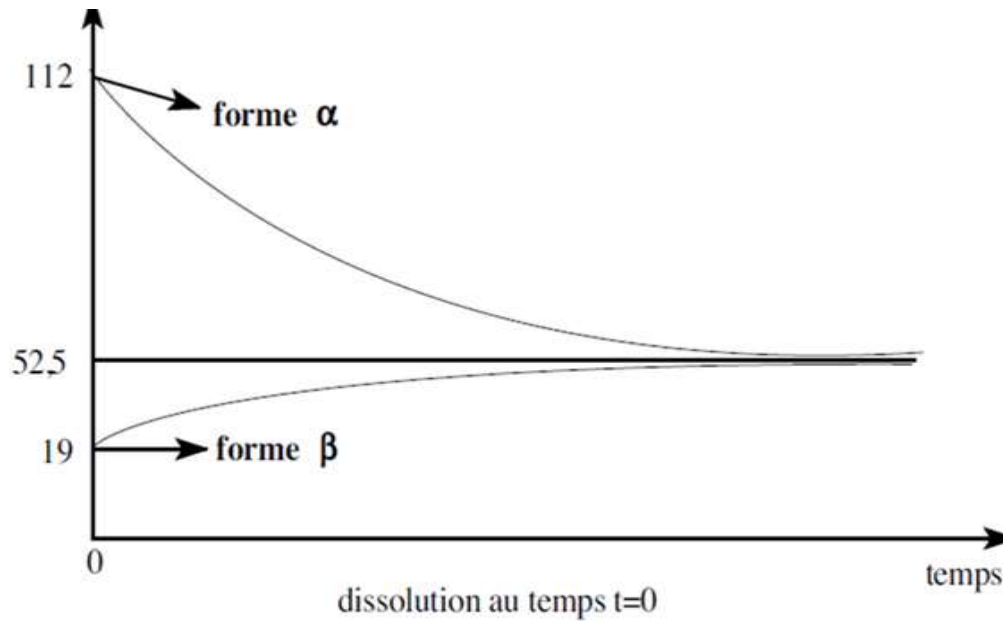
36% de forme α

0.003% de forme ouverte

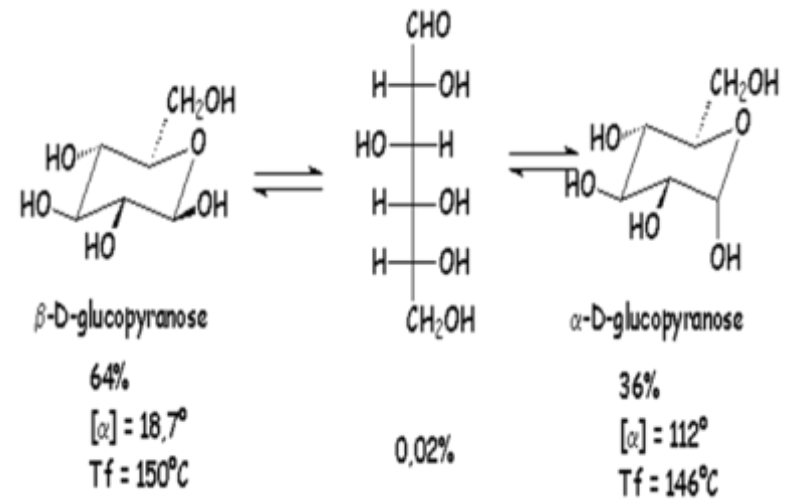
64% de forme β

- Cette variation **du pouvoir rotatoire en solution** du glucose mis en solution s'appelle **mutarotation** c'est une propriété générale de tous les monosaccharides.
- Si le carbone anomérique d'un ose **est engagée** dans une liaison avec une autre molécule, cet équilibre n'existe plus, la forme α ou β étant figée dans le composé formé.

Mutarotation



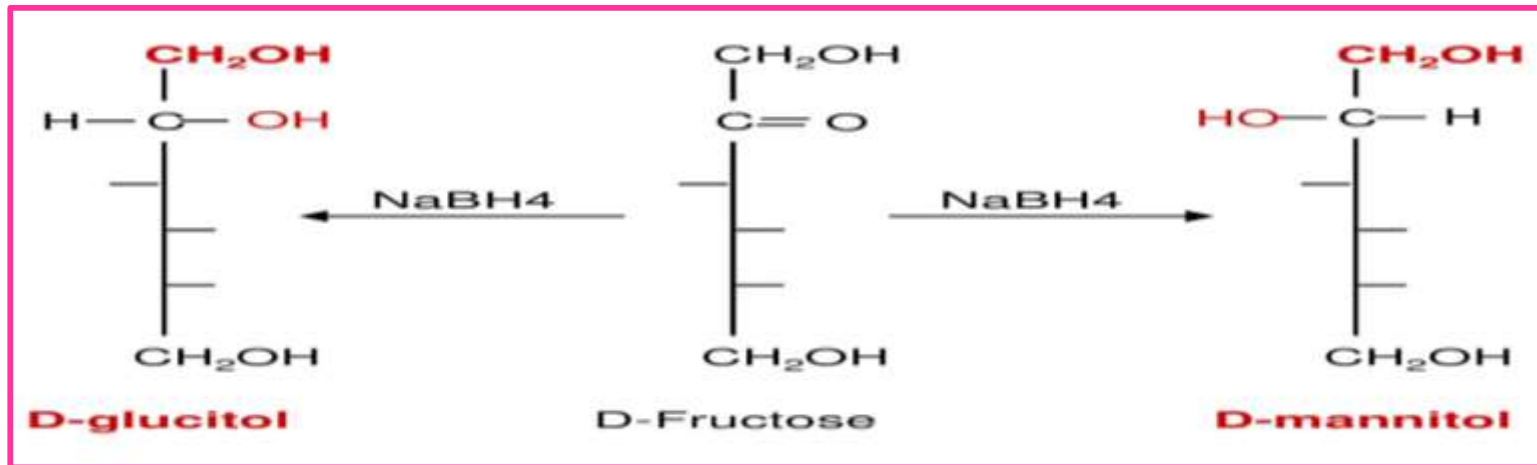
DAROUÏ-MOKADDEM H.



10- Propriétés chimiques des oses

Les propriétés chimiques des oses sont dues soit à la présence de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone), soit elles sont dues à la présence de la fonction alcool.

Réduction

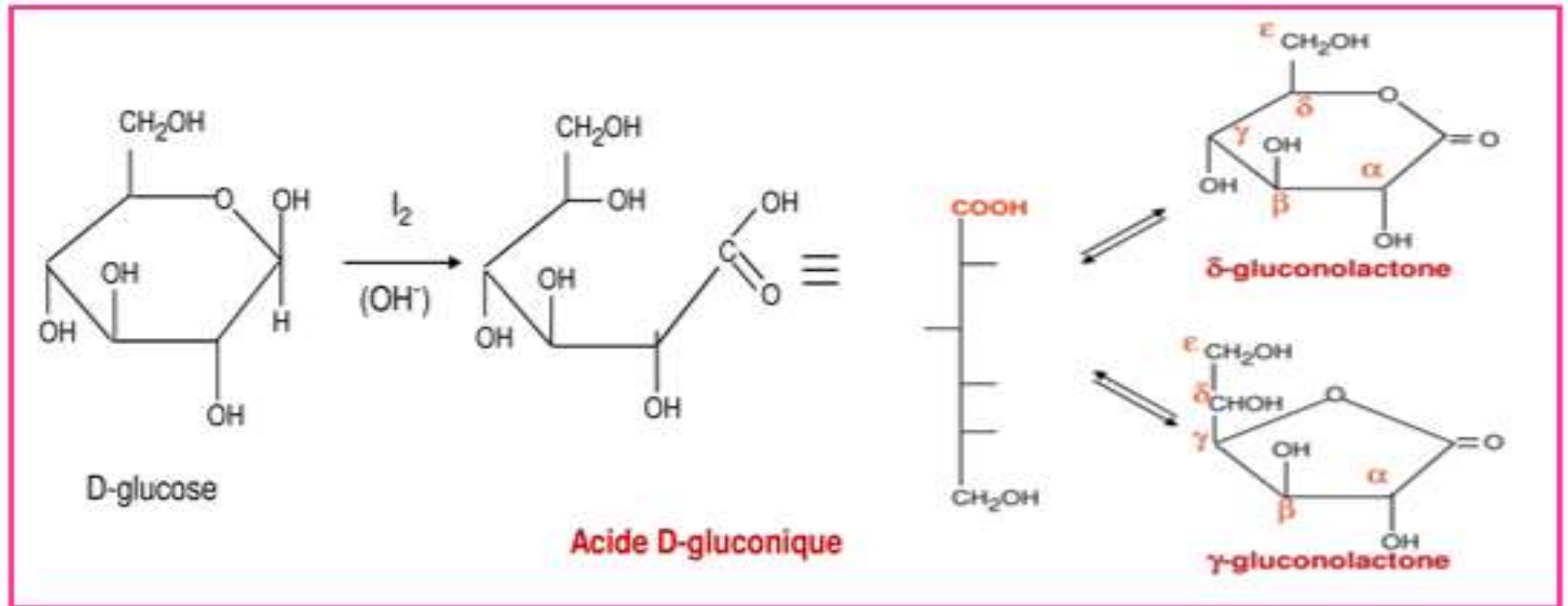


La réduction du D-Fructose produit deux polyalcools épimères.

- En présence **du borohydrure de sodium (NaBH₄)**, la fonction aldéhydique et la fonction cétone sont réduites respectivement en fonction alcool primaire et secondaire, donc les aldoses et les cétones se transforment en **polyalcool**.
- Le **D-Glucitol** (D-Sorbitol) dérive du D-Glucose ou du D-Fructose
- Le **D-Mannitol** dérive du D-Mannose ou du D-Fructose
- Le **D- Ribitol** dérive du D-Ribose
- Le **D- Glycérol** dérive du D-Glycéraldéhyde ou du Dihydroxyacétone.

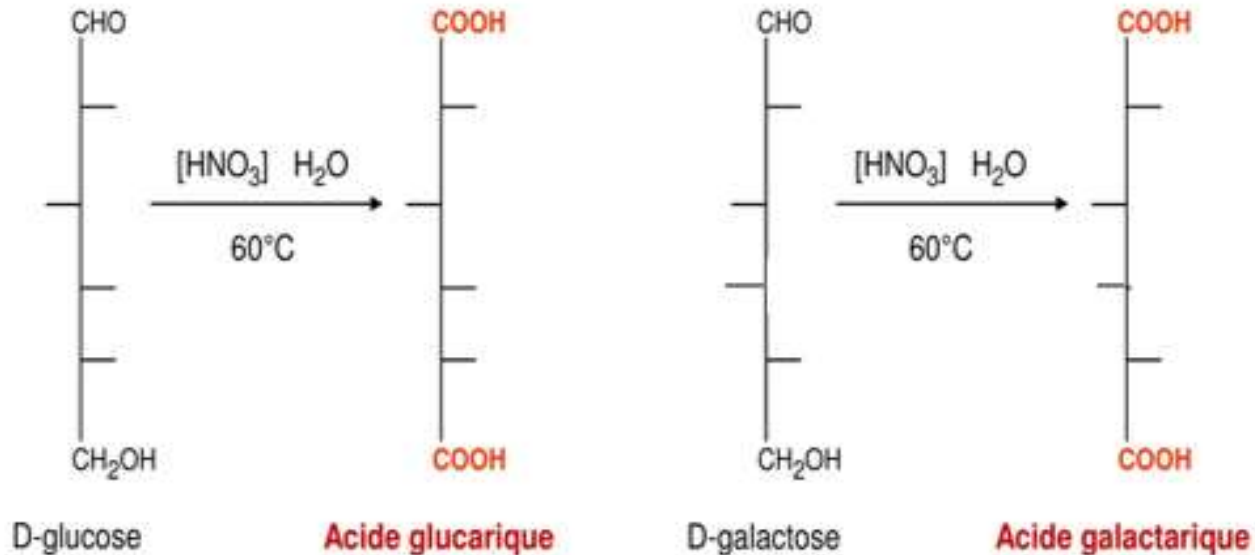
➤ **Remarque:** Au niveau de l'organisme, ces réactions sont réversibles.

Oxydation douce



- Dans les conditions douces, les agents oxydants sont l'acide nitrique dilué, l'iode et le brome en milieu alcalin. **La fonction aldéhyde est oxydée en fonction acide**, les aldoses se transforment en **acides aldoniques** qui, en solutions aqueuse peuvent exister sous forme cyclique (Lactone).
- **Remarque:** Les cétones ne s'oxydent pas dans ces conditions.

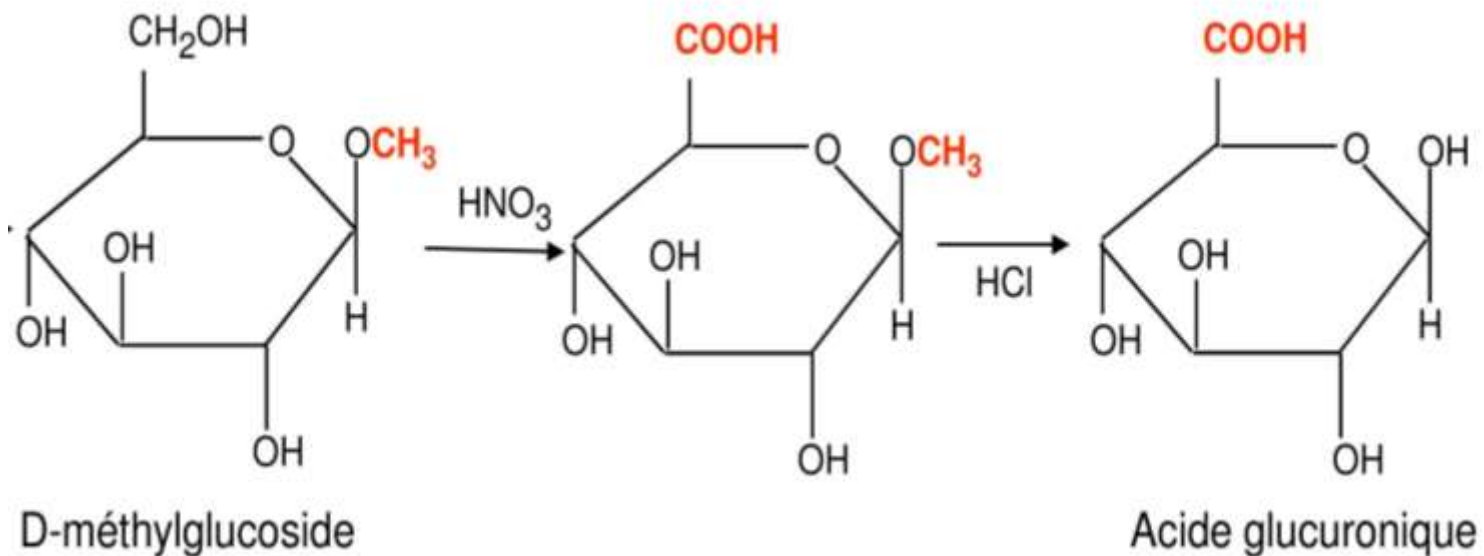
Oxydation forte :



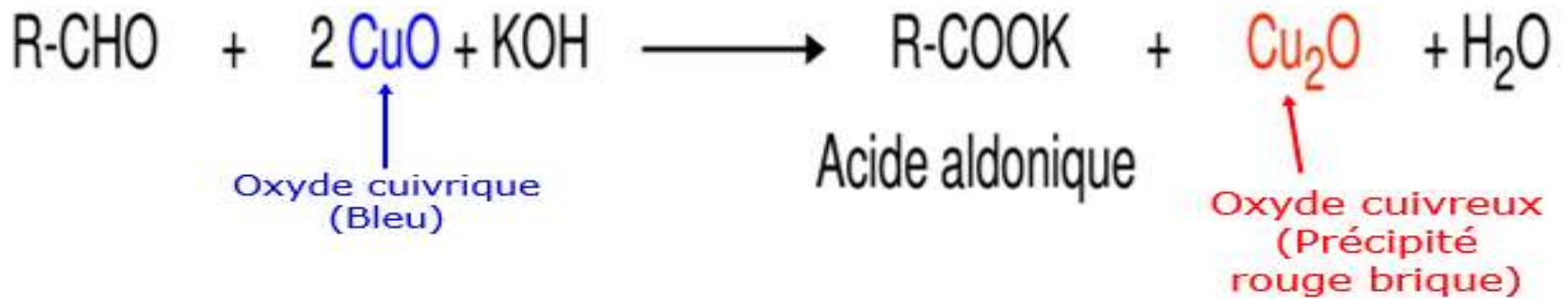
Acide mucique

- En présence d'acide nitrique concentré, la fonction aldéhyde et la fonction d'alcool primaire s'oxydent en fonction acide, les produits sont **des acides aldariques** (Diacides).
- **Remarque:** Les cétooses sont dégradés dans ces conditions.

L'oxydation forte avec protection du C1
produit des **acides uroniques**.



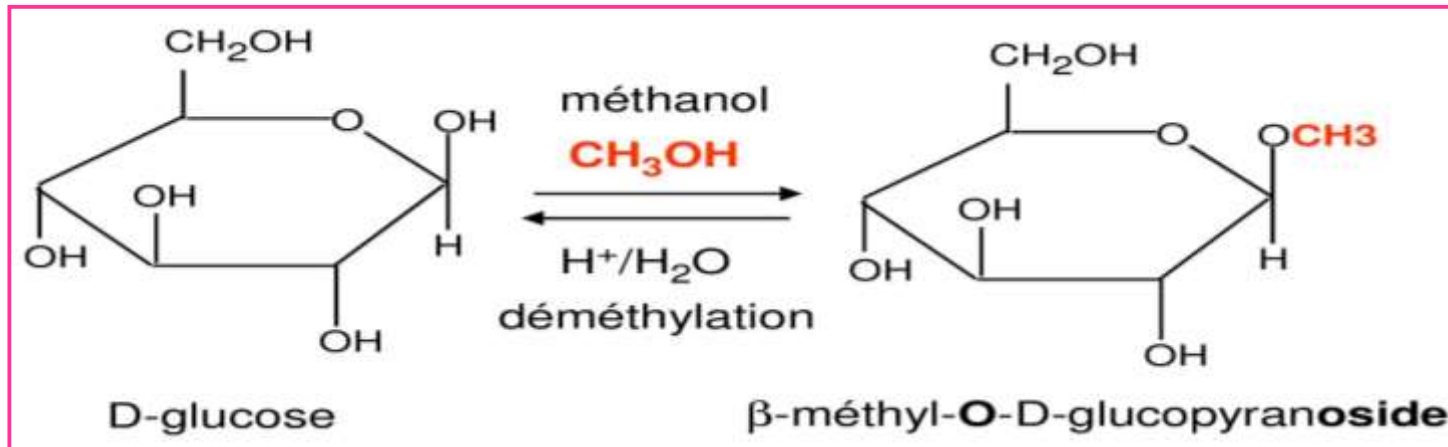
Oxydation par les sels des métaux



➤ Dans un milieu alcalin et à chaud, l'oxyde cuivrique **oxyde** les aldoses en acides aldoniques et il est lui-même **réduit** en oxyde cuivreux rouge, dosé par la liqueur de FEHLING. L'ose est dit réducteur.

Méthylation

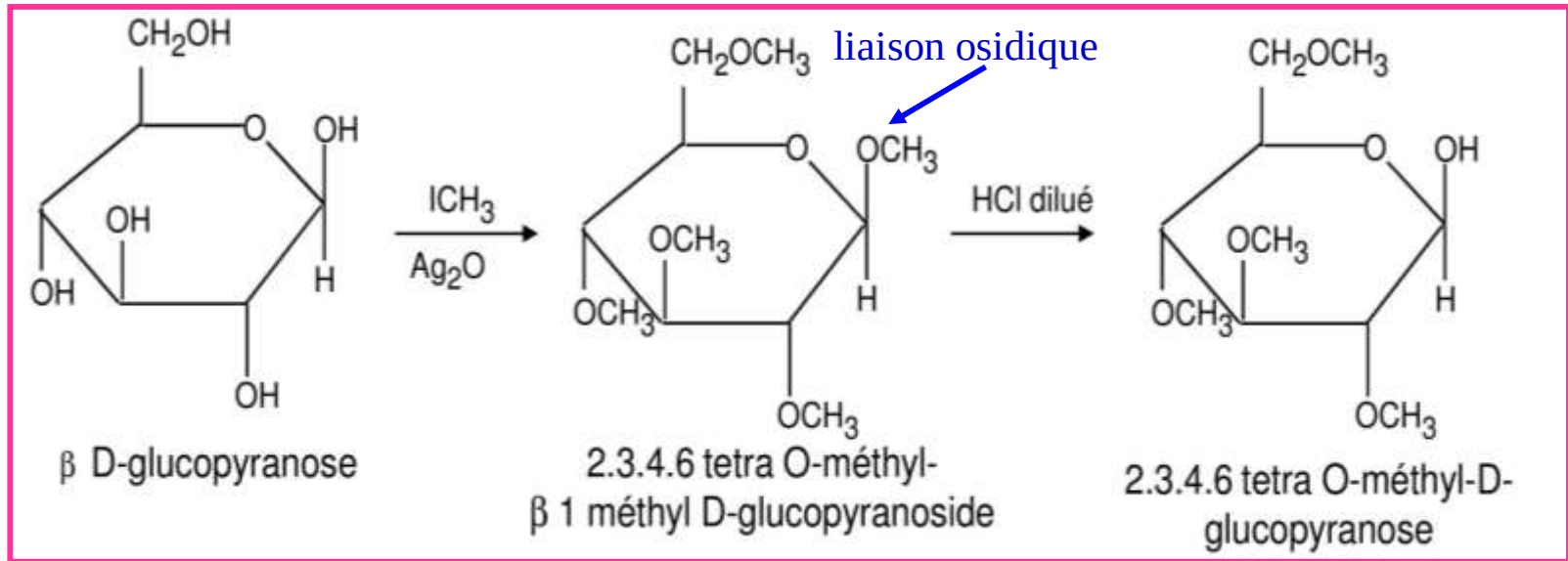
- Action du méthanol : (CH₃OH)



Le carbone anomérique est méthylé (Lié à la fonction méthyle par une liaison osidique), donc :

- Le nom de l'ose se termine par **oside** ou **osyl** (β-méthyl-O-D-glucopyran**oside**).
- Pas de pouvoir réducteur
- Pas de mutarotation.

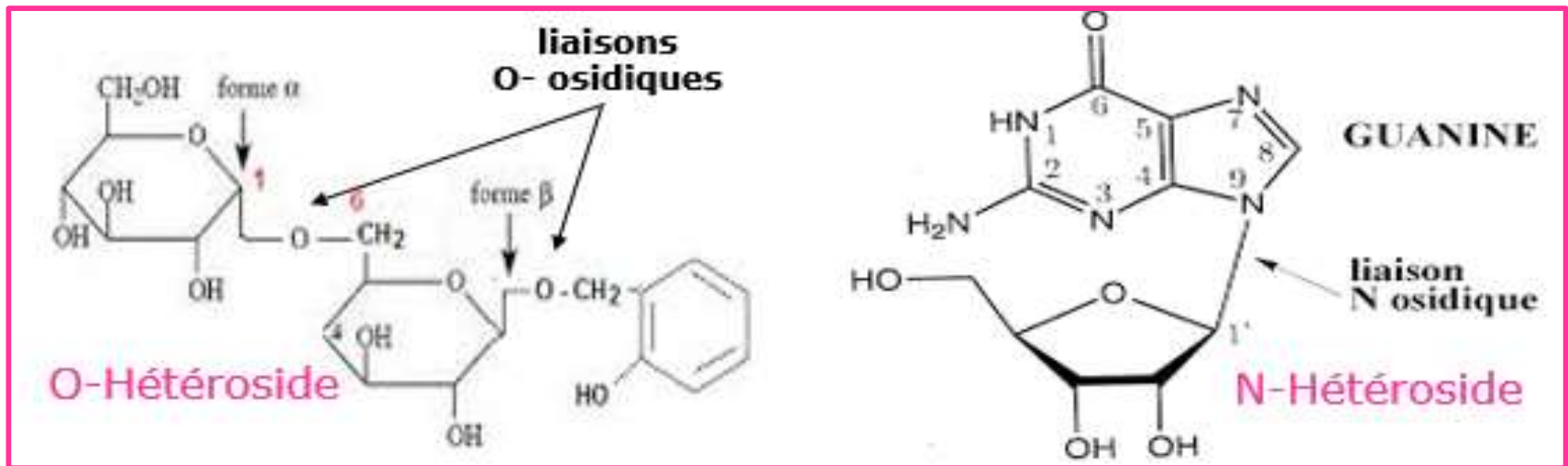
Perméthylation: Action de l'iodure de méthyle (ICH_3)



- **La perméthylation** : L'agent méthylant, iodure de méthyle ICH_3 agit en substituant tous les hydrogènes des groupements hydroxyles par un $-\text{CH}_3$ formant ainsi un groupement **éther**. Le groupement réducteur (OH du C1) réagira s'il est libre, cependant la liaison est une **liaison osidique**.
- **La perméthylation** est suivie par une hydrolyse **acide faible**; la liaison osidique n'a pas la même stabilité que les liaisons éther d'où elle est hydrolysée.
- **La perméthylation** est utilisée pour déterminer la structure des cycles (pyrane ou furane) et aussi l'enchaînement dans les holosides.

Réaction d'addition ou de substitution

- Un ose, par sa fonction réductrice peut se condenser à:
 - **Un alcool ou phénol** conduisant à la constitution d'une **liaison O-osidique**.
 - **Une amine** conduisant à la constitution d'une **liaison N-osidique** (Ex: **Nucléoside, glycoprotéines**).
- Le produit obtenu est un **hétéroside**.
- L'anomérisation est fixée soit en α soit en β .

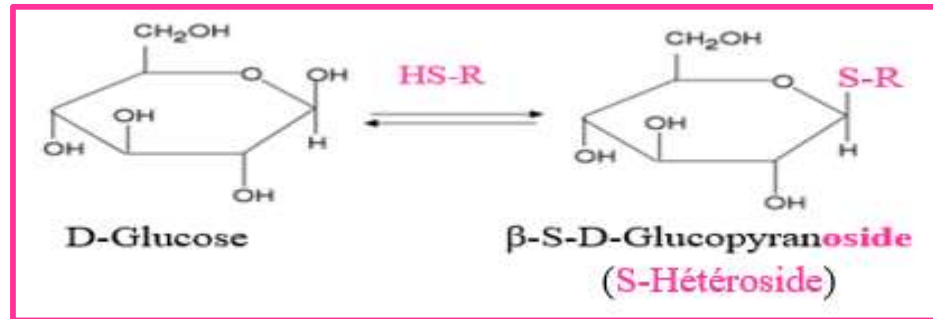


- Lors de l'hydrolyse d'une liaison osidique, l'hydroxyle du carbone anomérique devient libre, **un équilibre** s'établit entre les deux formes α et β .

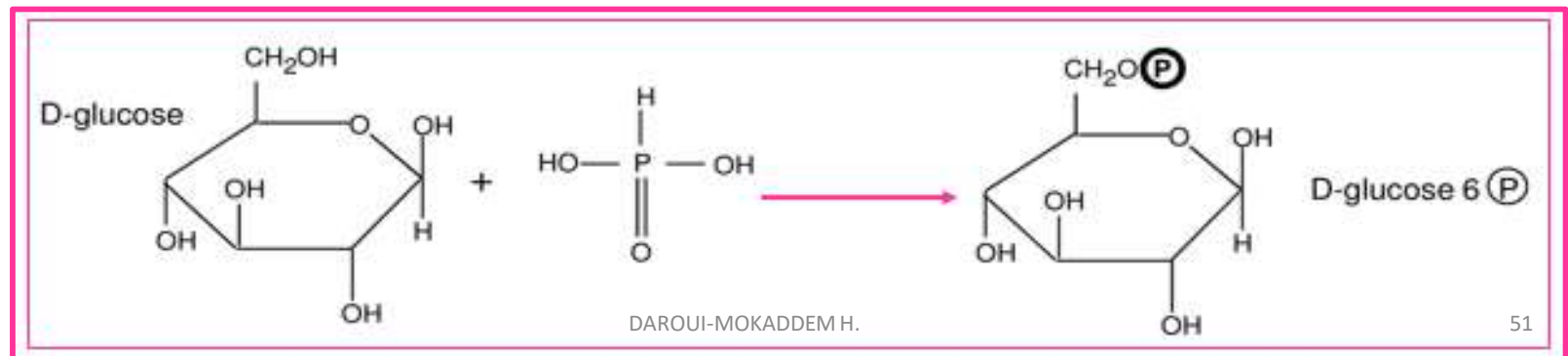
Réaction d'addition ou de substitution

➤ Action des thiols (Formation des S-hétérosides):

La liaison osidique est de type **S-osidique**; l'aglycone soufré s'attache à l'ose par un groupement thiol (**SH**), le produit est un **S-Hétéroside**.

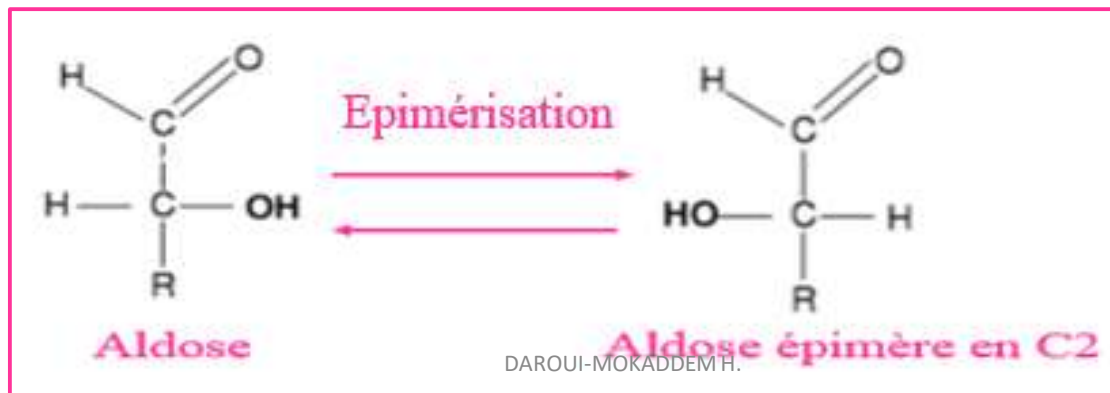
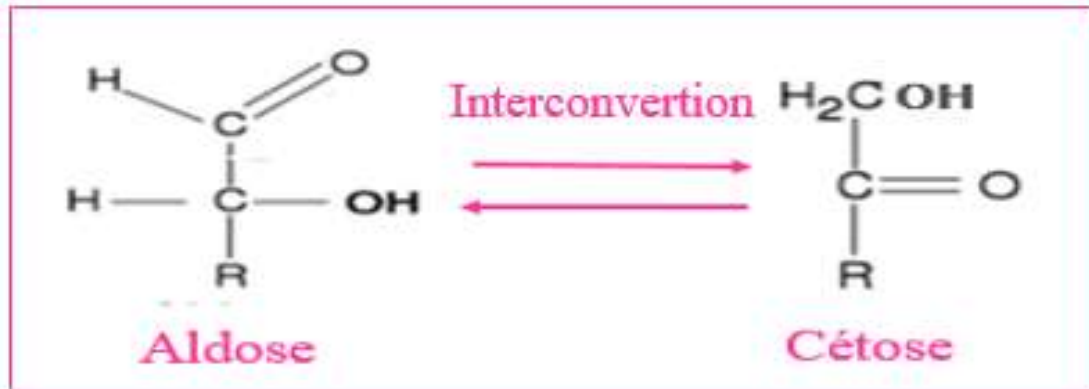


➤ Action des acides phosphoriques: Les esters d'oses sont naturels, glucose-1-phosphate, glucose-6-phosphate ou glucose-1-6- diphosphate sont des intermédiaires importants du métabolisme énergétique.



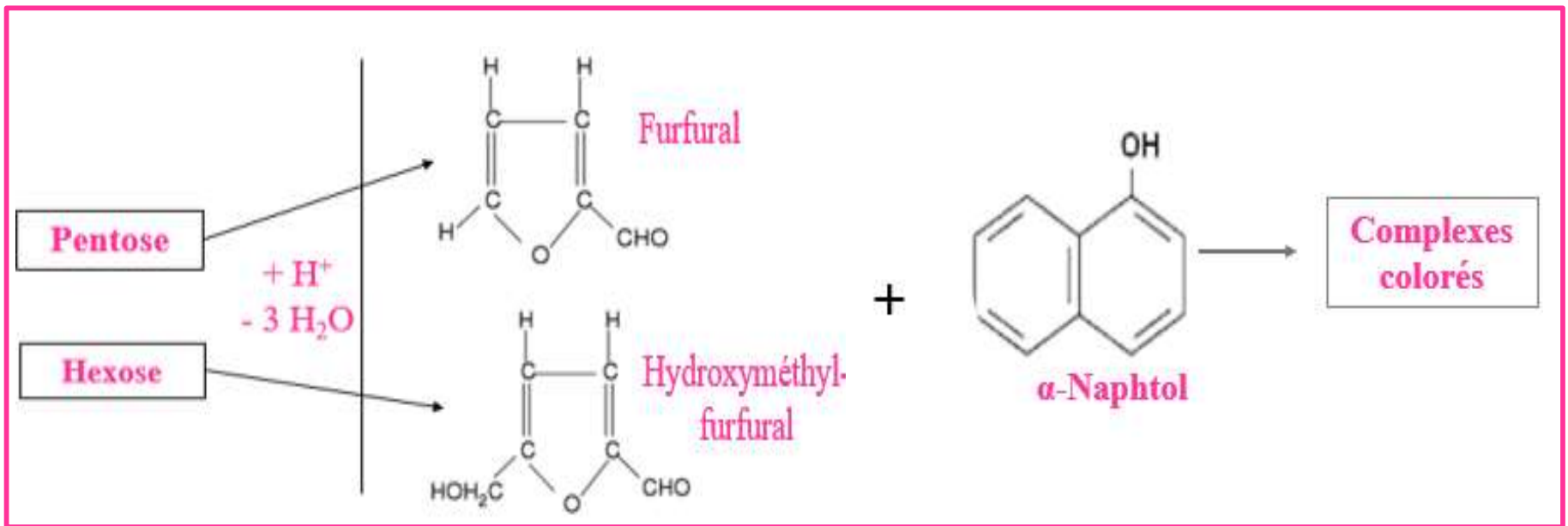
Interconversion-Epimérisation

En milieu alcalin faible, l'ose subit une isomérisation:
Interconversion ou épimérisation.



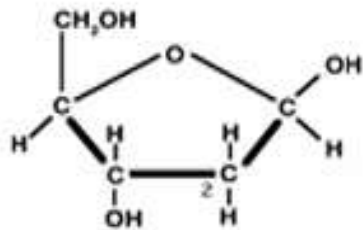
Déshydratation en milieu acide

- En milieu acide concentré et à chaud, les oses à 5 C ou à 6 C sont déshydratés en **furfural** ou **dérivé du furfural** qui se condensent avec des phénols pour donner des complexes colorés utilisés pour le dosage colorimétrique des oses.

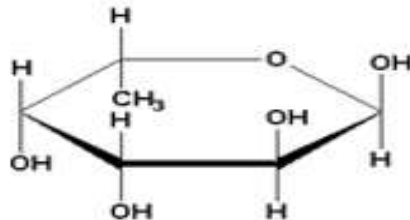


11- Dérivés d'oses

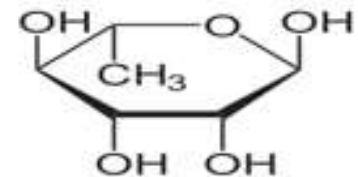
Désoxyribose



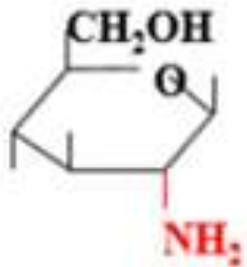
L-Fucose



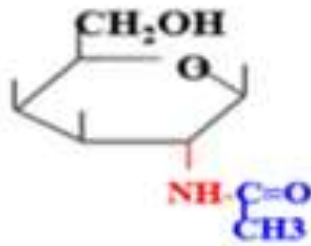
L-Rhamnose



2-βD-Glucosamine



2-N-acétyl-D-Galactosamine



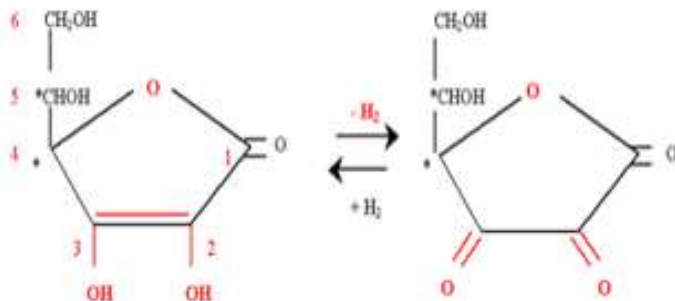
Acide βD Glucuronique



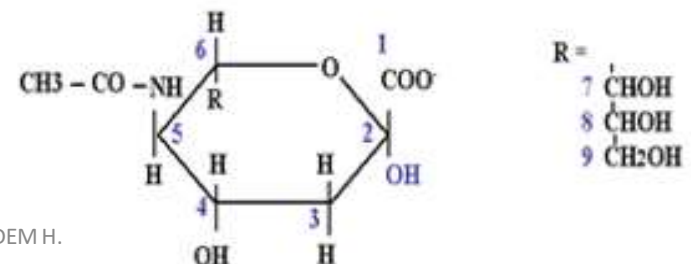
Acide βD Galacturonique



Acide ascorbique



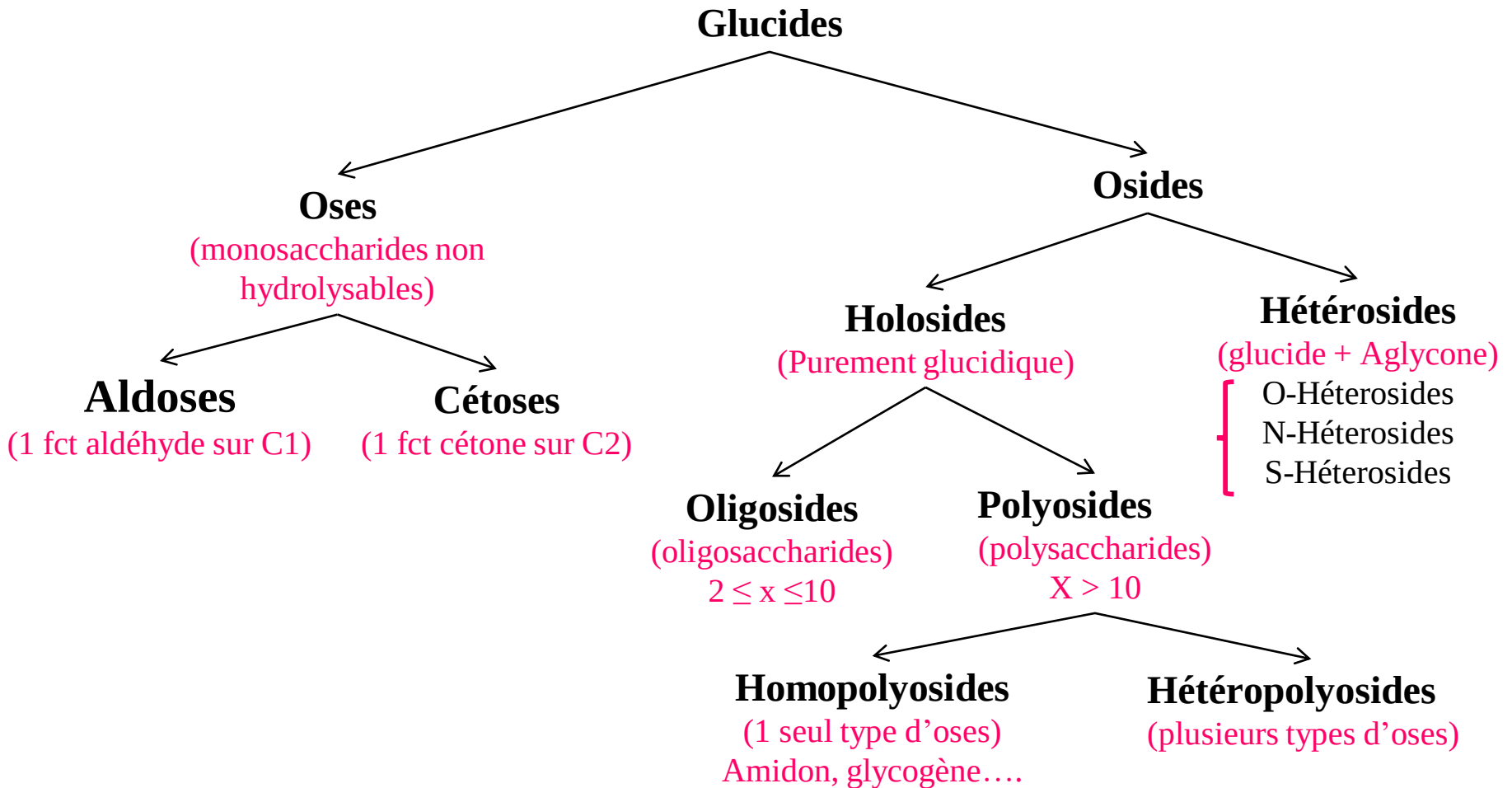
Acide sialique: N-Acétyl- Neuraminique (NANA)



11- Dérivés d'oses

- **Les désoxyoses:** Le **désoxyribose**, constituant de l'**acide désoxyribonucléique (ADN)**, il porte un groupement CH_2 sur son carbone 2, cyclisé en **furanose**. Le **fuco**se est le **6-désoxy-L-galactose**, il est largement distribué chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Le **ra**mnose est le **6-désoxy-L-mannose**. On le trouve, entre autres, dans les **hémicelluloses** des parois végétales.
- **Les osamines:** On les trouve sous forme polymérisée dans la chitine (squelette des arthropodes), dans la muréine (paroi des bactéries) et les glycoprotéines, Exp, (**D-Glucosamine, D-Galactosamine, D-Mannosamine**), Le OH en C_2 est remplacé par $-\text{NH}_2$; le NH_2 est souvent acétylé pour donner une **N-acétylglucosamine**, une **N-acétylgalactosamine** ou une **N-acétylmannosamine**.
- **Les acides uroniques:** sont des constituants des glycosaminoglycanes, Leur rôle biologique est essentiel dans la détoxification hépatique.
- **La vitamine C: (Acide L- ascorbique),** Seule la forme L est active. Sa fonction **ène-diol** est **caractéristique**. L'homme ne peut synthétiser ce dérivé, c'est pourquoi ce dérivé est une **vitamine** (hydrosoluble). Sa carence entraîne des anomalies de la synthèse du collagène et une fragilité des parois vasculaires (**scorbut**).
- **L'acide sialique (9 C):** est l'**acide N-acétylneuraminique (NANA)**. C'est un produit de condensation d' **acide pyruvique (3 C) + D-Mannosamine (6 C)**. Au niveau de la paroi des cellules eucaryotes, les acides sialiques sont les constituants des glycolipides et des glycoprotéines où ils sont disposés à intervalles réguliers le long de la chaîne. Ils forment ainsi un nuage électronégatif qui, par répulsion électrostatique, maintient la chaîne allongée sous forme de bâtonnet.

Classification



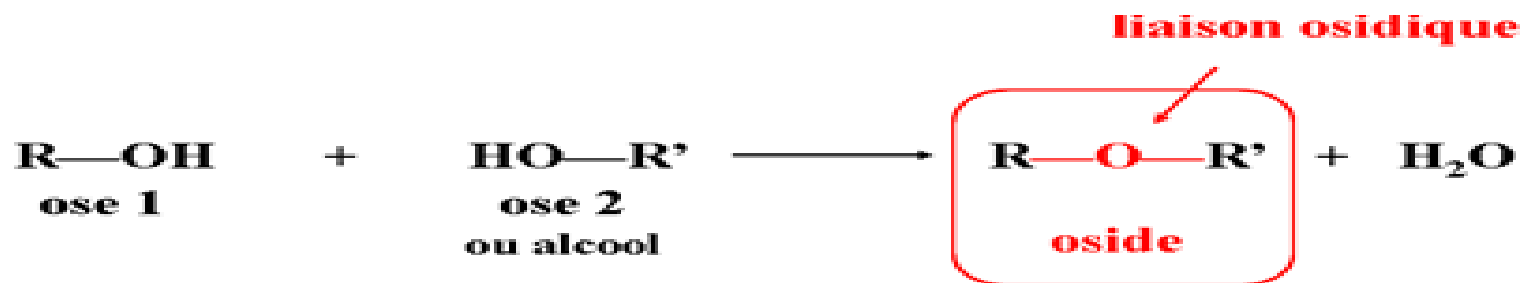
12- Les holosides

Les holosides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses, parmi lesquels on distingue:

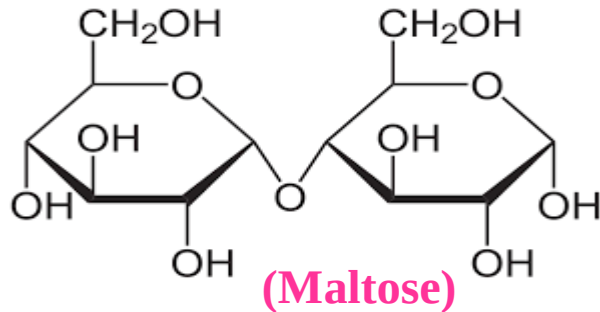
- les oligosides (2 à 10 unités monosaccharidiques)
- Les polyosides (> 10 unités):
 - **Homopolyosides (1 seul type d'oses: Amidon, glycogène....)**
 - **Hétéropolyosides (plusieurs types d'oses)**
- Les unités d'oses sont liées entre elles par une liaison O-osidique ou (liaison glycosidique).

La liaison osidique

- C'est une liaison chimique qui engage le groupement réducteur (OH) du carbone anomérique (numéro 1 des aldoses ou numéro 2 des cétooses) et le groupement acide (hydrogène libre) d'une autre molécule (alcool glucidique, molécule aminée ou autre, ...). La formation de la liaison produit de l'eau.
- La liaison osidique aboutit à la formation d'un oligoside: diholoside formé de deux oses, triholoside formé de trois oses, etc.....
- Selon le mode de liaison des 2 oses, le diholoside est dit **réducteur** ou **non réducteur**.
- **Diholoside non réducteur**: Liaison **oside-oside**, les deux OH hémiacétaliques sont engagés dans la liaison osidique.
- **Diholoside réducteur**: Liaison **oside-ose**, il reste dans le diholoside un OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.

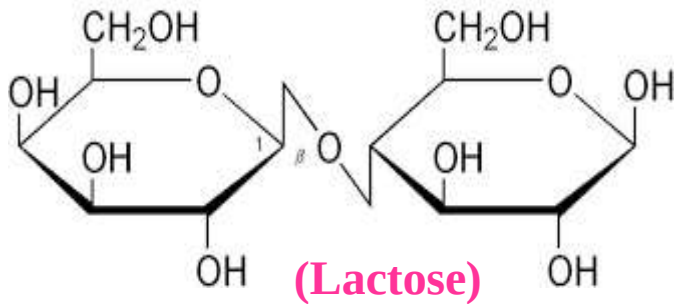


Oligosides réducteurs (Diholosides)



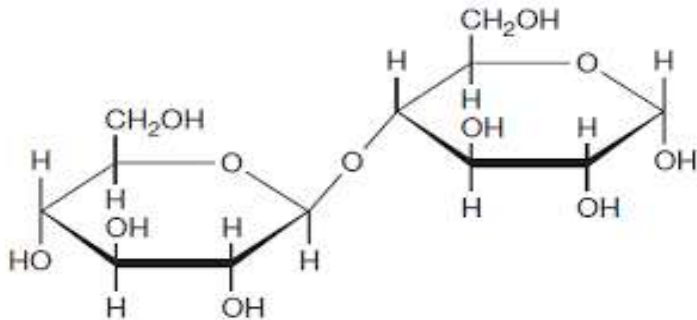
(Maltose)

α -D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose



(Lactose)

β -D-galactopyranosyl (1-4) D-glucopyranose



(Cellobiose)

β -D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose

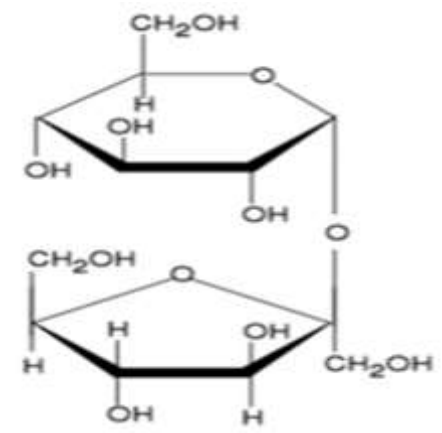
➤ **Le maltose:** (α -D-glucopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose), se produit de la digestion des polysides, amidon ou glycogène. Les résidus glucose sont libérés par hydrolyse chimique ou par une enzyme, α -D-glucosidase.

➤ **Le lactose:** (β -D-galactopyranosyl (1,4)-D-glucopyranose), glucide du lait, on ne le trouve nulle part ailleurs. Son taux varie de 10 à 80 g/l : 75g/l chez la femme et 48 g/l dans le lait de la vache. Son goût est assez peu sucré. C'est le **seul diholoside réducteur** trouvé à l'état naturel.

➤ **Le cellobiose:** (β -D-glucopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose), se produit de la dégradation de la cellulose, similaire au maltose mais le type de la liaison osidique est β (1-4).

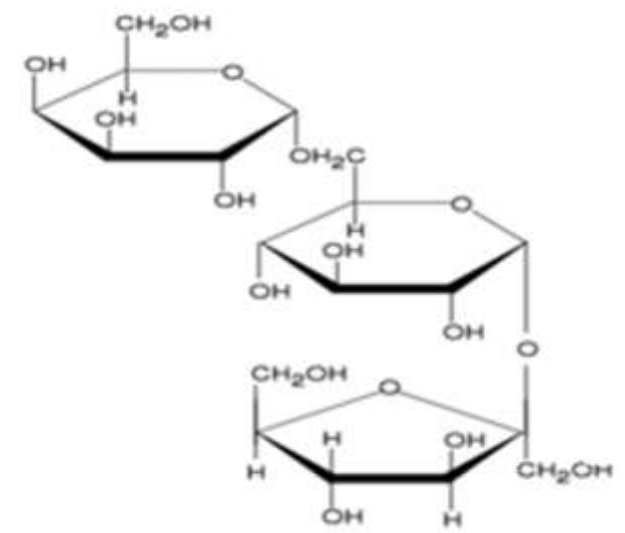
Oligosides non réducteurs

- **Le saccharose:** (α -D-glucopyranosyl-(1,2)- β -D-fructofuranoside), c'est le diholoside le plus répandu, c'est le sucre de canne à sucre et de la betterave. Le saccharose est dextrogyre et ses produits d'hydrolyse sont lévogyres, cette propriété s'appelle **inversion du saccharose**. L'hydrolyse se fait par α -D-glucosidase ou β -D-fructosidase (invertase).
- **Le tréhalose:** (α -D-glucopyranosyl-(1,1)- α -D-glucopyranoside), son pouvoir sucrant est de 40 à 45 % de celui du saccharose. De nombreux organismes (champignons, bactéries...) l'accumulent en réponse au choc thermique (froid) ou à la dessiccation.
- **Le raffinose:** (α -D-galactopyranosyl (1-6) α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranoside), c'est le triholoside le plus répandu après le saccharose, on le trouve dans le sucre de betterave d'où il est éliminé lors du raffinage (d'où son nom).



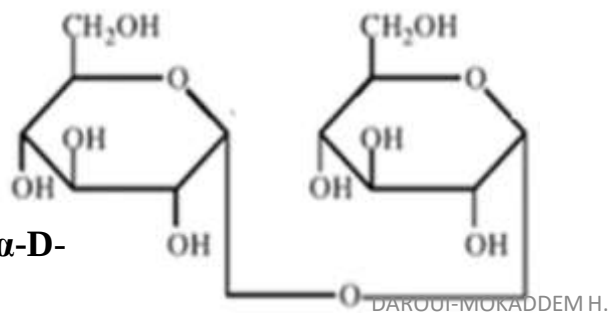
(Saccharose)

α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranoside



(Raffinose)

α -D-galactopyranosyl (1-6) α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranoside



(Tréhalose)

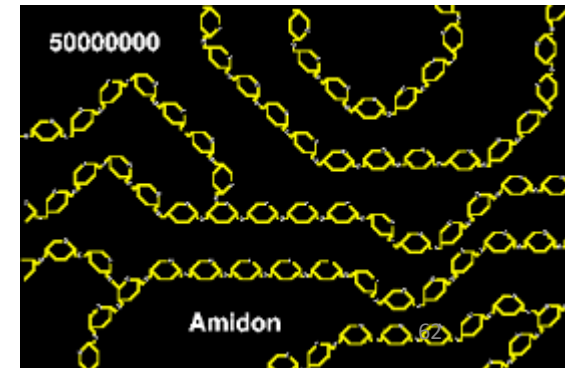
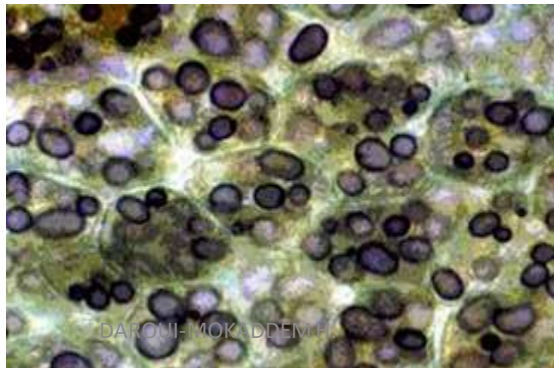
α -D-glucopyranosyl (1-1) α -D-glucopyranoside

Les polyosides

- Ce sont des polymères de masse très élevée résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses. On distingue les **homopolyosides** (formés du même ose) et les **hétéropolyosides** caractérisés par l'alternance régulière d'une unité d'oses différents ou dérivés d'oses.
- **Les homopolyosides:** condensation répétitive d'oses liés par des liaisons glycosidiques, selon leur fonctions on distingue:
 - Les homopolyosides de réserve: Amidon, glycogène
 - Les homopolyosides de structure: cellulose, chitine.

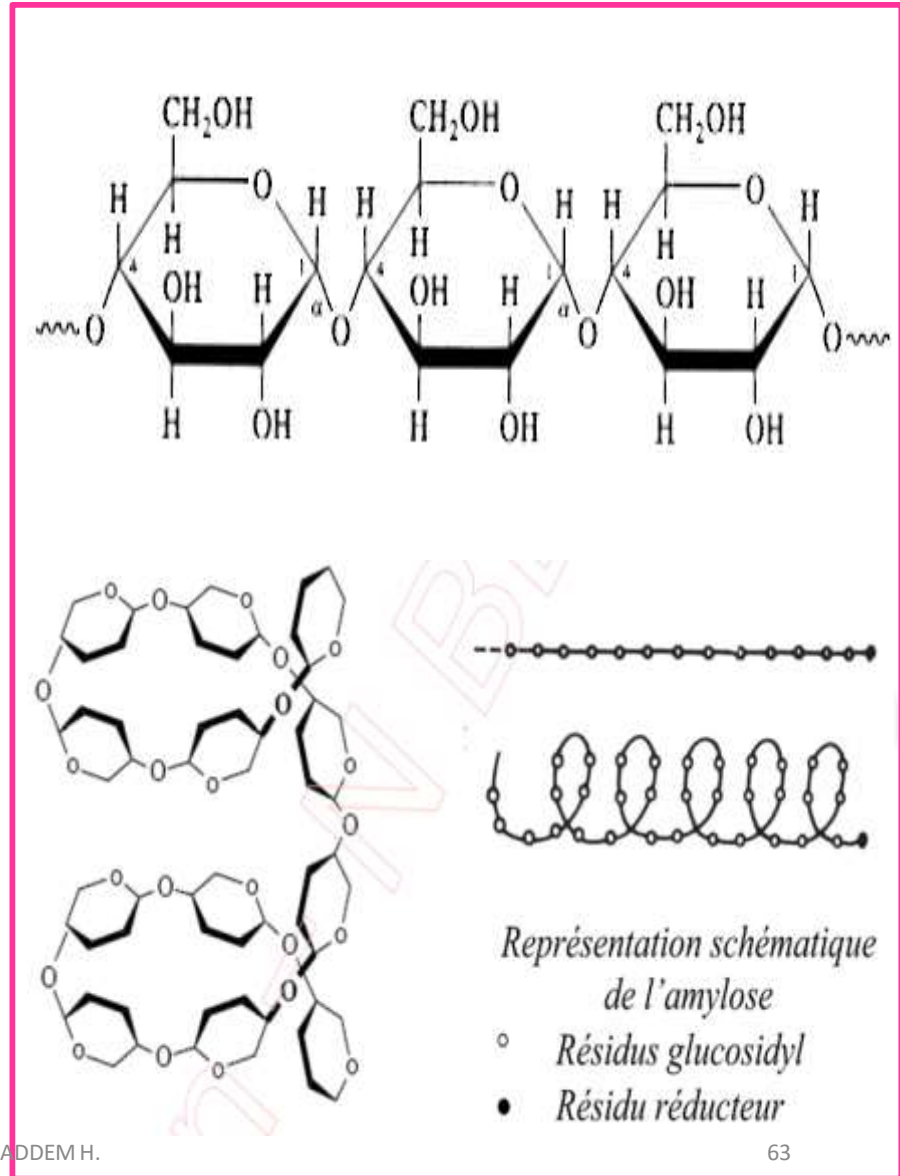
1- L'Amidon

- C'est le polysaccharide de réserve des végétaux (pomme de terre, blé, maïs, banane ...). Il est insoluble dans l'eau froide, et forme un empois (dispersion visqueuse) quand on chauffe le mélange.
- L'amidon est en fait un mélange de deux polysaccharides : *l'amylose* et *l'amylopectine*.



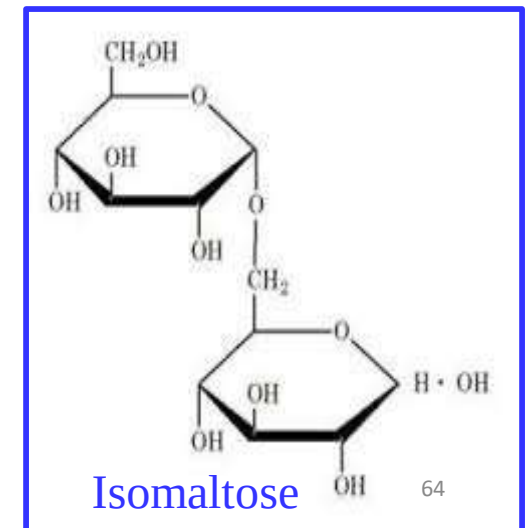
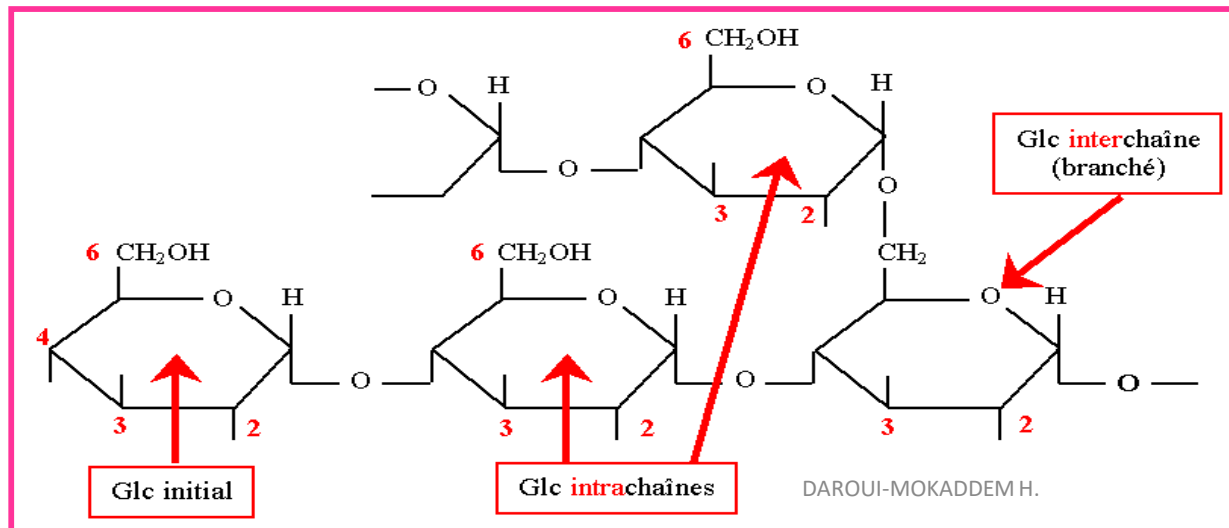
L'amylose

- Elle représente 15 à 30% de la masse de l'amidon.
- C'est un polymère linéaire de résidus **D-glucose** liés par une liaison α -(1,4).
- Cette longue chaîne prend la forme **d'une hélice** (6 résidus de glucose par tour d'hélice), stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle et les molécules d'eau.
- Le **maltose** (diholoside) est libéré par hydrolyse de l'amidon.



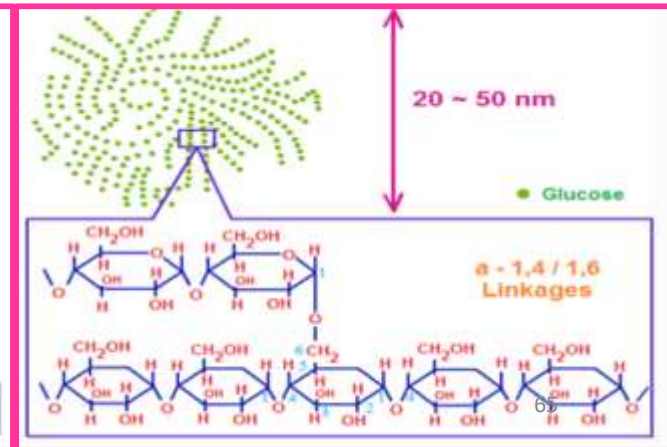
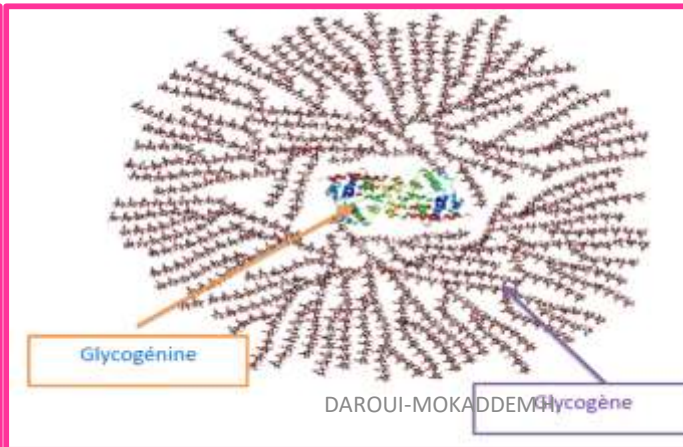
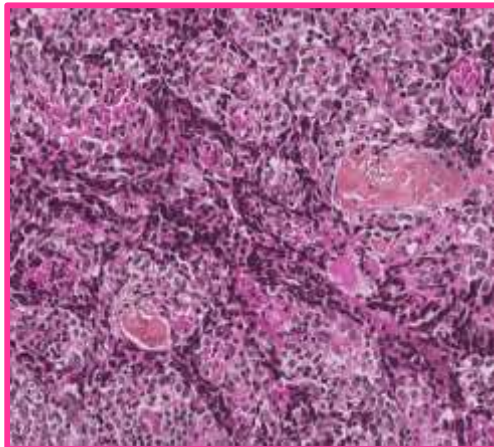
L'amylopectine

- Elle représente **70 à 85%** de la masse de l'amidon, elle diffère de l'amylose du fait qu'il s'agit d'un polymère ramifié :
- Les D-glucoses des chaînes : **liaison α -(1,4)**.
- Branchements entre chaînes : **liaison α -(1,6)**
- on trouve en moyenne une ramification tous **les 25 résidus** et les branches contiennent une **vingtaine de résidus**.
- Son hydrolyse libère des unités de maltose et d'isomaltose (α -D-glucopyranosyl (1-6) D-glucopyranose).



2- Le glycogène

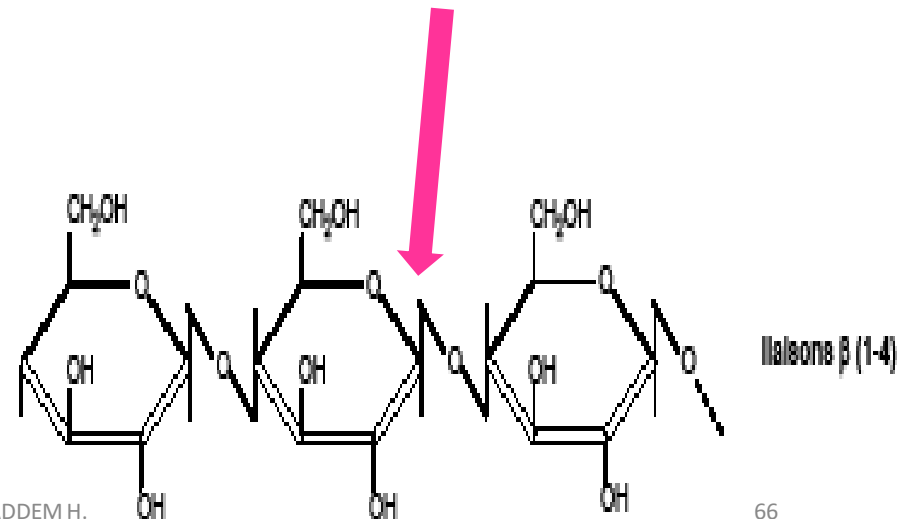
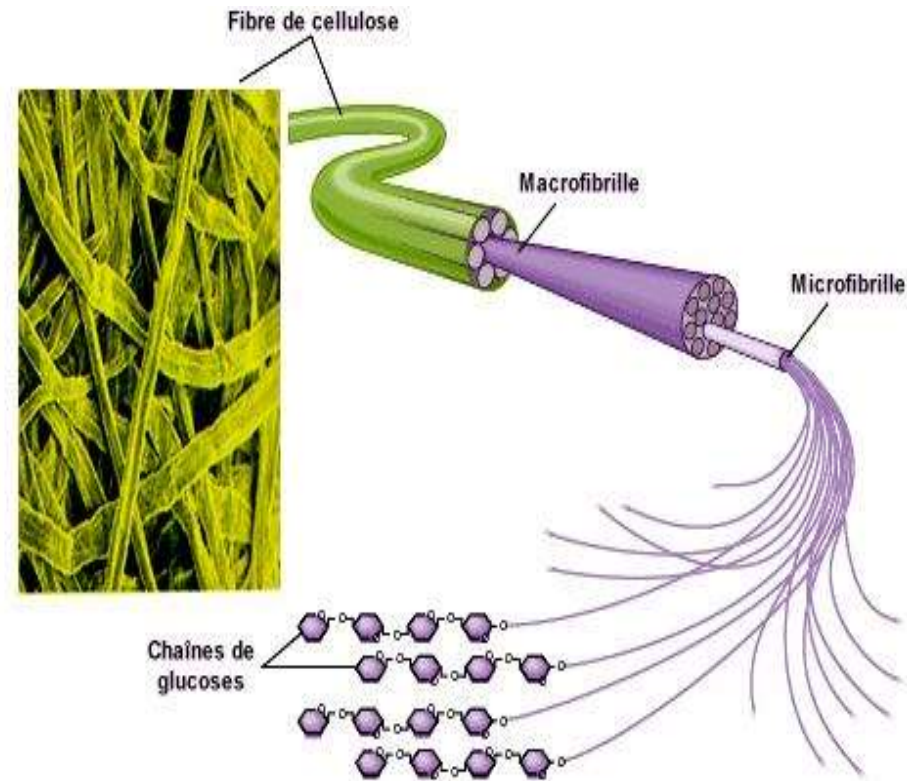
- C'est un polymère d' α -D-glucose.
- Réserve énergétique glucidique de l'Homme et des animaux. Il se trouve en grandes quantités dans **le foie** et **les muscles**.
- Cette molécule ramifiée a une structure identique à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :
 - Le nombre de glucoses entre deux ramifications est de 10, et même de 3 à 5 au centre de la molécule, le glycogène est donc plus compact que l'amylopectine, sa structure de base est une particule; les particules peuvent s'associer pour former des **rosettes de glycogène**.
 - Le glycogène ne possède pas d'extrémité réductrice libre du fait de la fixation d'une protéine de petit poids moléculaire : 34 kDa : **la glycogénine** fixée par une liaison O-osidique sur la fonction alcool d'une tyrosine de la protéine.



3-La cellulose

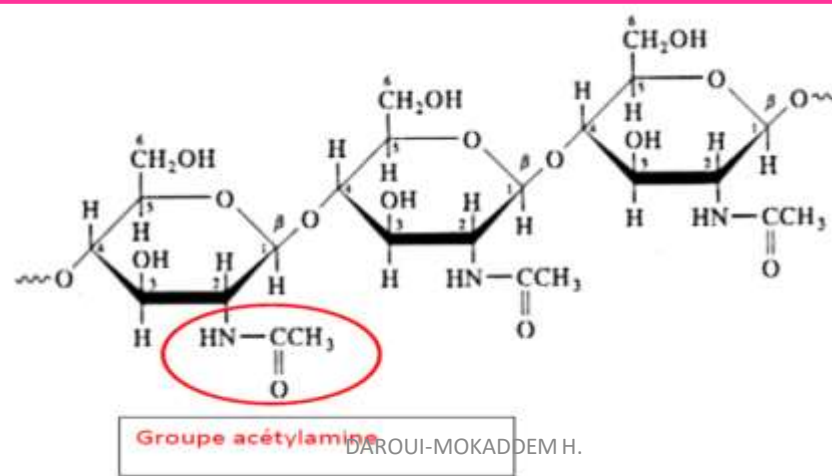
➤ C'est un polymère **linéaire** de 10000 unités de **β -D-Glucose**.
Constitue la paroi des cellules végétales, principal composant du bois et du coton (95%).

➤ **Non hydrolysable** par les enzymes du tube digestif de l'Homme, alors qu'elle est hydrolysée par les cellulases (les bactéries du tube digestif des ruminants, et surtout de l'escargot). Son hydrolyse fournit le cellobiose qui libère le D-glucose.



4- La chitine

- C'est un polymère de **N acétyl-glucosamines** liés entre eux par β (1-4).
- Forme les carapaces extérieures (exosquelette) des arthropodes (crabes, araignée, insectes ...etc).
- Forme aussi la paroi rigide des champignons.



DAROUÏ-MOKADDEM H.

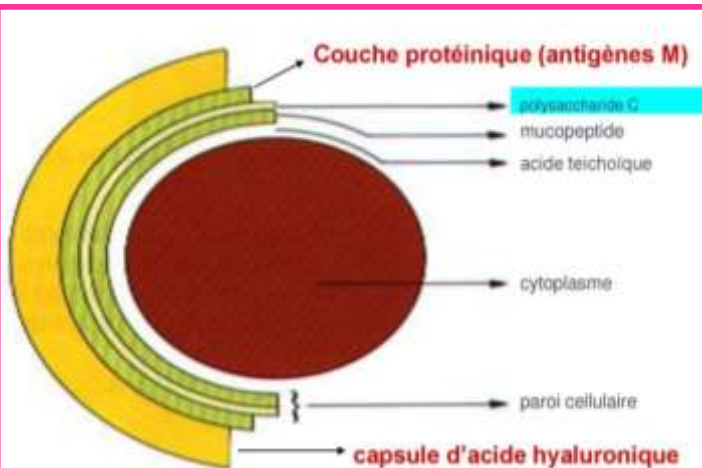


Hétéropolyosides (hétéroglycanes)

- Polymères de 2 ou plusieurs types d'oses qui se suivent en séquence selon un schéma répétitif participant à la constitution des enveloppes cellulaires:
- Chez les végétaux, on y trouve **les gomm**es formées d'unité répétitive de (D-galactose + L-arabinose + L-rhamnose + D glucuronate) **n**.
- Polyoside de **l'agar-agar**: extrait des algues rouges, utilisé pour les cultures microbiennes sur gel.
- Polyosides de **la capsule des bactéries** pneumocoques ou streptocoques. Ces polyosides confèrent une spécificité antigénique aux bactéries.



Agar-agar gel



Streptococcus



Pneumococcus



13- Hétérosides

➤ Condensation d'oses et de substances non glucidiques (appelées des **aglycones**). Ils sont très répandus dans le règne animal et végétal. Selon **le type de la liaison osidique**, on distingue:

- **Les O-hétérosides**: Aglycone lié à un ose par un atome d'oxygène.

EX: Amygdaline, Coniférine.

- **Les N-hétérosides**: Aglycone lié à un ose par un atome d'azote, le groupement amine est dans la plus part du temps une base purique ou pyrimidique (**Nucléoside**).

- **Les S-hétérosides**: Aglycone lié à un ose par un groupement thiol.

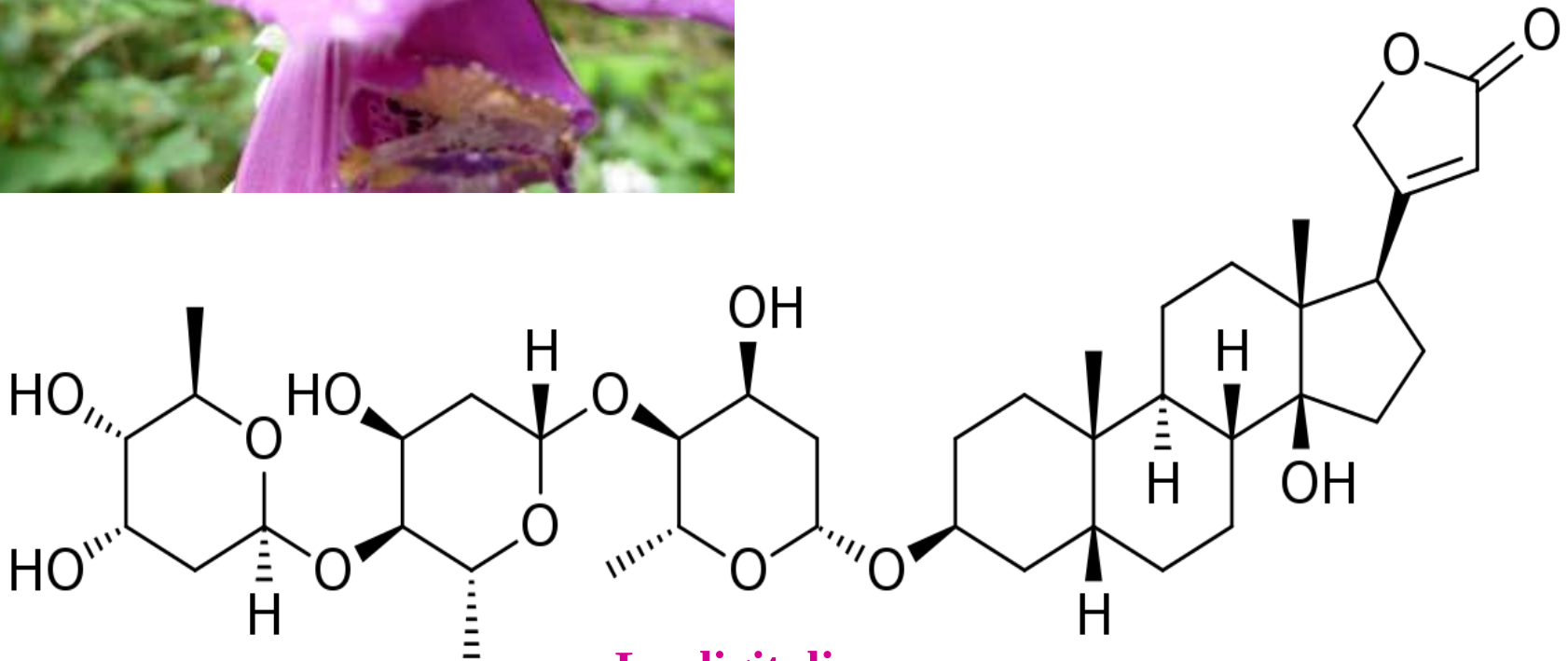
EX: Sinigroside des graines de **moutarde noire**.



➤ Certains ont des propriétés thérapeutiques comme **la digitaline**, molécule très toxique avec stérol comme aglycone, utilisé à certaine dose comme tonicardiaque (un stimulant cardiaque) dans le traitement de l'insuffisance cardiaque.



La digitale pourpre



La digitaline

13- Hétérosides (suite)

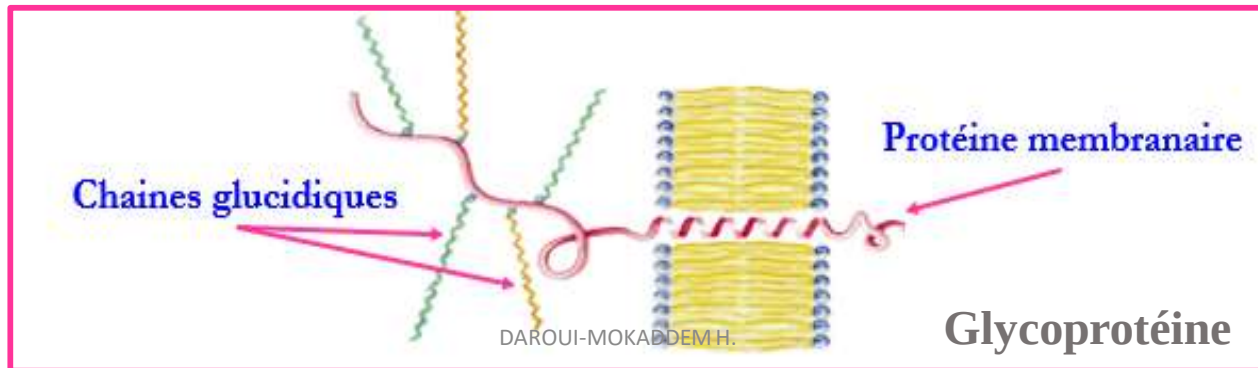
A ce groupe appartient également les **glycoconjugués** (glycolipides et glycoprotéines). Les glucides liés aux lipides et aux protéines sont des molécules de reconnaissance. Leur variabilité est due à la nature des oses ou des dérivés d'oses:

➤ **Les Glycolipides**: Polyosides liés à des lipides.

➤ **Les glycoprotéines (GP)**: Protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%), liées par des liaisons **O-glycosidiques** (la protéine se lie à la chaîne glucidique par une fonction alcoolique libre d'une sérine ou d'une thréonine) ou des liaisons **N-glycosidiques** (la protéine se fixe à la chaîne glucidique par une fonction amine libre d'un acide aminé basique: asparagine...).

Rôles des chaînes glucidiques des glycoprotéines:

- Augmentation de la polarité et de la solubilité des protéine
- Protection contre les protéases
- Interaction cellule-cellule
- Reconnaissance spécifique par d'autres protéines (enzymes, récepteurs), Ex: accrochage bactérie par adhésion (oligoside de structure de la paroi cellulaire).



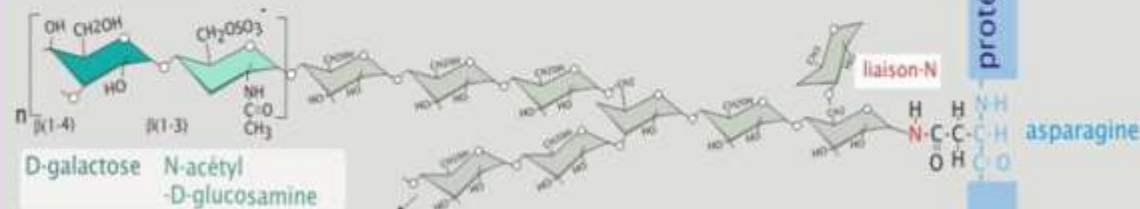
13- Hétérosides (suite)

- Les peptidoglycanes: polysides reliés par de nombreux petits peptides, l'exemple type est la muréine de la paroi bactérienne.
- Les protéines glyquées: Une unité de glucose se fixe sur une protéine. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur la protéine d'hémoglobine (marqueur du diabète).
- Les protéoglycanes (PG): Polyosides très longs (**les glycosaminoglycanes** ou **GAG**) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%); les GAG ont un caractère acide. On en distingue deux types :
 - Les GAG de structure (**acide hyaluronique, chondroïtines sulfates**).
 - Les GAG de sécrétion (**héparine**).

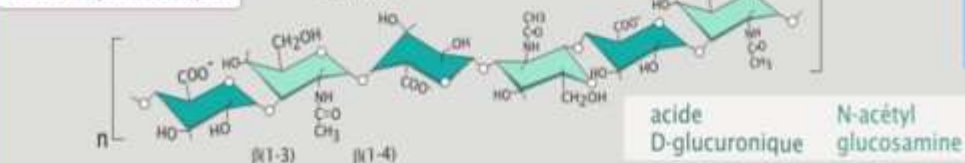
chondroïtine sulfate



kératine sulfate



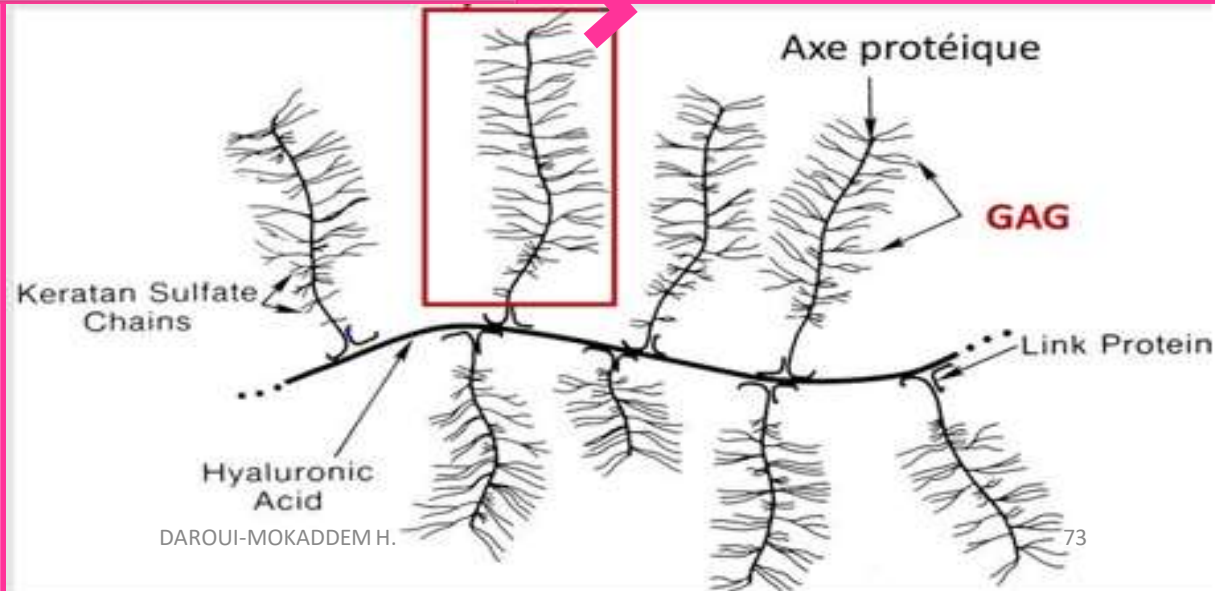
acide hyaluronique



Protéoglycanes =
Axe protéique
+
glycosaminoglycanes
(GAG)

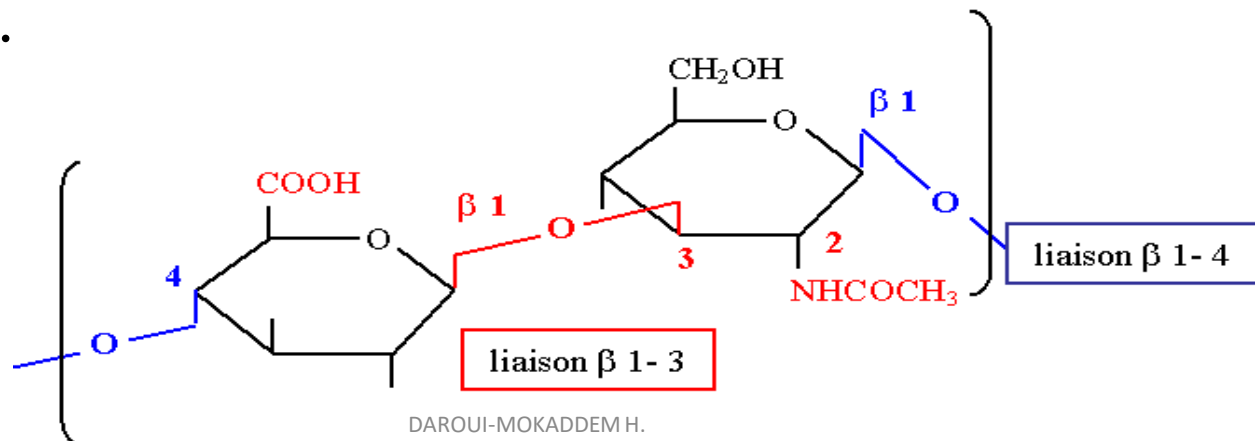
GAG, constitués d'une répétition de disaccharides (Dérivés d'oses):

- Acide hyaluronique
- Chondroïtine sulfate...



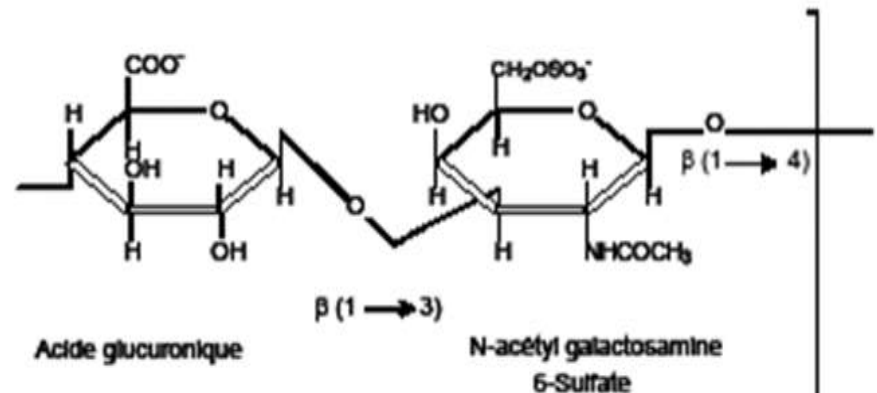
Acide hyaluronique

- Substance fondamentale intercellulaire des tissus animaux.
- Sa grande affinité pour l'eau lui permet de maintenir l'hydratation du milieu extracellulaire.
- Il forme des solutions visqueuses qui forment le ciment intercellulaire et qui s'opposent à la diffusion de substances étrangères.
- Il peut être dégradé par les hyaluronidases retrouvées dans les sécrétions de certains microorganismes pathogènes ou dans certains venins de serpents, mais aussi chez le spermatozoïdes où elles interviennent autour de l'ovule pour permettre la fécondation.



Les chondroïtines sulfates

- On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage.
- Elles sont constituées de la polycondensation de motifs disaccharidiques [Acide β D glucuronique + N-acétyl galactosamine] $_n$.
- 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. Les sulfates sont fixés en C4 ou C6 de la galactosamine.
- Elles fixent fortement les cations, ce qui explique leur présence dans les zones d'ossification.



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 :
[Acide α D glucuronique + D Glucosamine N-Sulfate] $_n$
- 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

