

# Chapitre I : Les glucides

## I.1. Définition :

Les glucides appelés aussi les saccharides ou les sucres, sont les composés organiques les plus abondants sur la terre, ils sont formés par les organismes photosynthétiques (les plantes vertes, les algues et certaines bactéries) ; qui grâce à la photosynthèse, ils peuvent utiliser l'énergie lumineuse pour transformer le CO<sub>2</sub> en glucides, ces derniers sont ainsi utilisés comme des précurseurs à la biosynthèse des lipides, des protéines et des acides nucléiques.

Ils sont des molécules organiques qui ont pour formule brute :  $C_n(H_2O)_n$  caractérisées par la présence de la chaîne carbonnée porteuses des groupements hydroxyles « OH », et de fonction carbonyle ; aldéhyde (- CHO) ou cétonique (C=O), et parfois d'une fonction carboxyle (OH-C=O) ou amine (-NH<sub>2</sub>).

## I.2. Rôle biologique des glucides :

### • Rôle énergétique :

40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides. Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène).

### • Rôle structural :

Les glucides interviennent comme :

- Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...

## I.3. Classification des glucides :

Les glucides se divisent en deux grandes classes : les oses et les osides.

❖ **Les Oses (monosaccharides) :** Ce sont des sucres simples non hydrolysables. Leur formule brute est  $C_nH_{2n}O_n$ . Ces oses portent la plupart du temps, de 3 à 7 atomes de carbone, ils comportent une chaîne carbonnée polyhydroxylée dont l'extrémité est porteuse soit d'une fonction **aldéhyde** très réductrice dans le cas des aldoses, soit d'une fonction **cétone** moins réductrice dans le cas des cétooses.

❖ **Les Osides :** Sont des sucres composés qui donnent, par hydrolyse, un ou plusieurs oses ou dérivé d'ose. On les subdivise en :

- **Les holosides :** ne sont constitués que par des oses et, en fonction du nombre d'unités osidiques, on distingue :

- **Les oligosides** : association de 2 à 10 oses par des liaisons osidiques.
- **Les polysides** : constitués de plus de 10 oses. Lorsqu'un seul type d'ose est représenté, le polyside est qualifié d'**homopolyholoside** et lorsque plusieurs types d'oses coexistent, on parle d'**hétéropolyholoside**.
  - o **Les hétérosides** : sont des glucides complexes dont l'hydrolyse libère des oses et une fraction non glucidique appelée groupement aglycone.

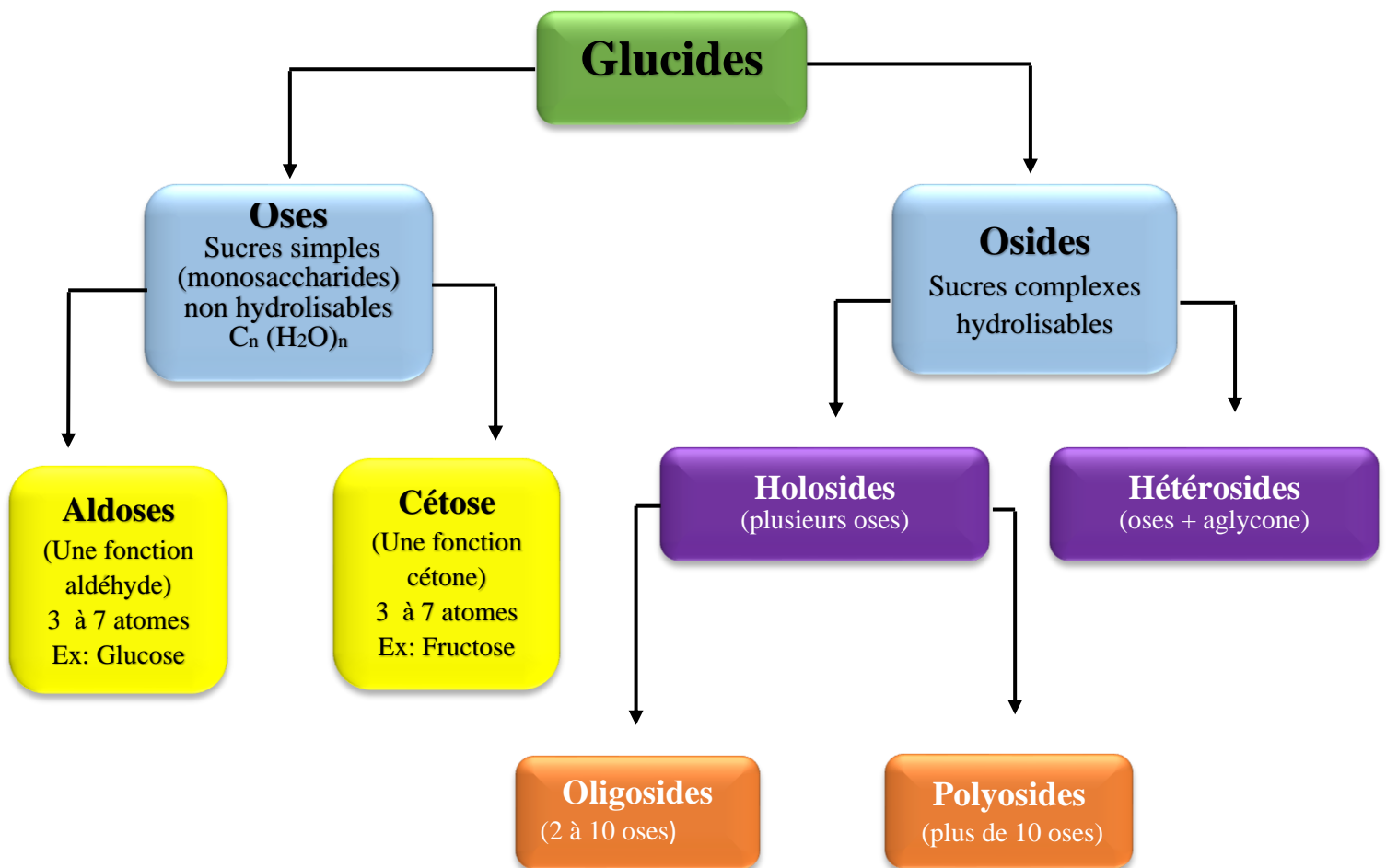


Fig. 1 : Classification des glucides

### I.3.1. Les oses :

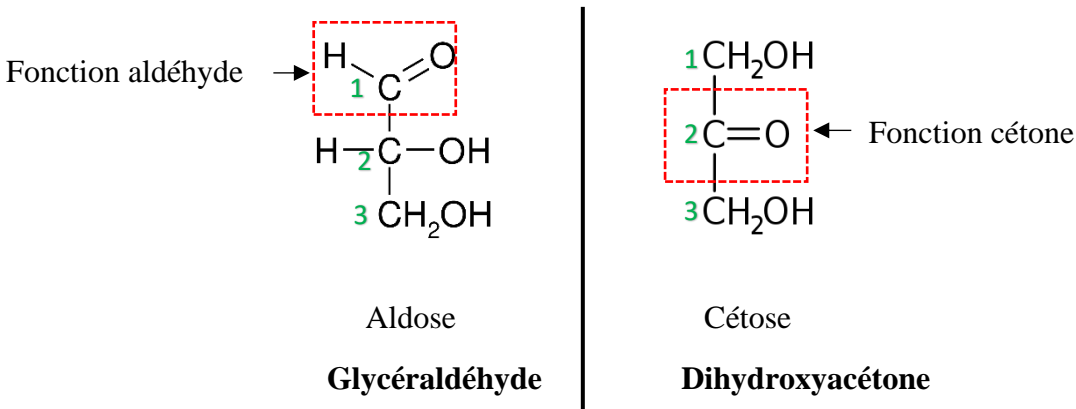
#### I.3.1.1. Définition :

**Les oses** ou sucres simples (monosaccharides) sont des polyalcools comportant une chaîne carbonée, de **3 à 9** éléments carbonés. **Les oses** principalement impliqués dans les voies métaboliques sont des oses constitués de **3 à 6** éléments carbonés.

Chaque molécule à **n** éléments carbone contient un (**1**) groupement **carbonyle** (**Aldéhyde** (-CHO) ou **Cétone** (>C=O)) et (**n-1**) groupements **hydroxyles** (-OH).

Lorsque le groupe carbonyle est un **aldéhyde**, l'ose est appelé "**aldose**" et lorsque le carbonyle est une cétone, l'ose est appelé "**cétose**".

Dans tous les cas, le dernier carbone de la chaîne carbonée est impliqué dans une fonction alcool **primaire**. Dans le cas des **aldoses**, le carbone **n°1 (C<sub>1</sub>)** est inclus dans la fonction **aldéhyde**, tandis que dans le cas des **cétoses**, le **C1** se retrouve dans une fonction alcool primaire et le carbone **n°2 (C<sub>2</sub>)** est une **cétone**. Tous les autres carbones de la chaîne carbonée hydroxylée sont impliqués dans des fonctions alcools **secondaires** et sont donc des carbones **asymétriques** possédant 4 substituants différents.



**Fig. 2 :** Structures des oses (monosaccharides) les plus simples (**n = 3**).

### I.3.1.2. Nomenclature de base des oses :

Les oses les plus simples ont trois atomes de carbone : le glycéraldéhyde et le dihydroxyacétone qui sont des isomères de **fonction**. Les oses peuvent être classés de deux manières :

- Par le **nombre de carbones** de leur squelette (3 : trioses, 4 : tétroses, 5 : pentoses, 6 : hexoses, etc).
- Par la **nature de la fonction** du carbonyle (aldéhyde : **aldoses** ou cétone : **cétoses**).
- Les deux classifications peuvent être combinées pour donner les différents groupes d'oses rapportés dans le tableau suivant :

Nombre de C	n = 3 Triose	n = 4 Tétrade	n = 5 Pentose	n = 6 Hexose
Formule chimique	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Aldose	Aldotriose	Aldotétrade	Aldopentose	Aldohexose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrade	Cétopentose	Cétohexose

❖ **Exercice d'application:**

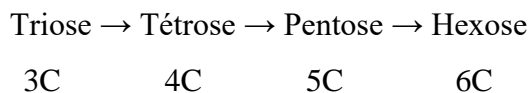
Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes ?

- Un cétohexose est composé de cinq carbones hydroxylés et d'une fonction cétone.
- Un aldohexose est composé de quatre carbones hydroxylés et d'une fonction cétone.
- Un aldopentose est composé de cinq carbones hydroxylés et d'une fonction aldéhyde.
- Un cétotriose est composé de quatre carbones hydroxylés et d'une fonction cétone.

**I.3.1.3. La structure linéaire des oses (la représentation de Fischer) :**

Sur la projection de **FISCHER**, les atomes de carbone d'un **ose** sont numérotés d'une façon que le carbone le plus oxydé (le carbone qui porte la fonction carbonyle) porte le numéro le plus petit. Cette projection fait clairement apparaître les carbones **asymétriques** présents dans la structure des oses.

Le C\* (le carbones **asymétrique**) se situe dans le plan de la feuille, la chaîne carbonée la plus longue est verticale et les liaisons sont orientées en dessous du plan de la feuille, les autres substituants non carbonés du C\* sont placés à l'horizontale et les liaisons sont orientés vers le dessus du plan de la feuille. Cette représentation est formée à partir du D-Glycéraldéhyde, par l'addition successive des atomes de carbones.



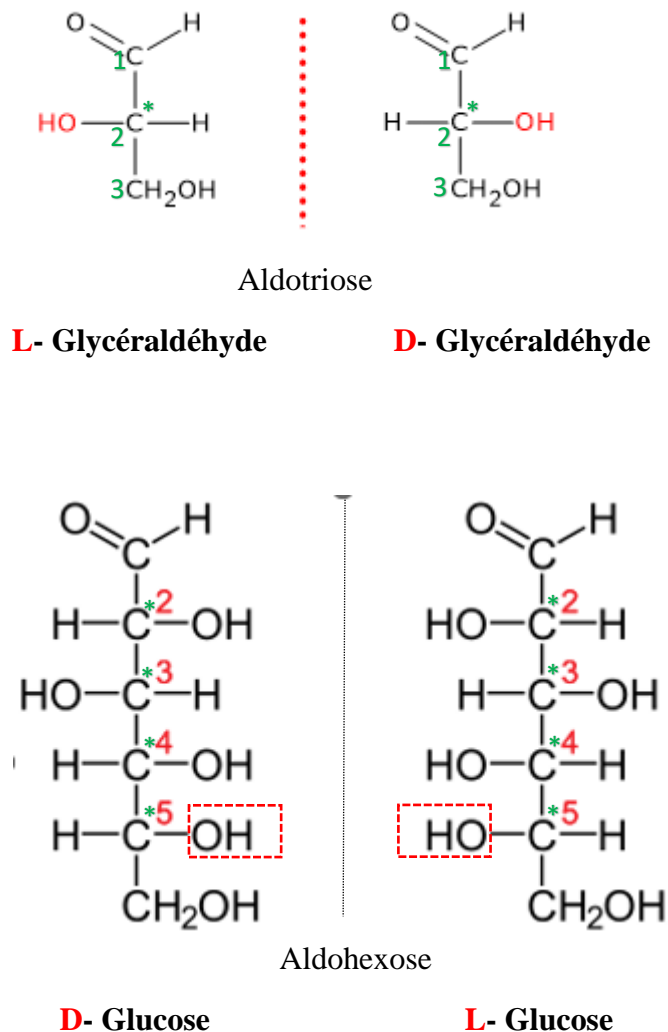
**I.3.1.3.1. Isomérisation des oses :**

Deux molécules sont dites isomères si elles ont la même formule brute, mais la formule développée, semi-développée et la représentation spatiale différentes.

❖ **La série D et L des oses :**

En général, on parle de la configuration du OH porté par le C\* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) qui détermine la configuration **D** ou **L**. Si l'hydroxyle (**OH**) est situé à droite du plan de la chaîne carbonée, c'est la configuration **D**, s'il est à gauche on parle donc de la configuration **L**.

La majorité des oses naturels sont de **la série D**.



**Fig.3** : La série D et L des oses.

❖ **Les stéréo-isomères :**

Les **stéréo-isomères** sont des composés ayant la même formule brute et développée mais différent par l'arrangement spatial des groupements **OH**. D'une façon générale pour **n C\*** on a **2<sup>n</sup>** stéréo-isomères.

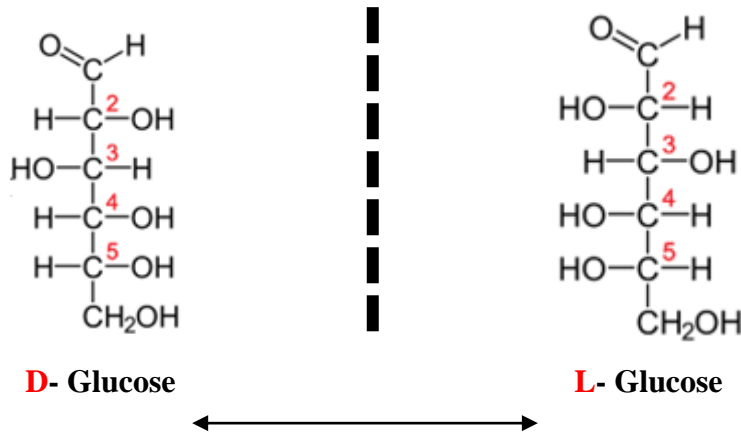
• **Pour des aldoses :**  $nC \rightarrow (n-2) C^* \rightarrow 2^{(n-2)} \text{ Isomères}$

• **Pour les cétooses :**  $nC \rightarrow (n-3) C^* \rightarrow 2^{(n-3)} \text{ Isomères}$

❖ **Formes d'isomérisation :**

a. **Enantiomères :** Deux isomères qui diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir, on parle de la série **D** et **L**.

**Exemple :** Le D- glucose et L-glucose.

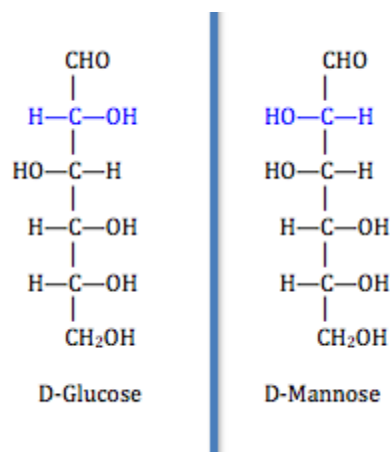


**Fig.4 :** Enantiomères.

b. **Epimères :**

Deux épimères sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul et même C\*.

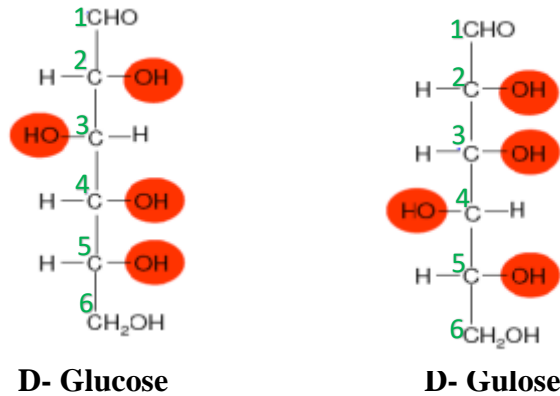
**Exemple :** le D-glucose et le D-mannose (épimères en C<sub>2</sub>).



**Fig.5 :** Épimérisation du glucose.

c. **Les diastéréo-isomères :** Ce sont tous les stéréo-isomères qui ne sont pas des énantiomères, c'est-à-dire qui ne sont pas images dans un miroir (au moins 2 carbones asymétriques différents).

**Exemple :** le D-glucose et le D-gulose (car ils diffèrent par la configuration de 3 et 4 de leurs C\*).

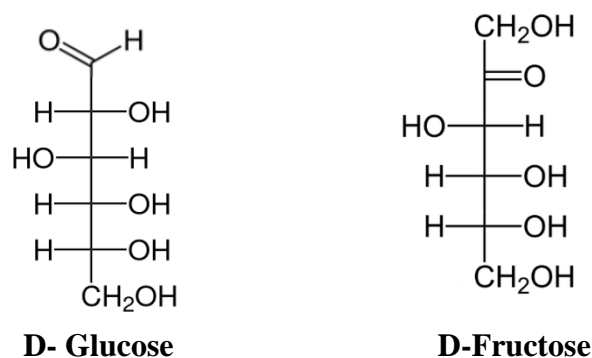


**Fig.6 :** Diastéréo-isomérisation du glucose.

d. **Les isomères de fonctions :**

Deux isomères de fonction, on la même configuration, même nombre d'atomes de C, ils diffèrent par la fonction carbonyle.

**Exemple :** le **D-Glucose** et le **D-fructose** ont la même formule  $C_6H_{12}O_6$  mais pas la même formule développée (car ils diffèrent par leur fonction) et des propriétés physiques et chimiques différentes.



**Fig.7 :** Isomérisation de fonction entre le Glucose et le Fructose.

❖ **Filiation des oses :**

La synthèse cyanhydrique de Kiliani-Fischer consiste en des réactions chimiques qui permettent de synthétiser un ose à (n+1) C à partir d'un ose de (n) C. L'addition se fait par l'extrémité portant la fonction aldéhyde (C<sub>1</sub>) dans le cas des aldoses et la fonction cétonique (C<sub>2</sub>) dans le cas des cétooses. Ce carbone n'est pas asymétrique et existe sous une seule configuration.

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

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

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

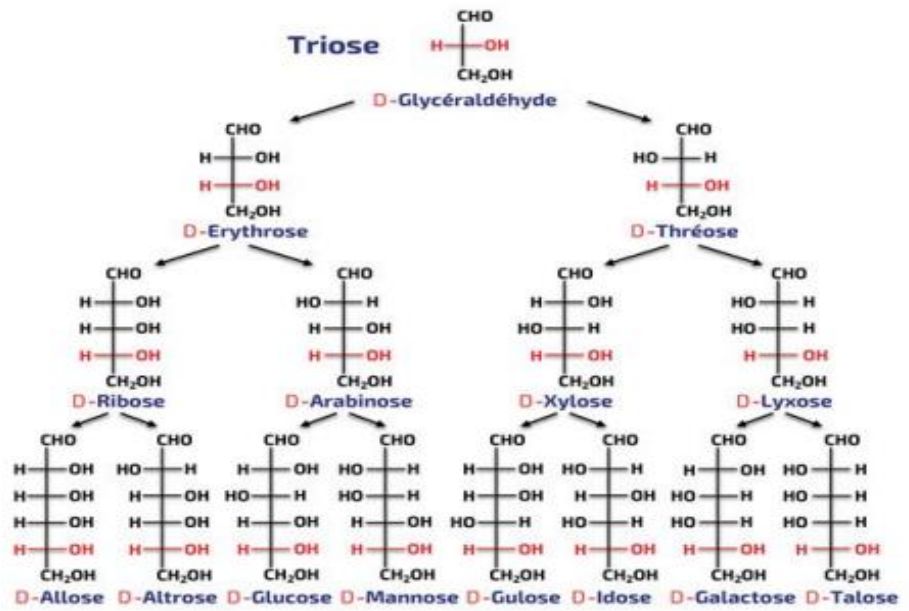


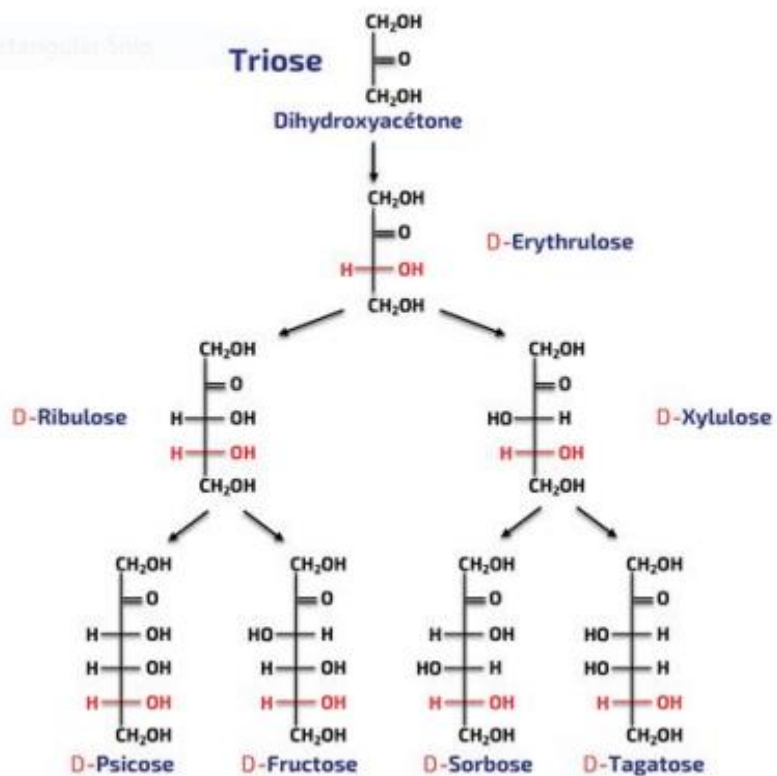
Fig.8 : Filiation des aldoses.

### Filiation des cétooses (Fischer)

**Tétraoses**  
 $2^{4-3} = 2$  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)



#### I.3.1.4. Structure cyclique des oses (la représentation de Haworth) :

Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un **OH alcoolique** = **liaison hémiacétalique**.

- La fonction aldéhyde ou cétonique de l'ose, partiellement dissimulée, est appelée **pseudoaldéhydrique** ou **pseudocétonique**.

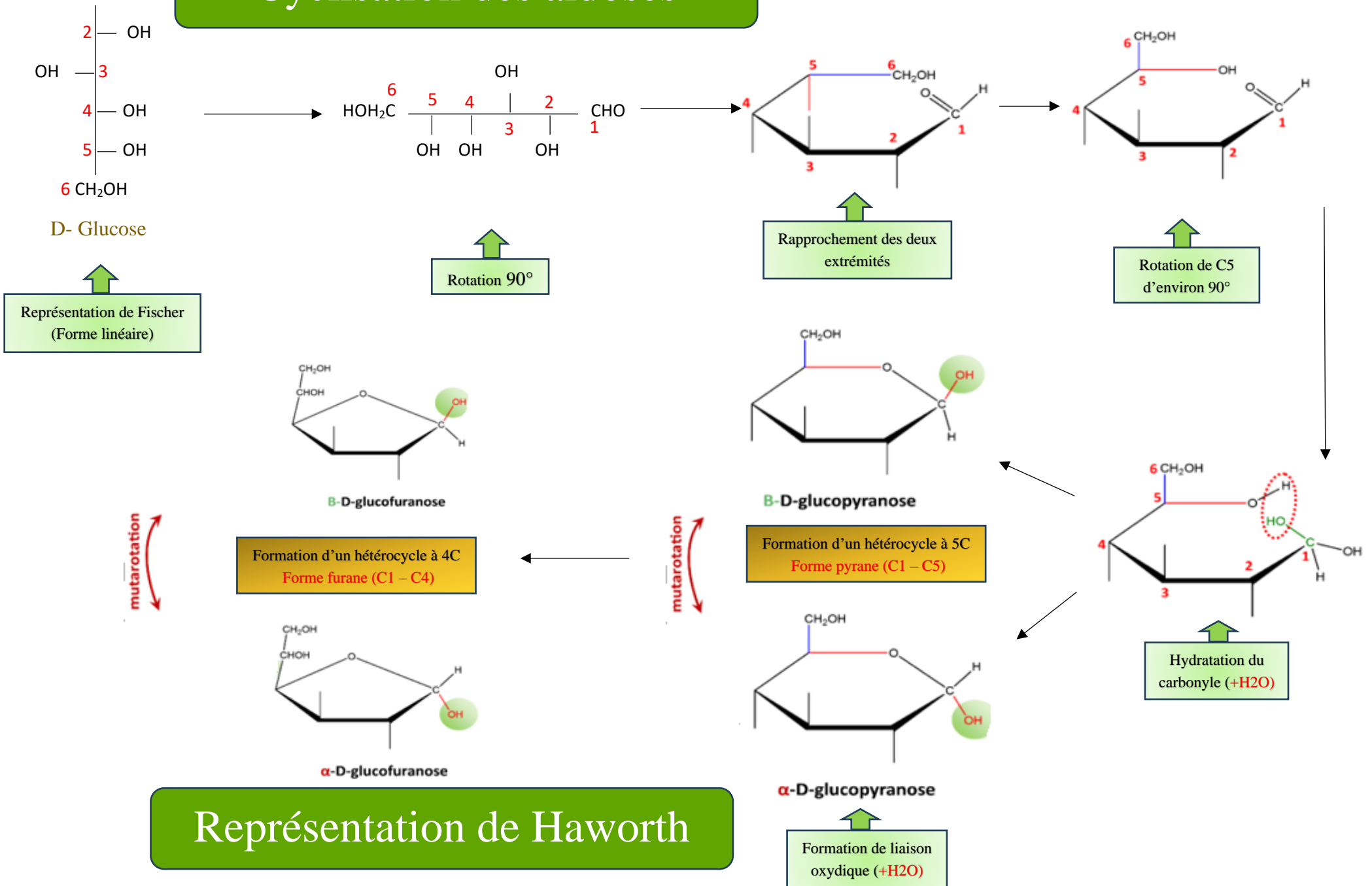
- L'anomère  $\alpha$  a un **OH** hémiacétalique du même côté que le **OH** porté par le **C** subterminal qui détermine la série. Il a le pouvoir rotatoire le plus élevé.

- L'anomère  $\beta$  a les propriétés inverses.

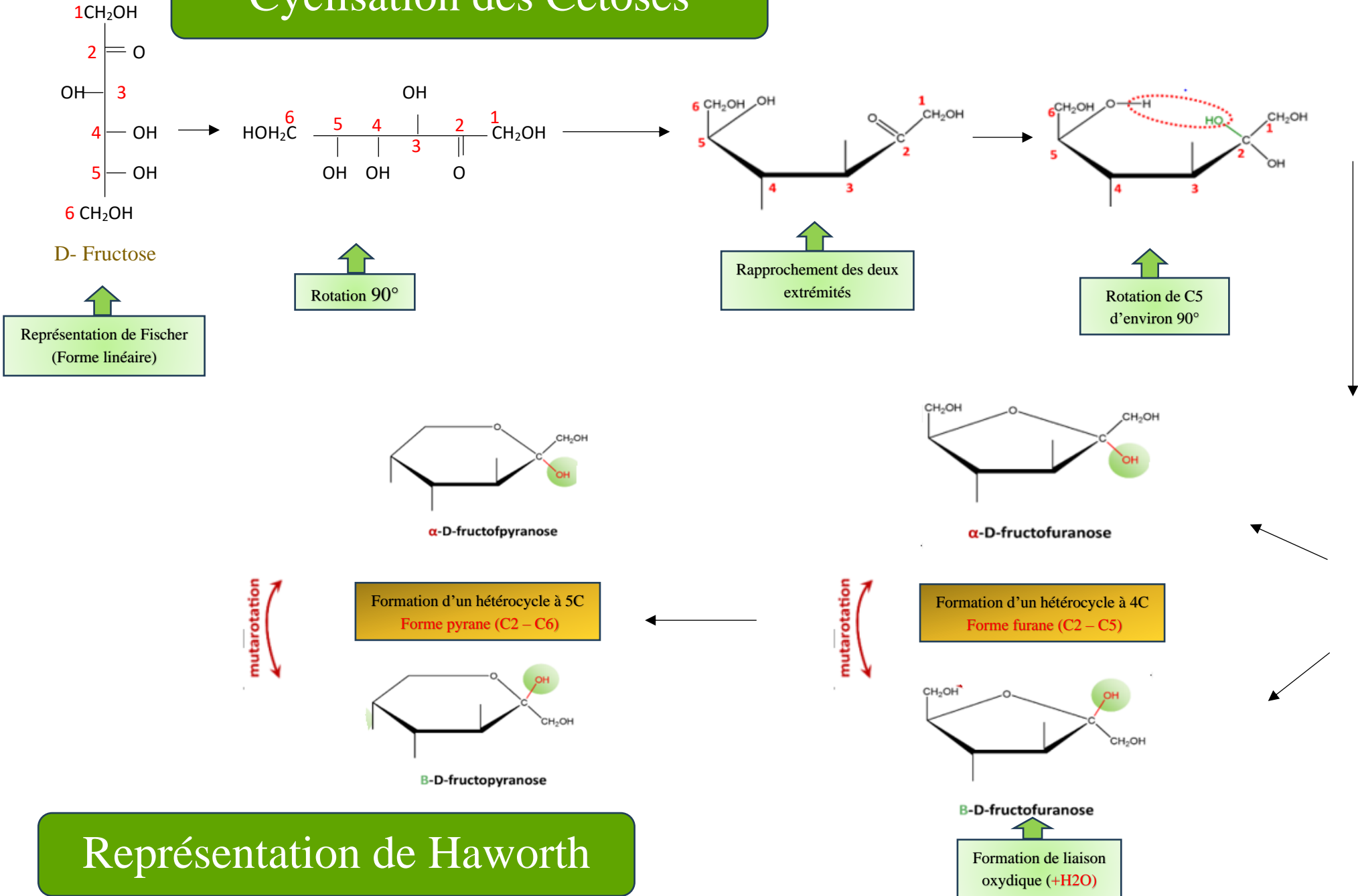
Deux structures cycliques sont possibles.

- La forme **pyranique** correspond à un **hétérocycle** à 6 sommets (5 C et 1 O).
- La forme **furannique** correspond à un **hétérocycle** à 5 sommets (4 C et 1 O)

# Cyclisation des aldoses



# Cyclisation des Cétoses



### I.3.1.5 Propriétés physico-chimiques des oses :

#### a)- Propriétés physiques :

##### ❖ Pouvoir sucrant :

n'est pas une propriété spécifique des oses, certains AA ( la glycine) ont un gout sucré.

##### ❖ La solubilité :

Les oses sont solubles dans l'eau donc capables d'établir des liaisons hydrogènes. Ils sont par contre insolubles dans les solvants apolaires.

ex: l'éther mais solubles dans le méthanol.

##### ❖ Pouvoir rotatoire :

Les molécules qui ont des carbones asymétriques dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Tous les oses (sauf dihydroxy-acétone) ont une activité optique.

##### ❖ Spectre d'absorption :

Les glucides absorbent peu dans le visible et l'ultraviolet. Ils possèdent par contre un spectre Infra-Rouge caractéristique.

#### b)- Propriétés chimiques :

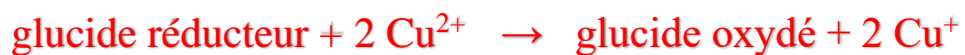
##### ❖ Estérification :

La fonction alcool primaire des glucides peut facilement être estérifiée, notamment par de l'acide phosphorique :



##### ❖ Oxydation des oses = caractère réducteur :

La fonction aldéhydique ou cétonique des oses est susceptible d'être oxydée, les oses sont donc des composés réducteurs :



Le cuivre présent dans la liqueur de Fehling réagit ensuite avec la soude pour donner un précipité rouge brique caractéristique :



❖ **Action des acides concentrés :**

Sous l'action d'un acide concentré à chaud, les aldoses et les cétooses donnent naissance au furfural ou à des dérivés de furfural. Celui-ci peut ensuite réagir avec divers phénols et donner des colorations caractéristiques et quantitatives. Par ailleurs, c'est un des principes de la réaction de Maillard (coloration de la croûte du pain, caramélisation, etc.)

### I.3.2. Les osides :

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

On distingue les **holosides** dont l'hydrolyse ne libère que des oses et parmi ceux-ci, on a les **oligoholosides** et les **polyholosides**, les **hétérosides** dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques

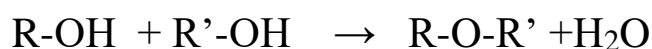
#### I.3.2.1. Holosides :

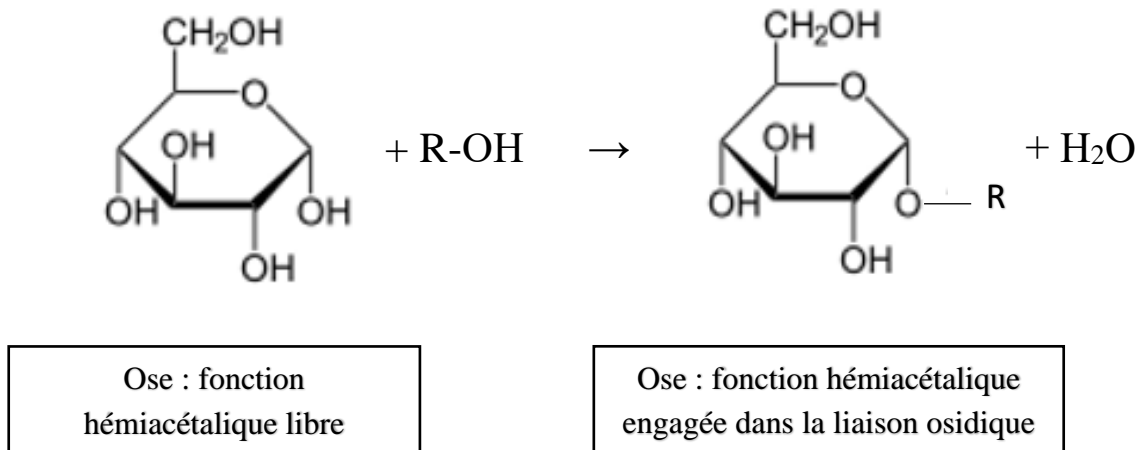
##### I.3.2.1.1. Oligoholosides :

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses par formation d'une liaison appelée liaison osidique ou O-glycosidique.

##### a. La liaison osidique ou O-glycosidique :

La liaison osidique est formée par condensation entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses), en position  $\alpha$  ou  $\beta$  avec un hydroxyle d'un autre ose.

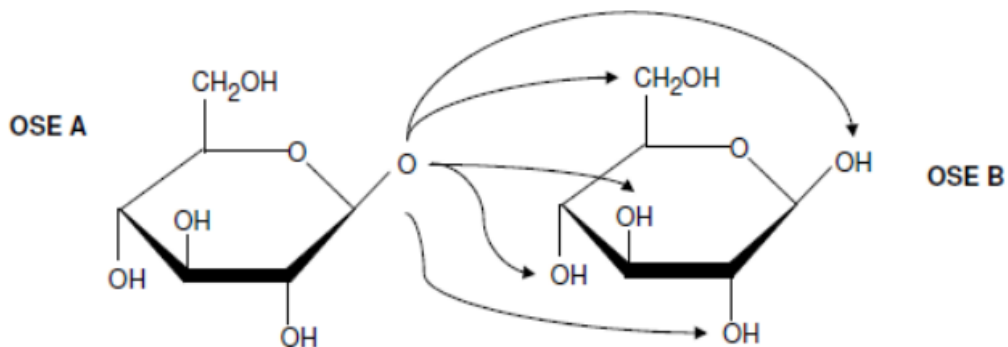




**Fig. 10 :** liaison osidique

Il existe deux manières différentes de lier les deux oses A et B:

- Soit la liaison est formée par la condensation de leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :  $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ , et  $\beta$ - $\alpha$  : il s'agit d'une liaison : « **Osido-oside** » (est un diholoside réducteur).
- Soit la liaison est formée par la condensation d'un carbone anomérique  $\alpha$  ou  $\beta$  à chacune des 4 fonctions alcool de B: il s'agit d'une liaison: « **Osido-ose** » (est un diholoside non réducteur).



**Fig.11 :** Formation de la liaison osidique.

**b. Nomenclature et convention :**

Elle se fait de gauche à droite ou de haut en bas. Elle se termine par les suffixes suivants :

- **Osyl :** la fonction hémiacétalique du premier ose est engagée dans la liaison osidique.

- **Oside** : la fonction hémiacétalique du dernier ose est engagée dans la liaison osidique.
- **Ose** : la fonction hémiacétalique de l'ose est libre.

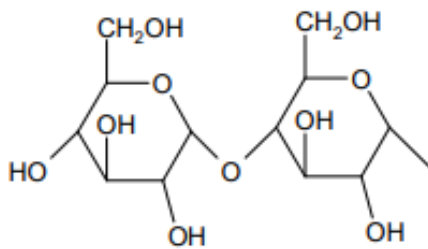
### I.3.2.1.1.1. Diholosides (disaccharides) :

Un diholoside est caractérisé :

- Par la nature des **2 oses** qui le constituent et par leur forme cyclique (**pyrane** ou **furane**),
- Par la configuration anomérique de la liaison osidique,  **$\alpha$**  ou  **$\beta$** .
- Par les numéros des atomes de **C** portant les fonctions impliquées dans la liaison.

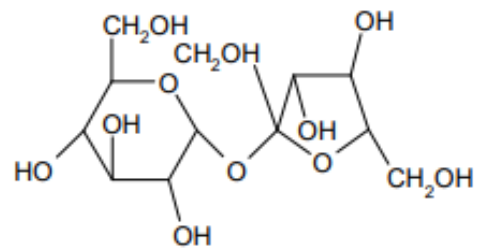
#### **Maltose** :

$\alpha$ Dglucopyrannosyl (1-4)Dglucopyrannose



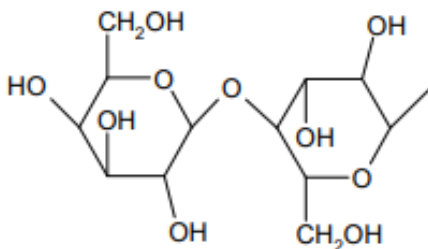
#### **Saccharose** :

$\alpha$ Dglucopyrannosyl (1-2)Dfructofurannose



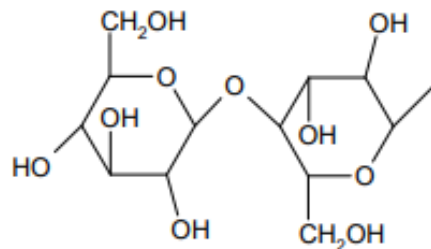
#### **Lactose** :

$\beta$ Dgalactopyrannosyl (1-4)Dglucopyrannose



#### **Cellobiose** :

$\beta$ Dglucopyrannosyl (1-4)Dglucopyrannose



**Fig.12** : Structure et la nomenclature des diholosides.

### I.3.2.1.2. Polyholosides (Polysaccharides) :

La plupart des glucides se présentent à l'état naturel sous forme de polyosides de haut poids moléculaire. Le **D-glucose** en est le constituant majeur. Les plus représentatifs sont l'**amidon** dans le règne végétal et le **glycogène** dans le règne animal.

**a. L'amidon :**

C'est la réserve glucidique principale du monde végétal, ce qui explique son importance dans l'alimentation humaine.

Les sources essentielles en sont les graines des céréales (blé, maïs et riz) et certains tubercules (pommes de terre).

L'amidon est composé de deux substances différentes :

- 15 à 30 % d'amylose.
- 70 à 85 % d'amylopectine (ou iso-amylose).

**b. Glycogène :**

C'est l'équivalent animal de l'amidon végétal. Le glycogène est la réserve essentielle de glucose chez les animaux supérieurs et l'élément de base de la contraction musculaire.

Le glycogène résulte de la condensation d'unités D-glucose par des liaisons  $\alpha(1-4)$  formant des chaînes réunies par des liaisons  $\alpha(1-6)$ .

**c. La cellulose :**

La molécule de cellulose résulte de la condensation exclusivement linéaire de plus de 10 000 unités de D-glucose, unies entre elles par des liaisons osidiques  $\beta(1-4)$ .

La cellulose est un composant végétal fondamental, mais elle ne peut être attaquée par les sucs digestifs de l'homme qui ne contiennent pas les systèmes enzymatiques nécessaires à l'hydrolyse des liaisons  $\beta$ -osidiques.

