

VI – Les glucides

- 1- Introduction
- 2- Monosaccharides et disaccharides
- 3- Polysaccharides
- 4- Glycoprotéines et glycolipides
- 5- Dérivés d'oses
- 6- Détection du glucose : glycémie



INTRODUCTION

100 milliards de tonnes de CO_2 et H_2O converties en cellulose chaque année par les plantes.

Les sucres et dérivés (« hydrates de carbone ») interviennent :

- molécules de réserve (amidon, glycogène)

- signal de reconnaissance cellulaire

- lubrifiant des articulations

- fournisseur d'énergie chez les organismes non photosynthétiques

INTRODUCTION

la formule chimique des glucides est en général $C_m(H_2O)_n$ d'où le nom d'hydrate de carbone

on les appelle aussi saccharides

(Grec : *sakkaron* veut dire sucre)

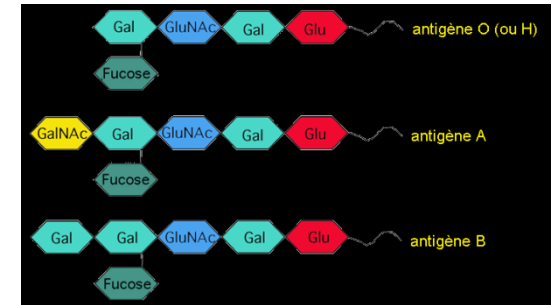
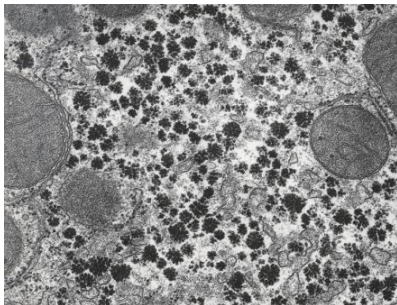
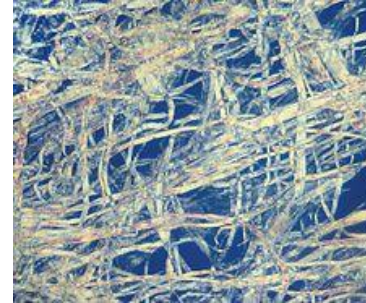
on distingue :	les monosaccharides	1
	les oligosaccharides	10
	les polysaccharides	>10

les glucides sont chimiquement parlant :

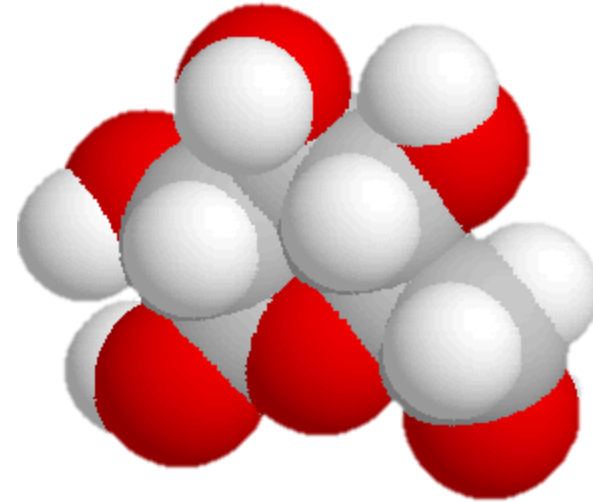
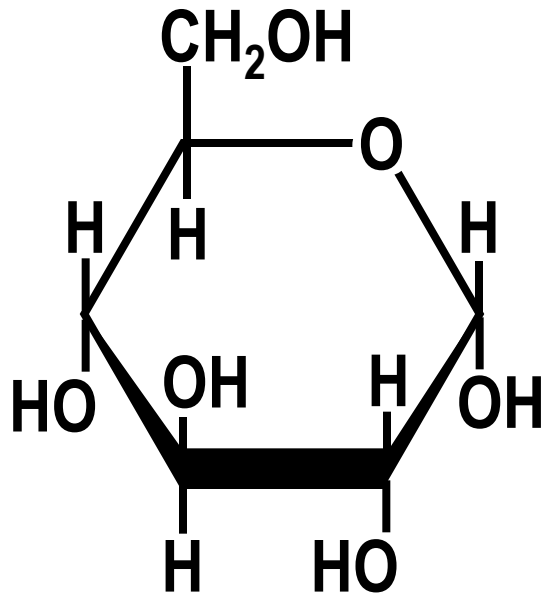
des polyhydroxyaldéhydes

des polyhydroxycétones

INTRODUCTION



INTRODUCTION



glucose
C₆H₁₂O₆

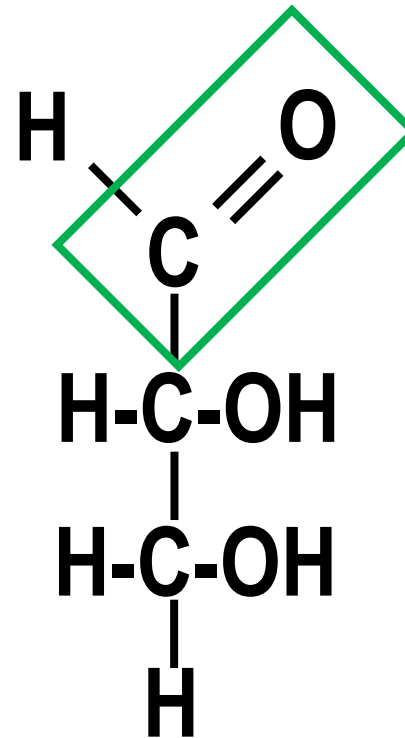
1- Monosaccharides et disaccharides

A. Deux familles de monosaccharides

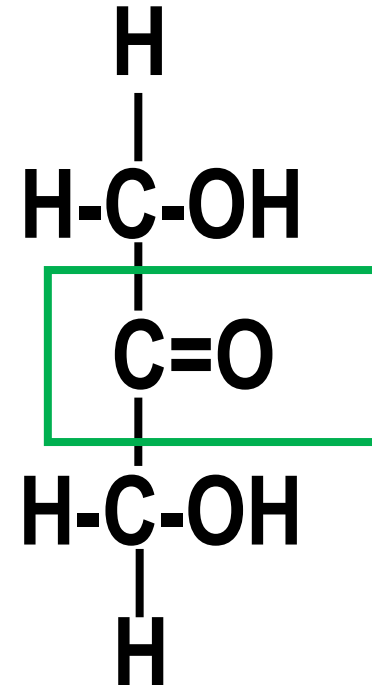
Les monosaccharides sont des solides cristallins sans couleur, solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants non polaires (pour la plupart → goût sucré).

Le squelette chimique des monosaccharides est une chaîne carbonée non ramifiée dans laquelle tous les carbones sont liés par simples liaisons.

Un des carbones est lié par double liaison à un atome d'oxygène (groupe carbonyle). Les autres carbones portent des groupements hydroxyles.



glycéraldéhyde
(aldose)



dihydroxyacétone
(cétose)

1- Monosaccharides et disaccharides

A. Deux familles de monosaccharides

Au niveau nomenclature, les monosaccharides à 3, 4, 5, 6, 7 carbones sont appelés :

trioses, tétroses, pentoses, hexoses et heptoses.

Comme il existe des aldoses et des cétooses avec des longueurs de chaîne carbonée de 3 à 7 carbones, on les appelle :

aldotrioses, cétoatrioses, aldotétroses, cétotétroses etc...

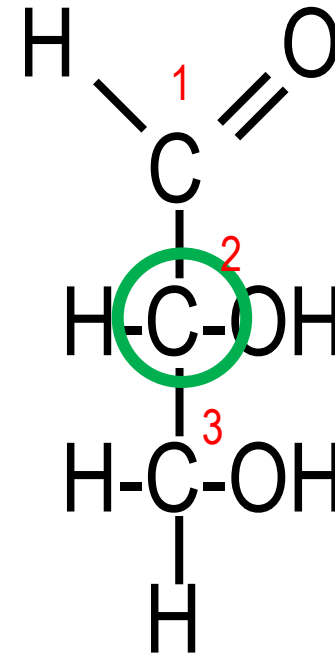
1- Monosaccharides et disaccharides

B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques

Cette molécule présente donc 2 (2^1) isomères optiques ou énantiomères ou stéréoisomères.



Hermann Emil Fischer (1852
– 1919)

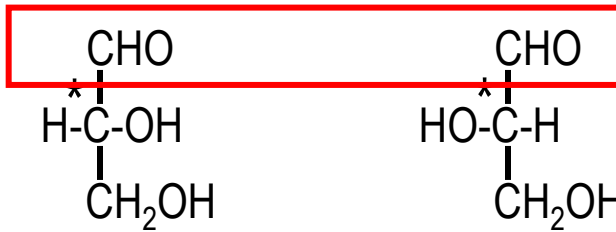


glycéraldéhyde
(aldose)

1- Monosaccharides et disaccharides

B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques

Projections de Fisher



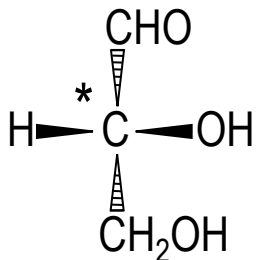
D-glycéraldéhyde

L-glycéraldéhyde

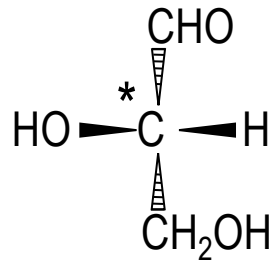
liaison horizontale \longrightarrow au dessus du plan de la feuille

liaison verticale \longrightarrow au dessous du plan de la feuille

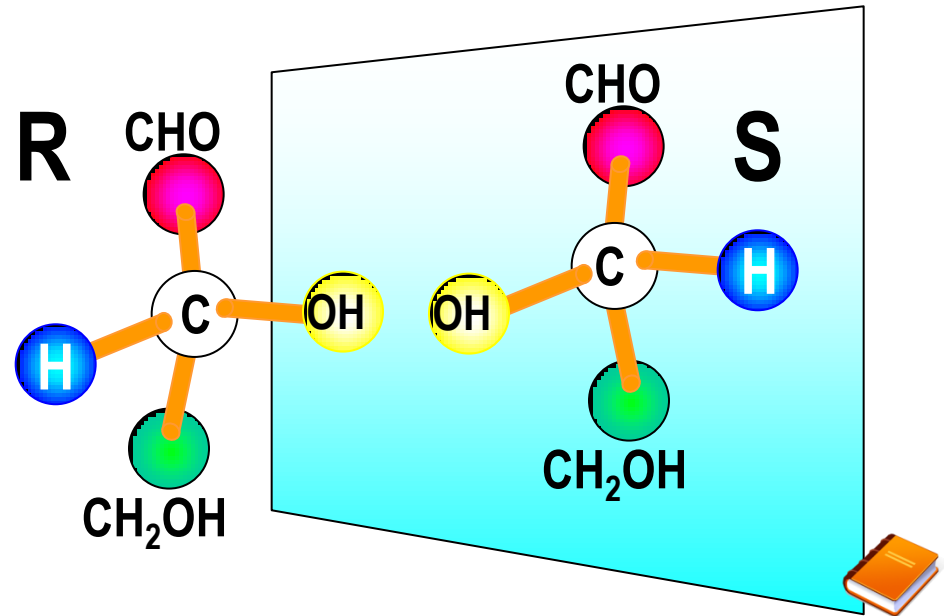
Formules en perspective



D-glycéraldéhyde



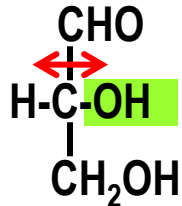
L-glycéraldéhyde



1- Monosaccharides et disaccharides

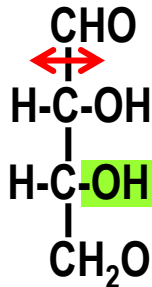
B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques

3 carbones

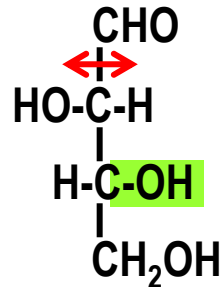


D-glycéraldéhyde

4 carbones

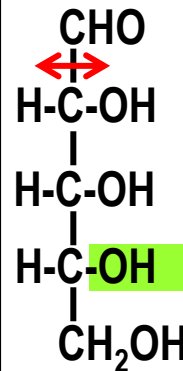


D-érythrose

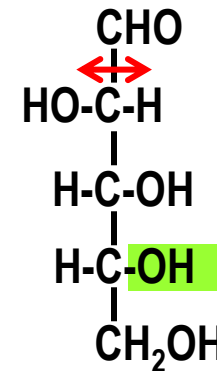


D-thréose

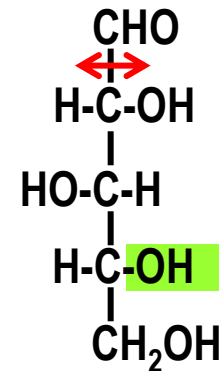
5 carbones



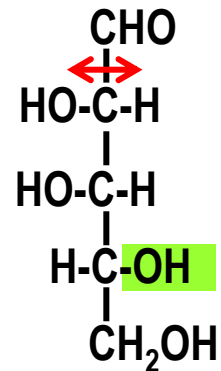
D-ribose



D-arabinose

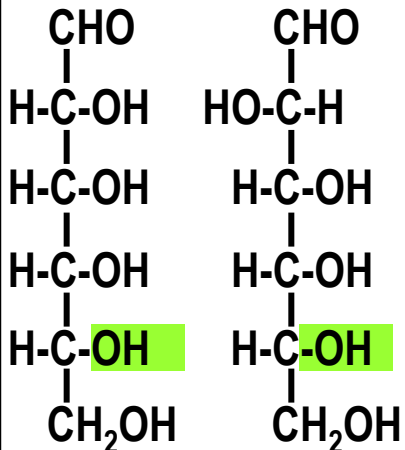


D-xylose



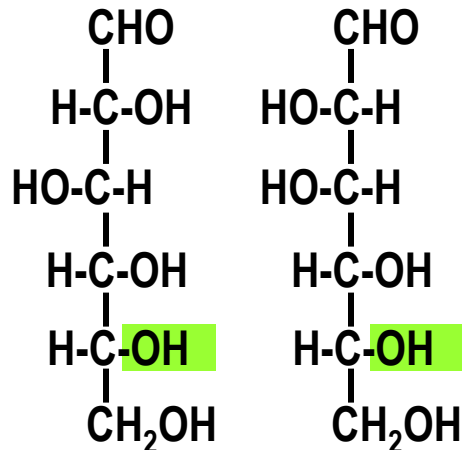
D-lyxose

6 carbones



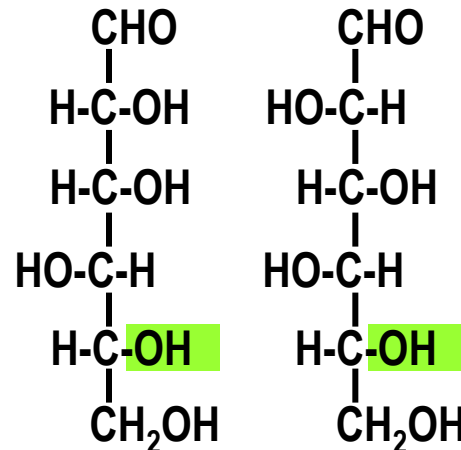
D-allose

D-altrose



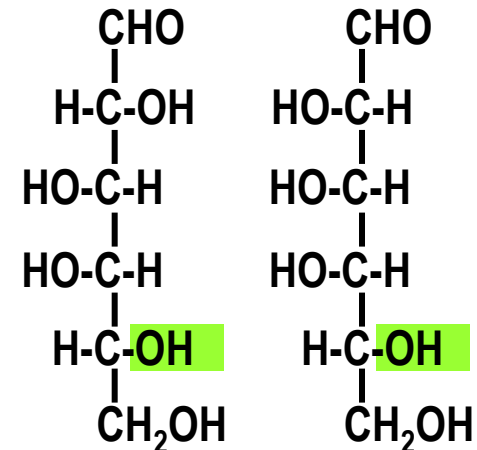
D-glucose

D-mannose



D-gulose

D-idose



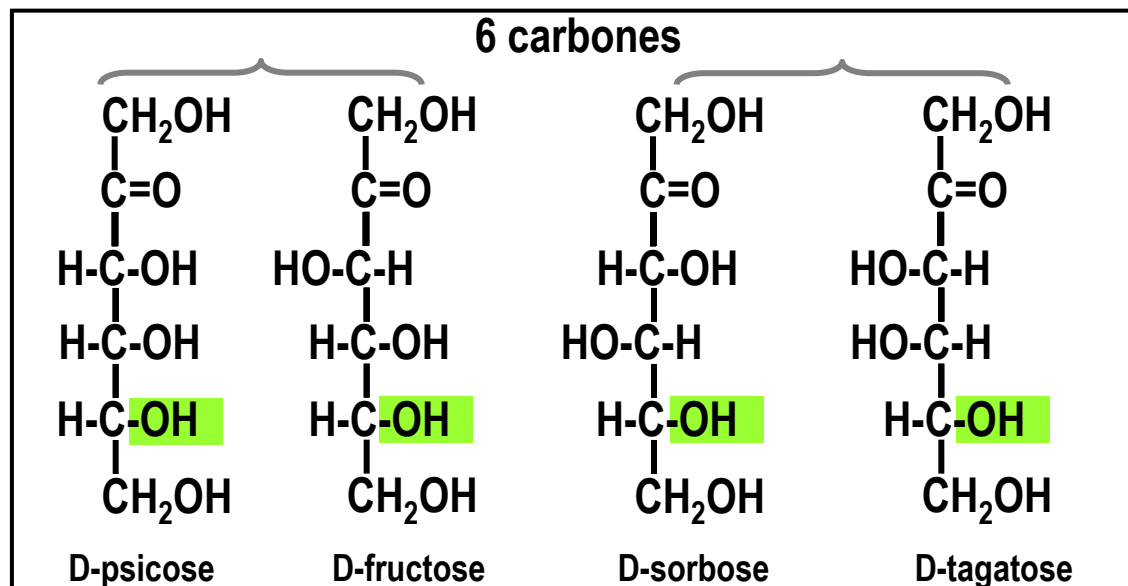
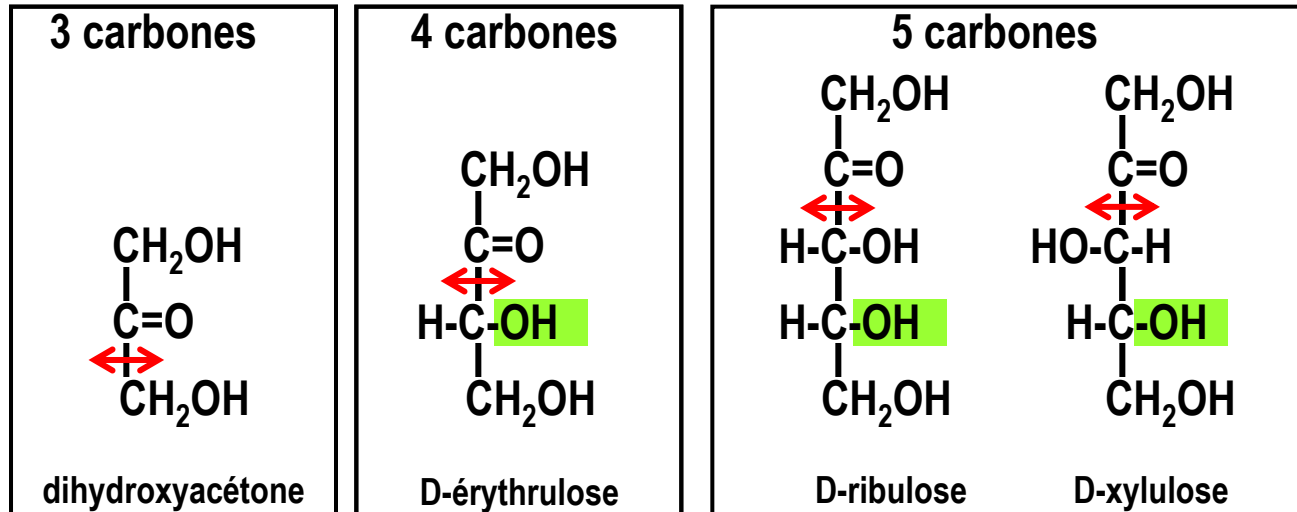
D-galactose

D-talose



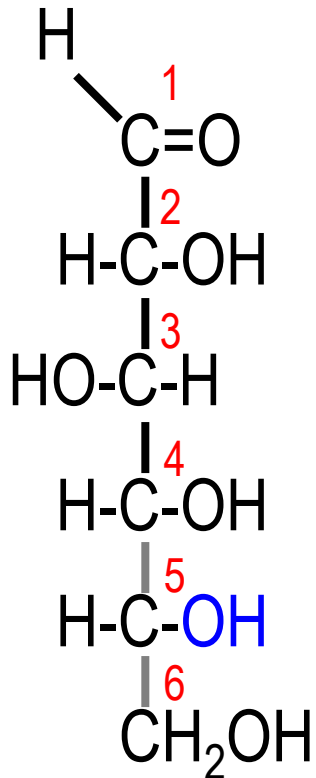
1- Monosaccharides et disaccharides

B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques

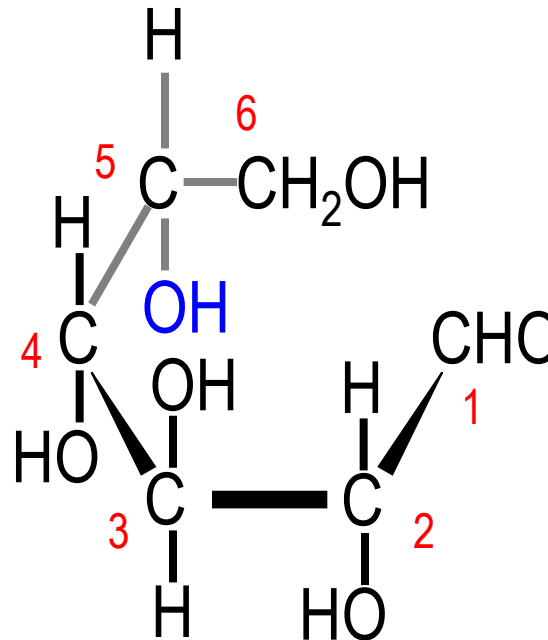


1- Monosaccharides et disaccharides

B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques

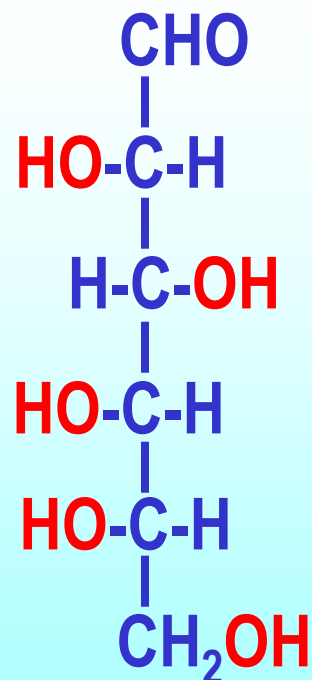
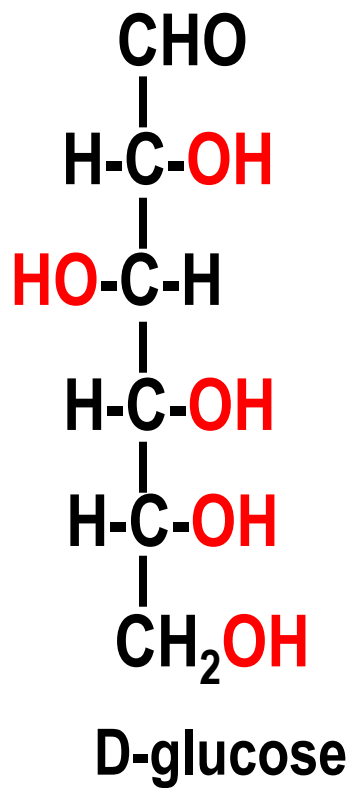
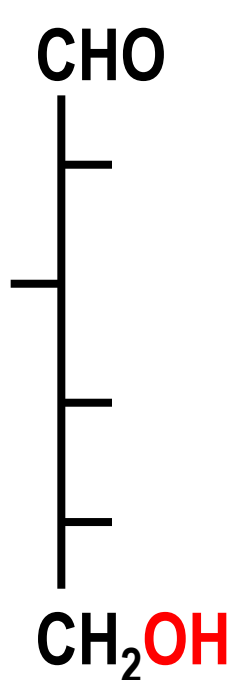


D-glucose
forme linéaire

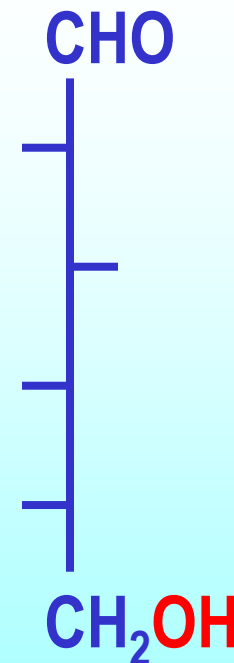


1- Monosaccharides et disaccharides

B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques



L-glucose



1- Monosaccharides et disaccharides

B. Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques

- Les oses naturels sont en général de série D
- D ou L **ne donnent aucune indication** sur le sens de déviation de la lumière polarisée (pouvoir rotatoire)
- (+) désigne les composés dextrogyres
- (-) les composés lévogyres

Exemple : D(+) glucose / L(-) glucose

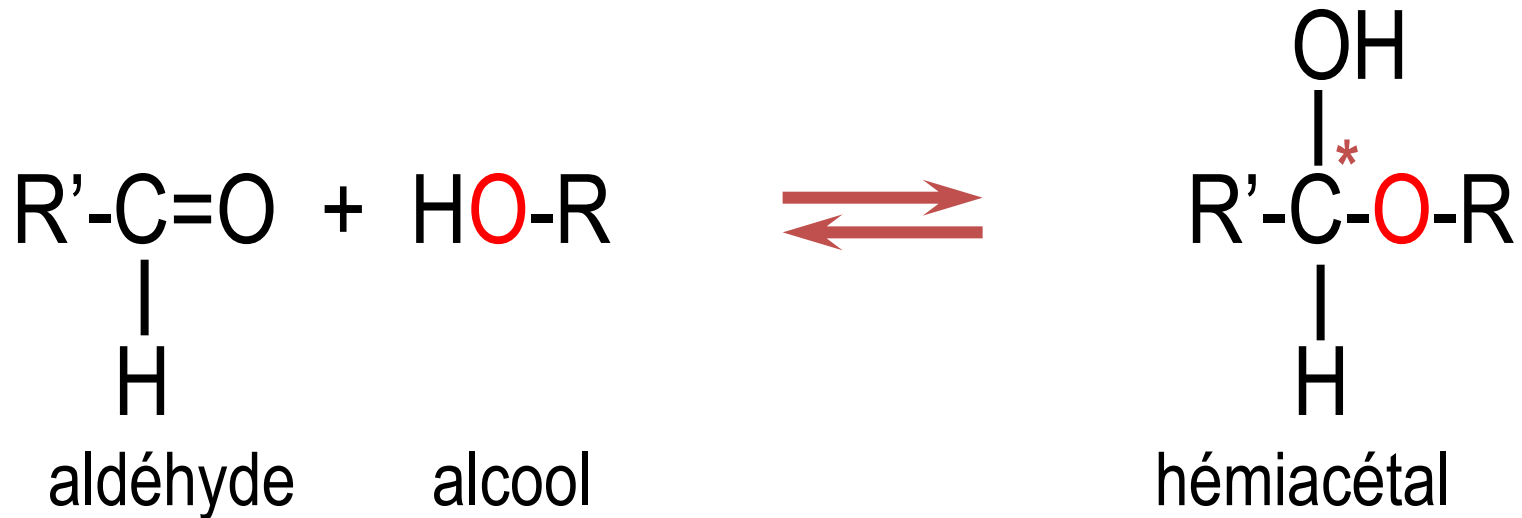
 D(-) fructose / L(+) fructose

1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

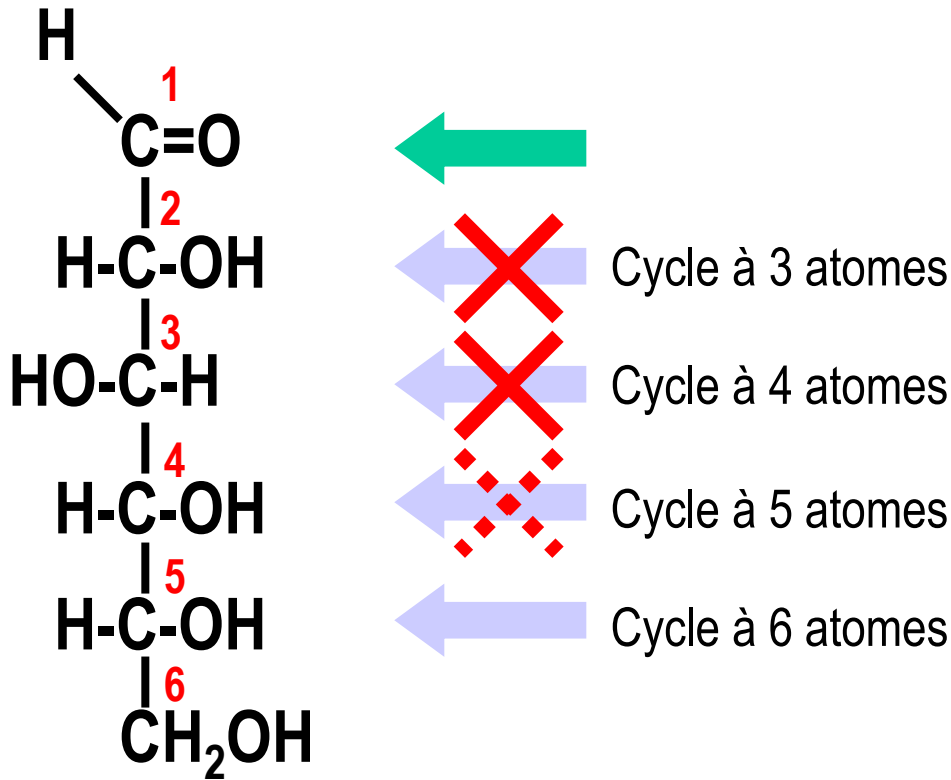
Une fonction alcool peut réagir avec un carbonyle :

formation d'un hémiacétal

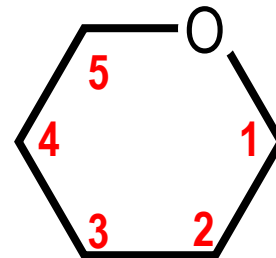
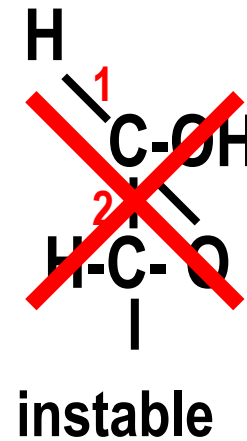


1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



D-glucose
forme linéaire



Cycle pyrane

1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

groupements
OH

droite



plan du sucre

au dessous

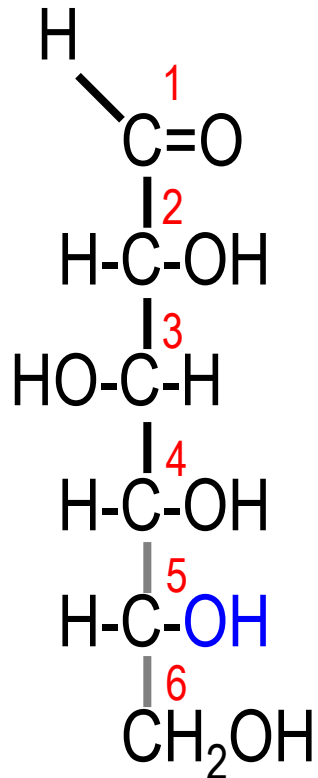
gauche



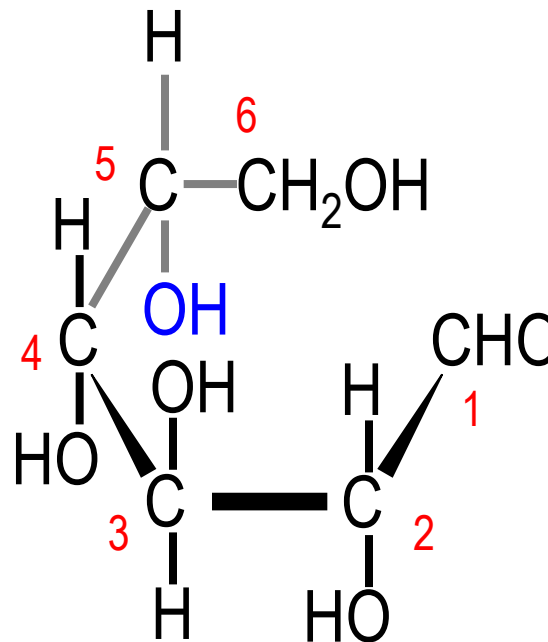
au dessus

1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

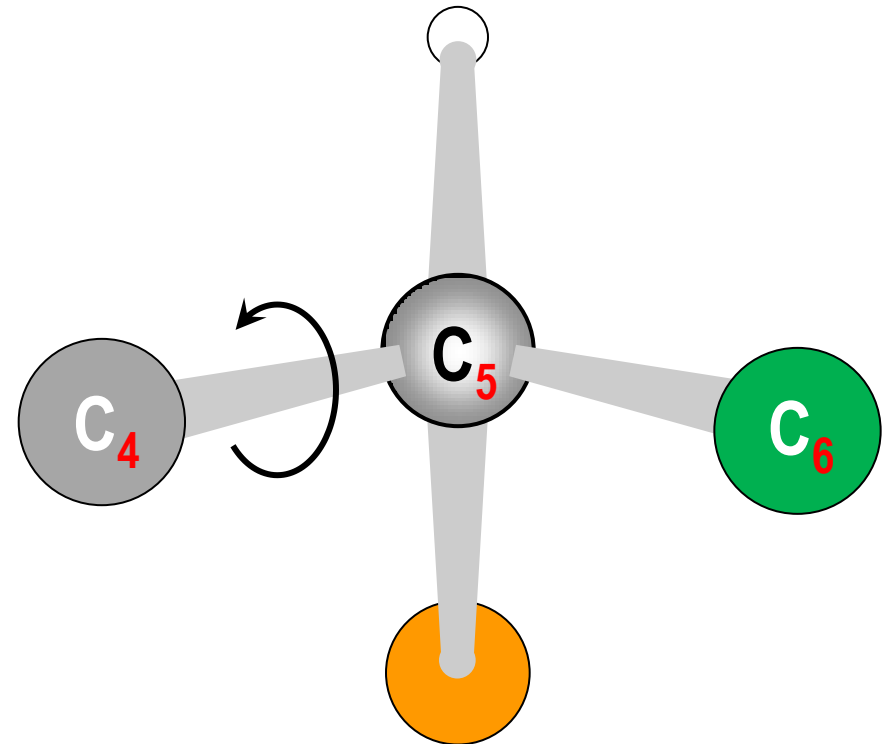
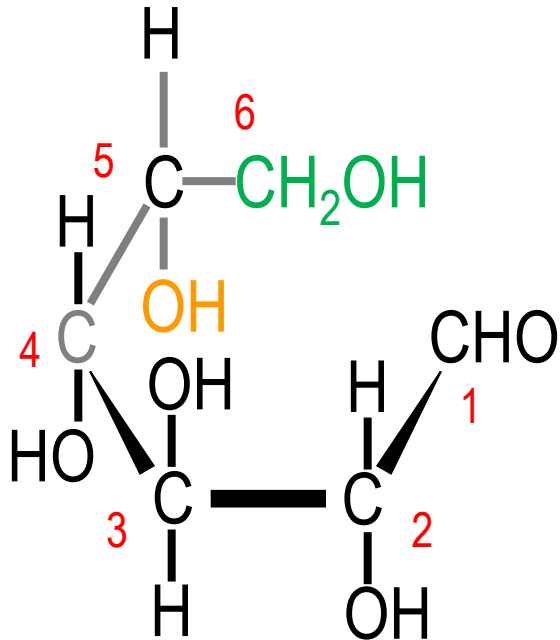


D-glucose
forme linéaire



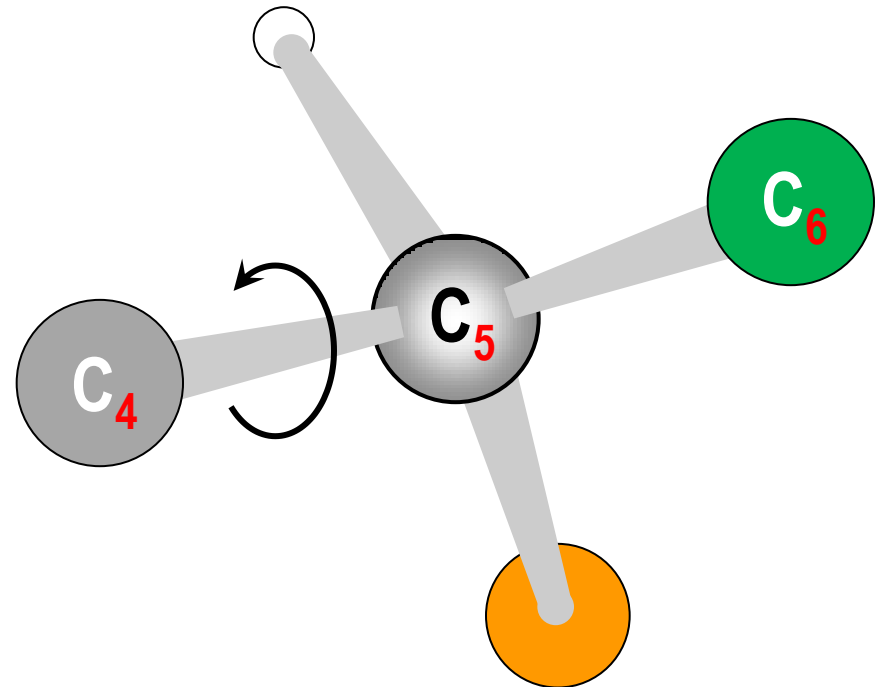
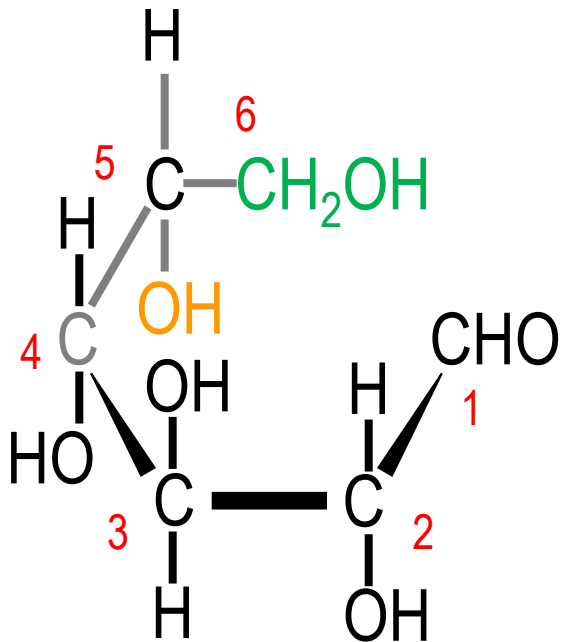
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



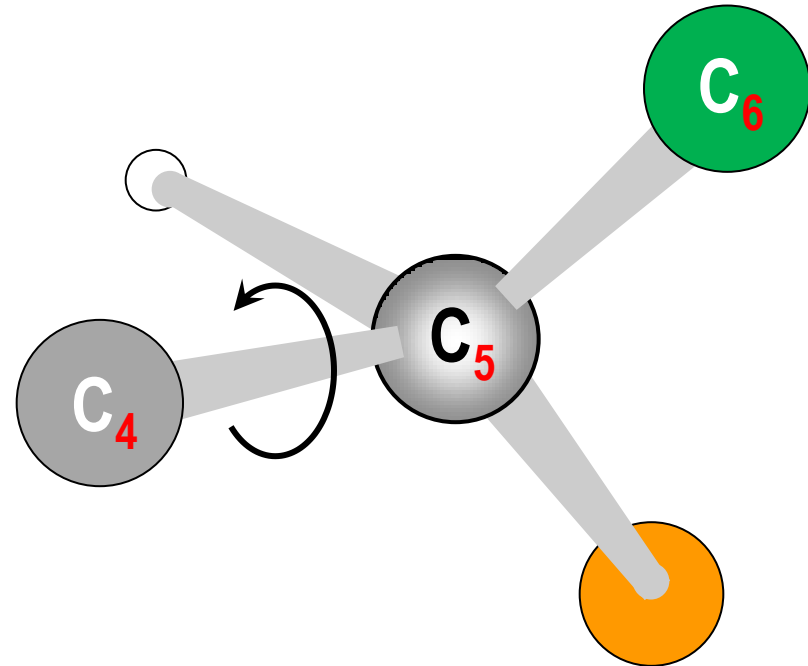
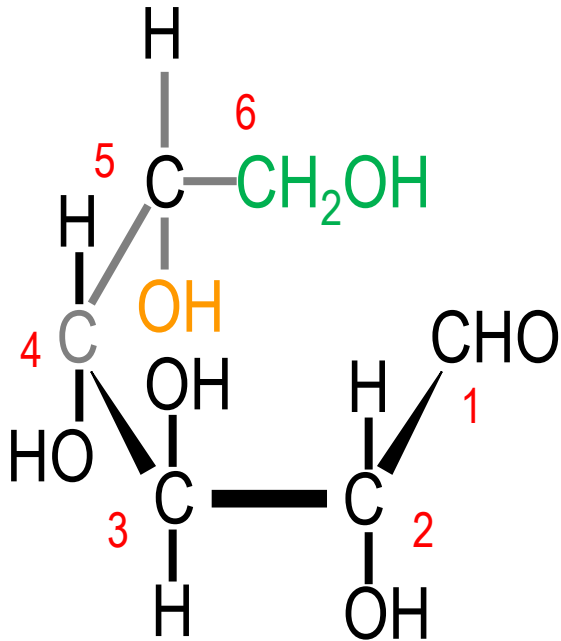
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



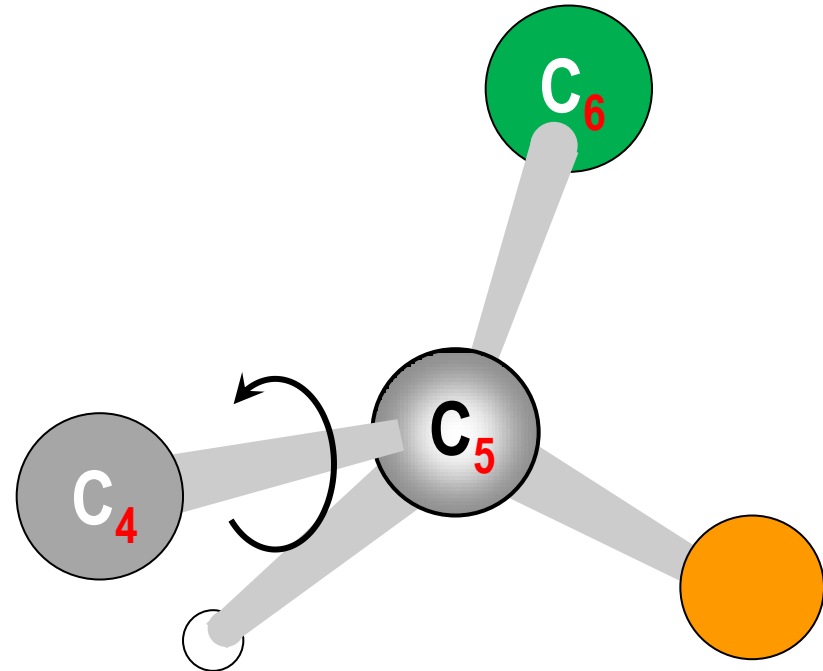
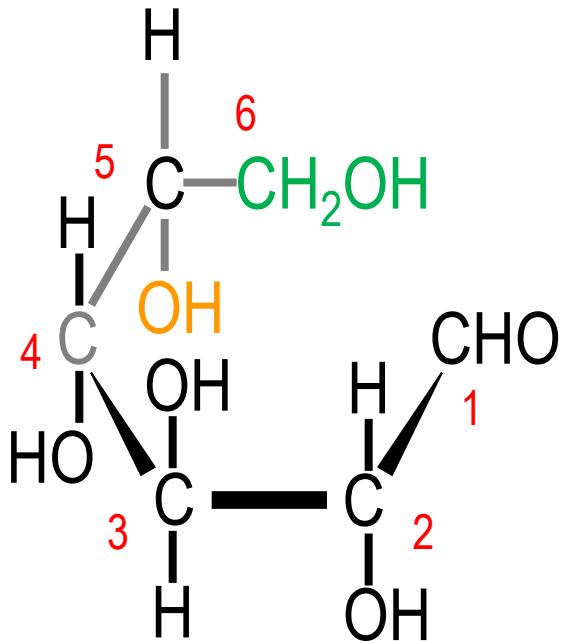
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



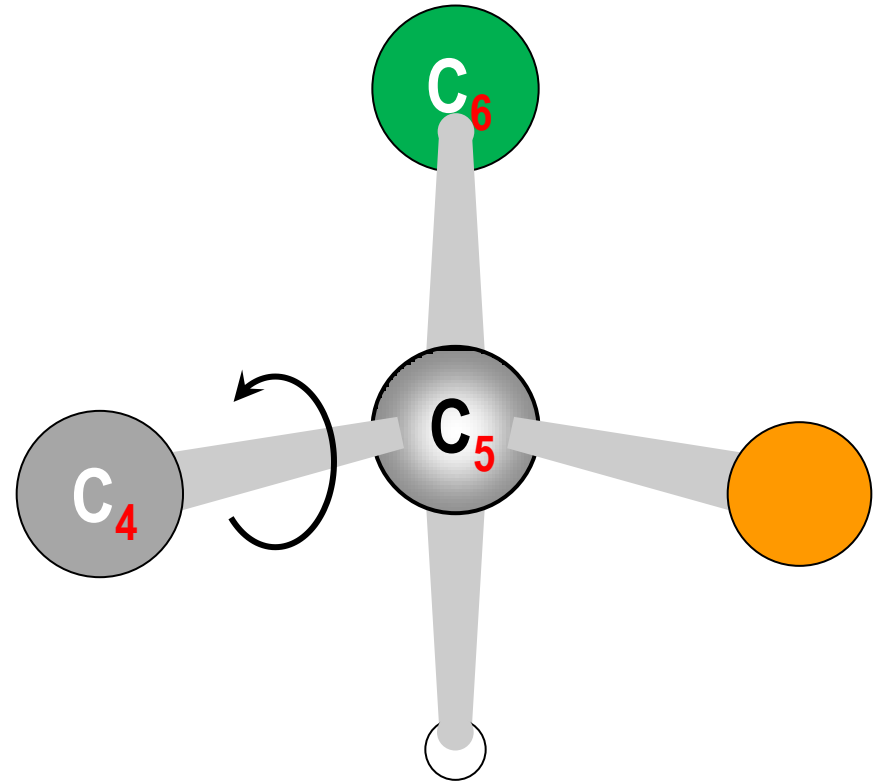
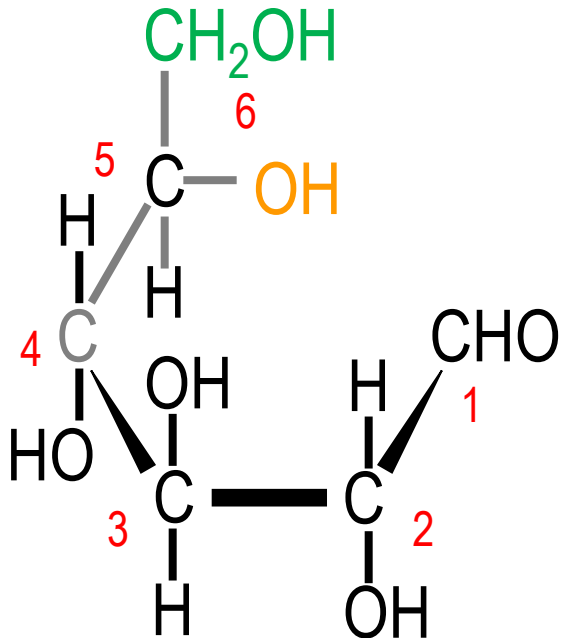
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



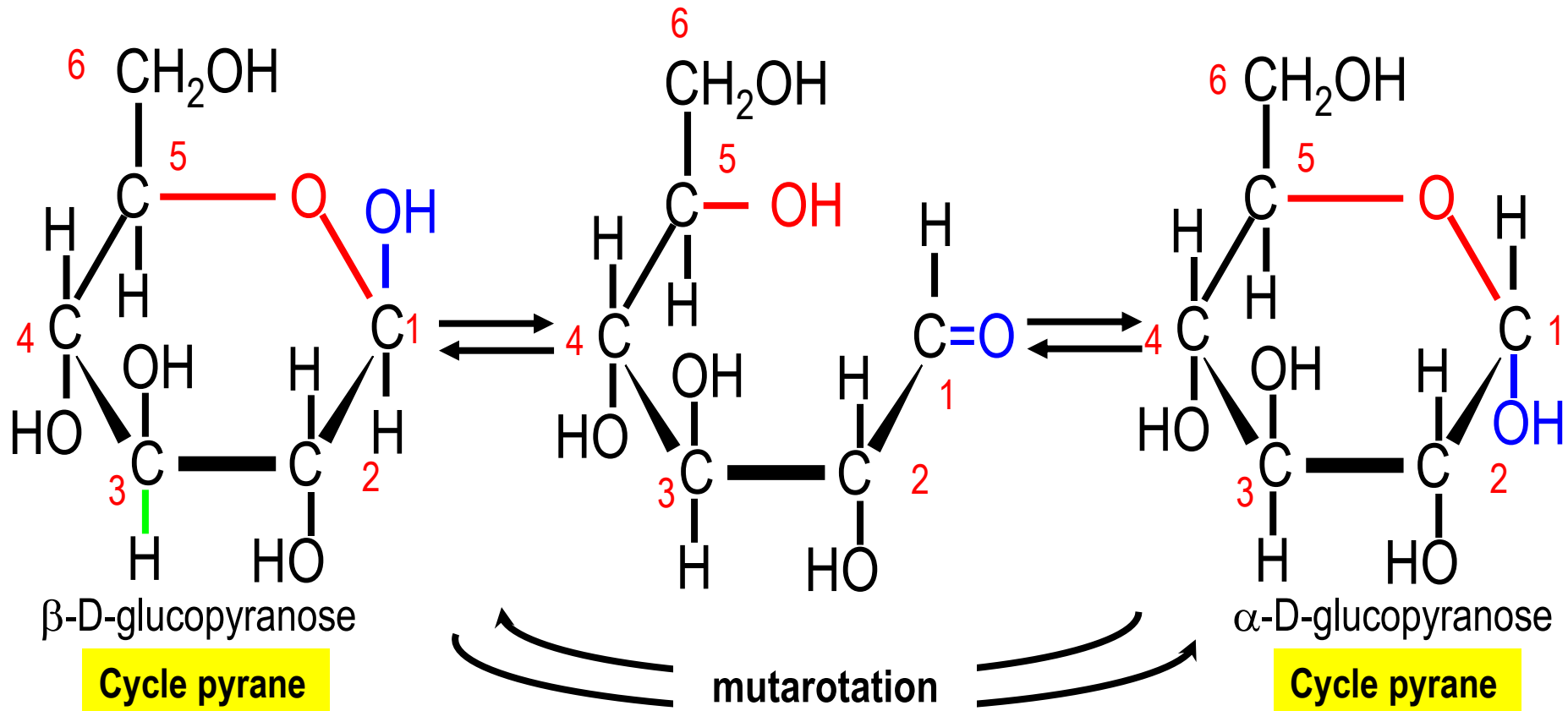
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



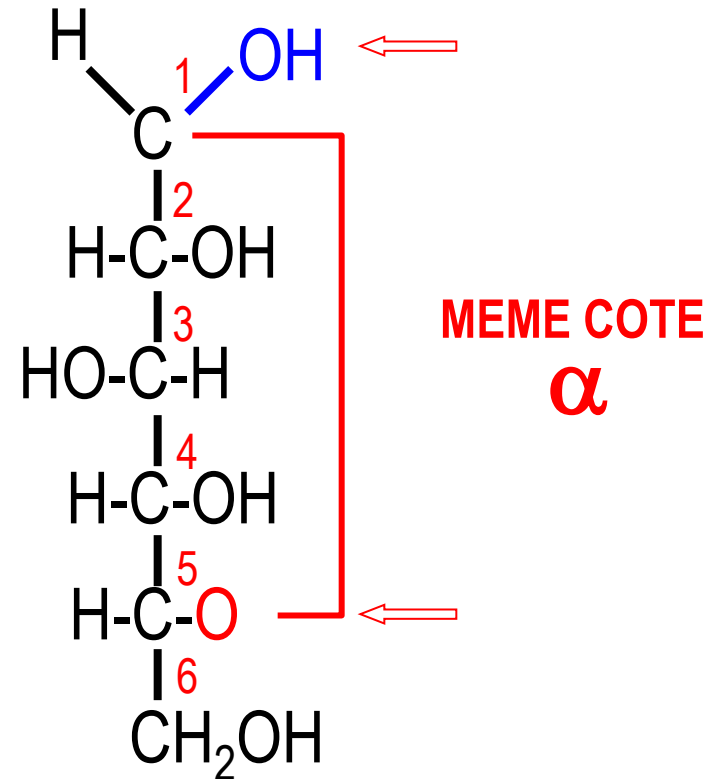
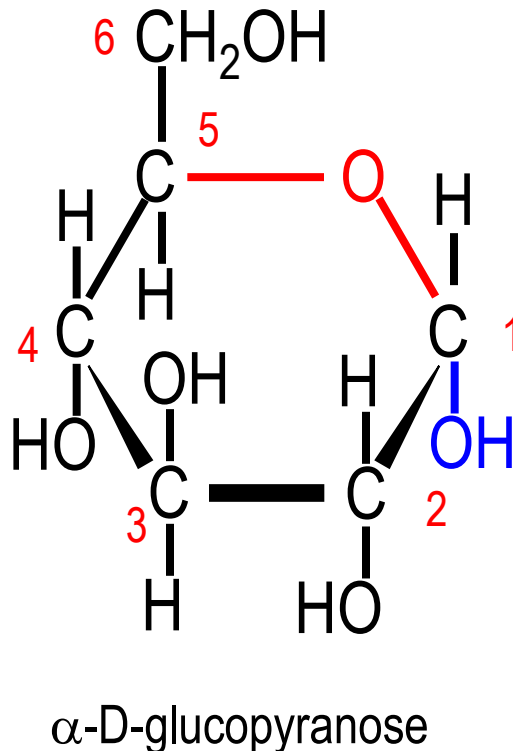
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



L'anomère α est celui qui, en représentation linéaire, a le groupement OH porté par le carbone anomérique (C1 pour le glucose) qui se projette du même côté que le OH porté par le carbone qui définit la série (C5 pour le glucose).

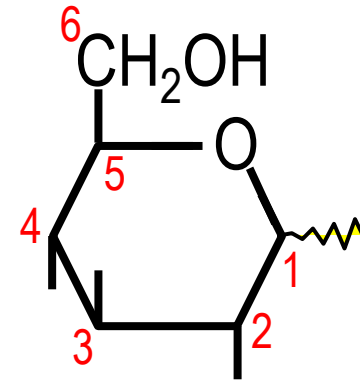


1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

Représentation de Haworth :

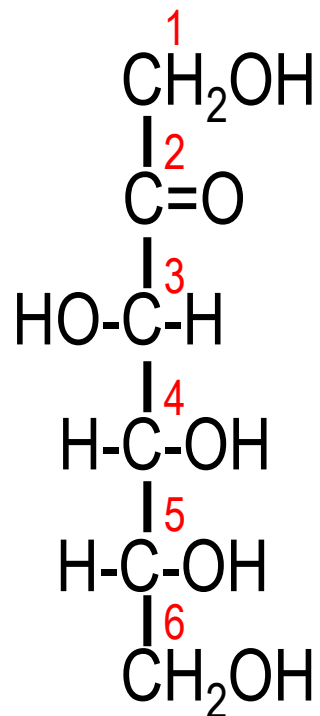
- cycle horizontal et plan
- pont oxydique en arrière du plan
- numérotation des carbones dans le sens des aiguilles d'une montre
- les substituants n'appartenant pas au cycle sont placés au-dessus ou au dessous du plan en respectant la configuration des C*
- H non représentés
- OH symbolisés par un trait (ondulé pour le carbone anomérique pour signifier que le OH peut être en haut ou en bas).



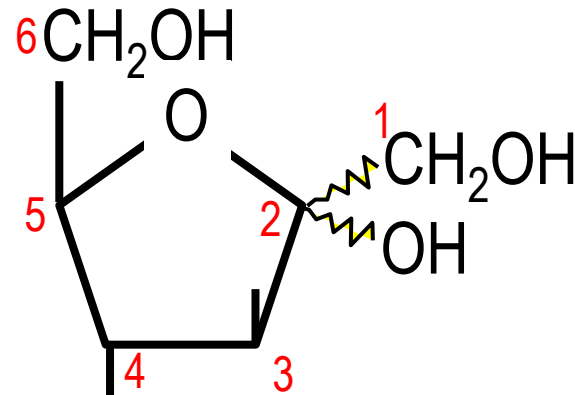
1- Monosaccharides et disaccharides

C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

Cyclisation du fructose



D-fructose



D-fructofuranose

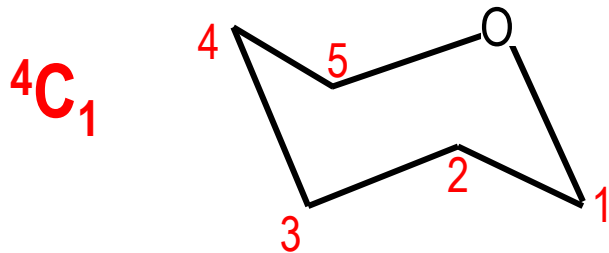


1- Monosaccharides et disaccharides

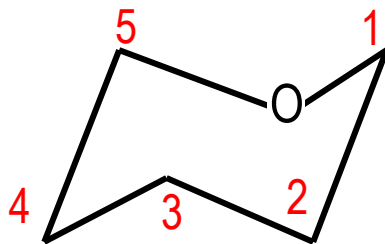
C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

Le cycle pyranose n'est pas plan !

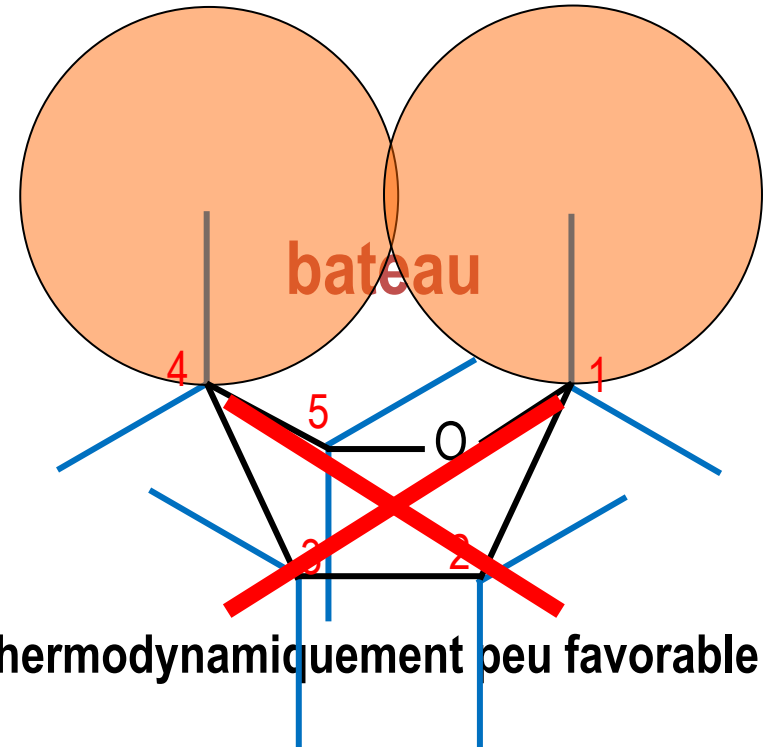
chaise



${}^4C_1 = {}^1C_4$



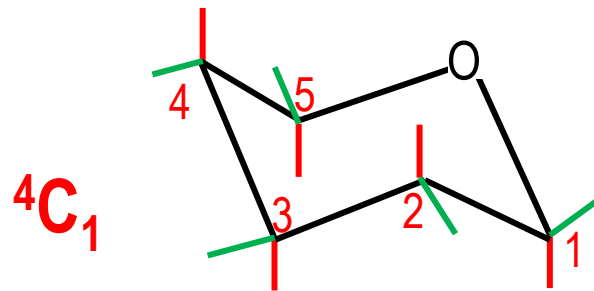
2 conformations



1- Monosaccharides et disaccharides

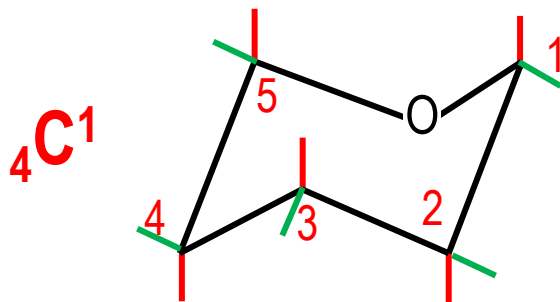
C. Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

Conformation chaise : position des substituants



positions axiales

positions équatoriales

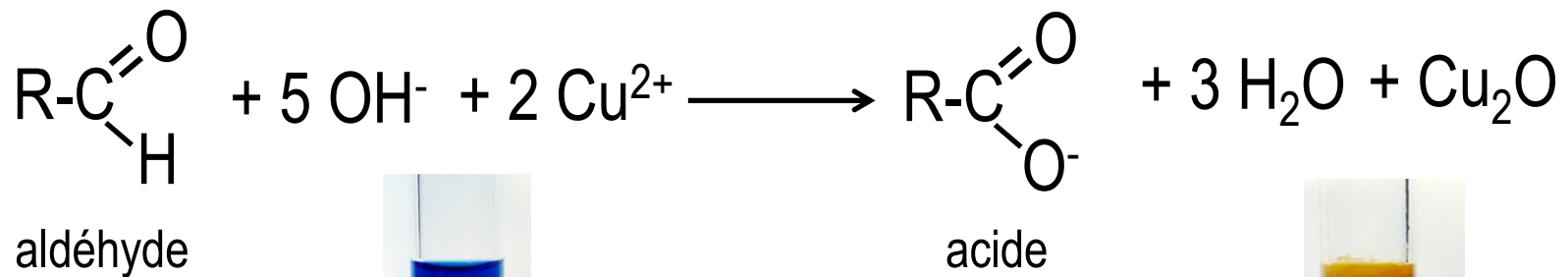


1- Monosaccharides et disaccharides

D. Les oses simples sont des agents réducteurs

Les oses qui ont leur OH anomérique libre peuvent passer de la forme cyclique à la forme linéaire.

L'ose sous forme linéaire est dit réducteur : il a une fonction carbonyle libre.

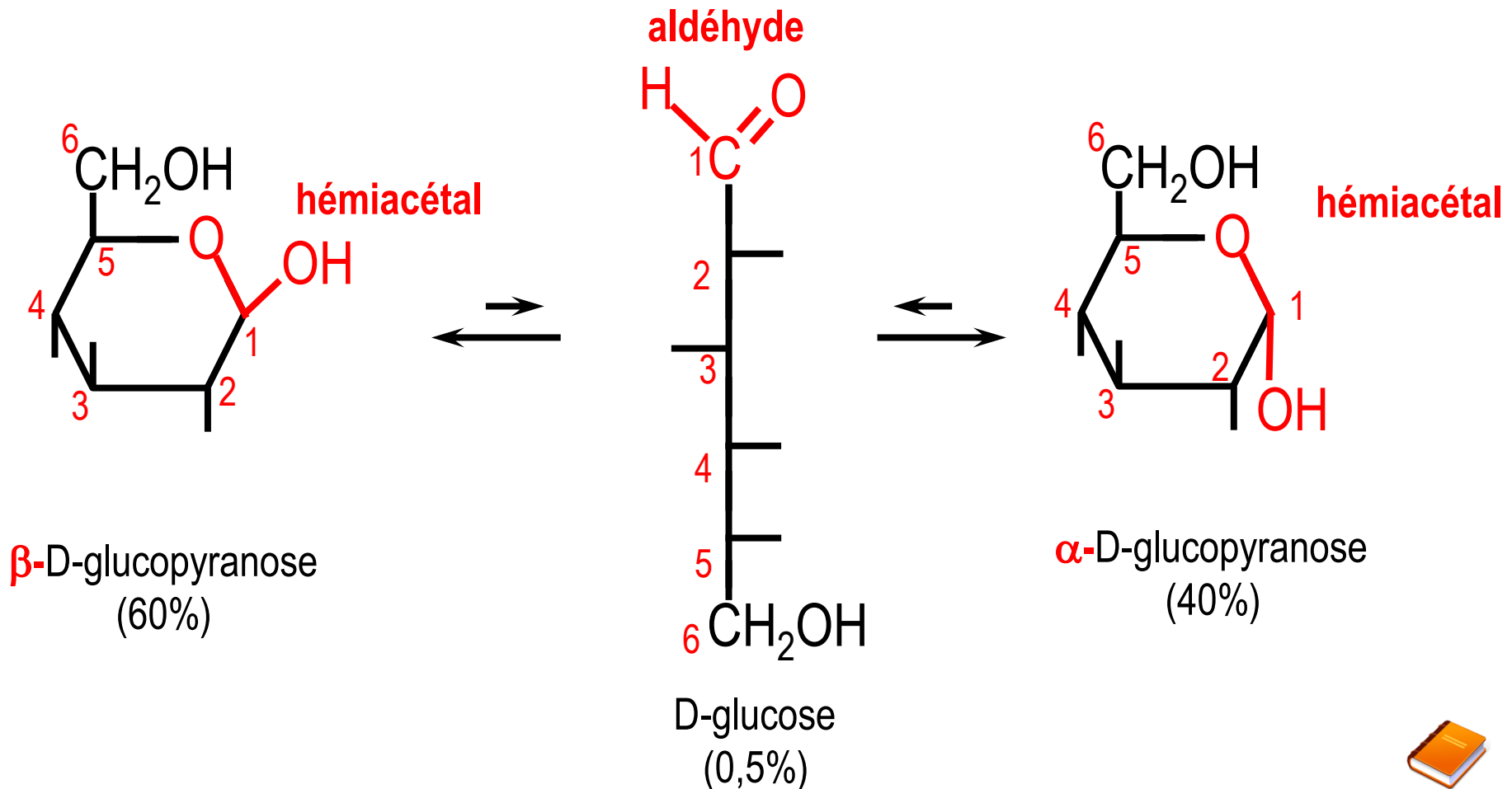


L'aldéhyde est oxydé en acide et le Cu^{2+} est réduit en Cu_2O qui forme un précipité rouge (liqueur de Fehling).

1- Monosaccharides et disaccharides

E. Propriétés chimiques des oses

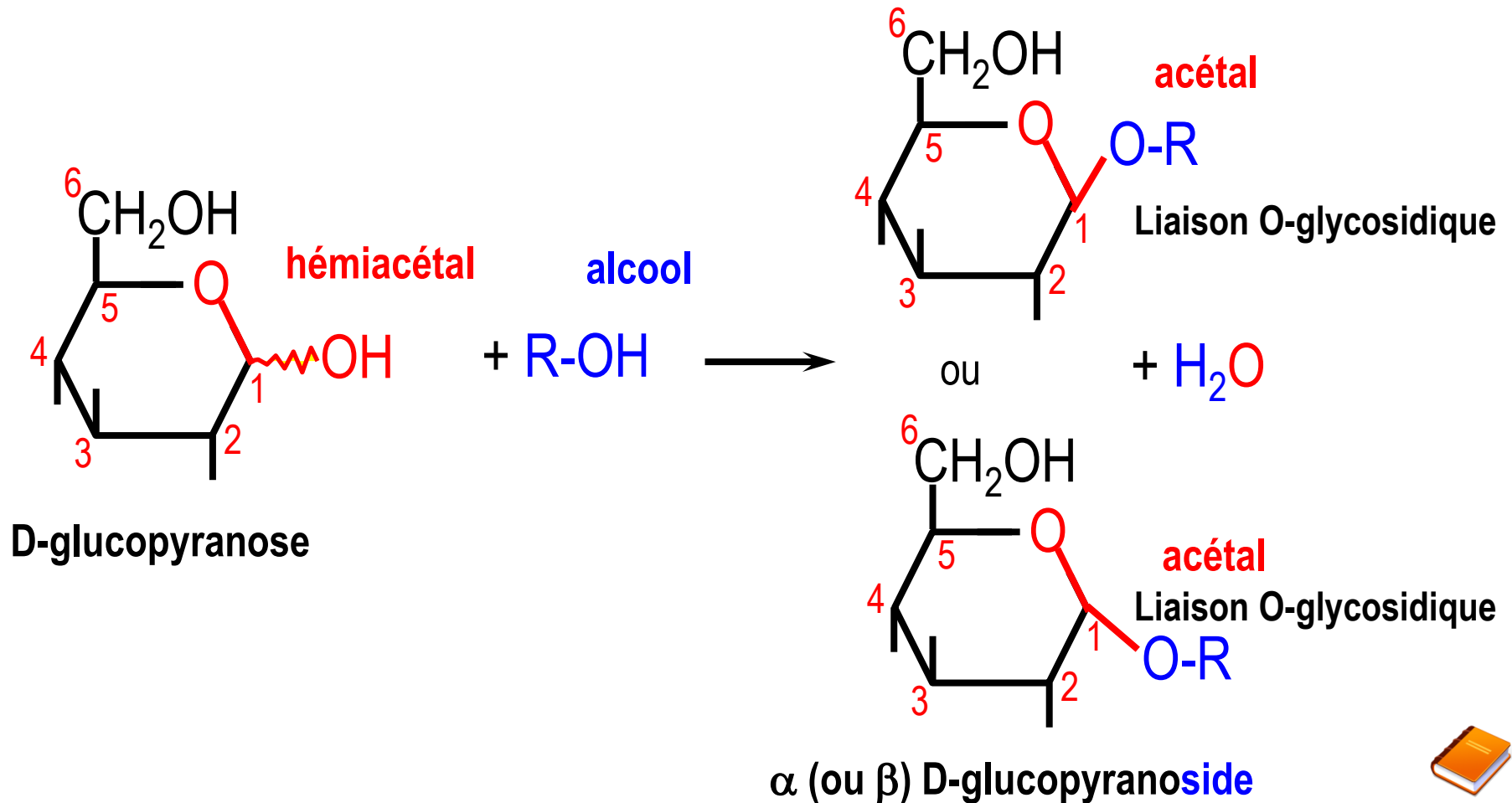
Fonction hémiacétal : mutarotation



1- Monosaccharides et disaccharides

E. Propriétés chimiques des oses

Fonction hémiacétal : liaison osidique (ou glycosidique)



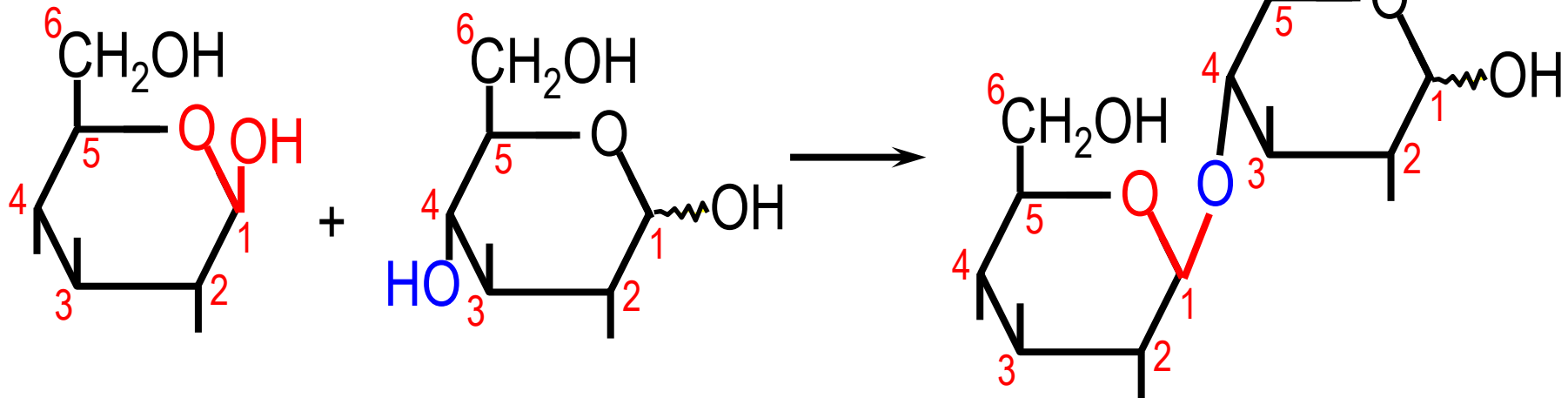
1- Monosaccharides et disaccharides

F. Les disaccharides

La réaction d'un **hémiacétal** avec une fonction **alcool** conduit à une fonction acétal.

Les oses portant plusieurs fonctions alcools vont pouvoir s'enchaîner les uns aux autres via des liaisons glycosidiques.

Exemple:



β -D-glucopyranose

D-glucopyranose

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



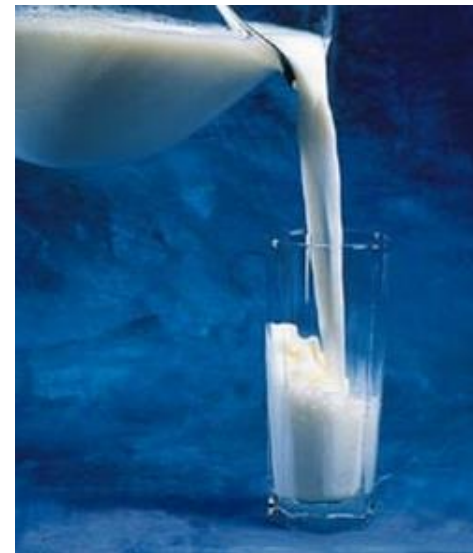
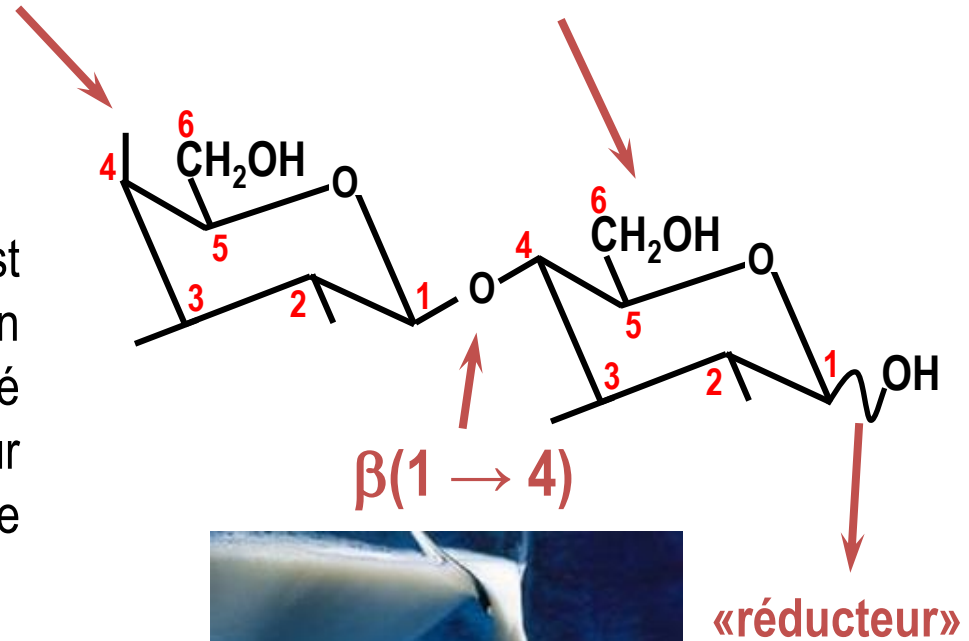
1- Monosaccharides et disaccharides

G. Exemples de diholosides naturels

Lactose : β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose

Tout résidu dont le carbone anomérique est pris dans une liaison glycosidique est un **oside** : son nom systématique est complété des suffixes **-osyl** ou **-osido** (à l'intérieur d'une structure) ou **-oside** (en bout de structure).

Tout résidu dont le carbone anomérique reste libre garde son nom systématique avec la terminaison **-ose**.

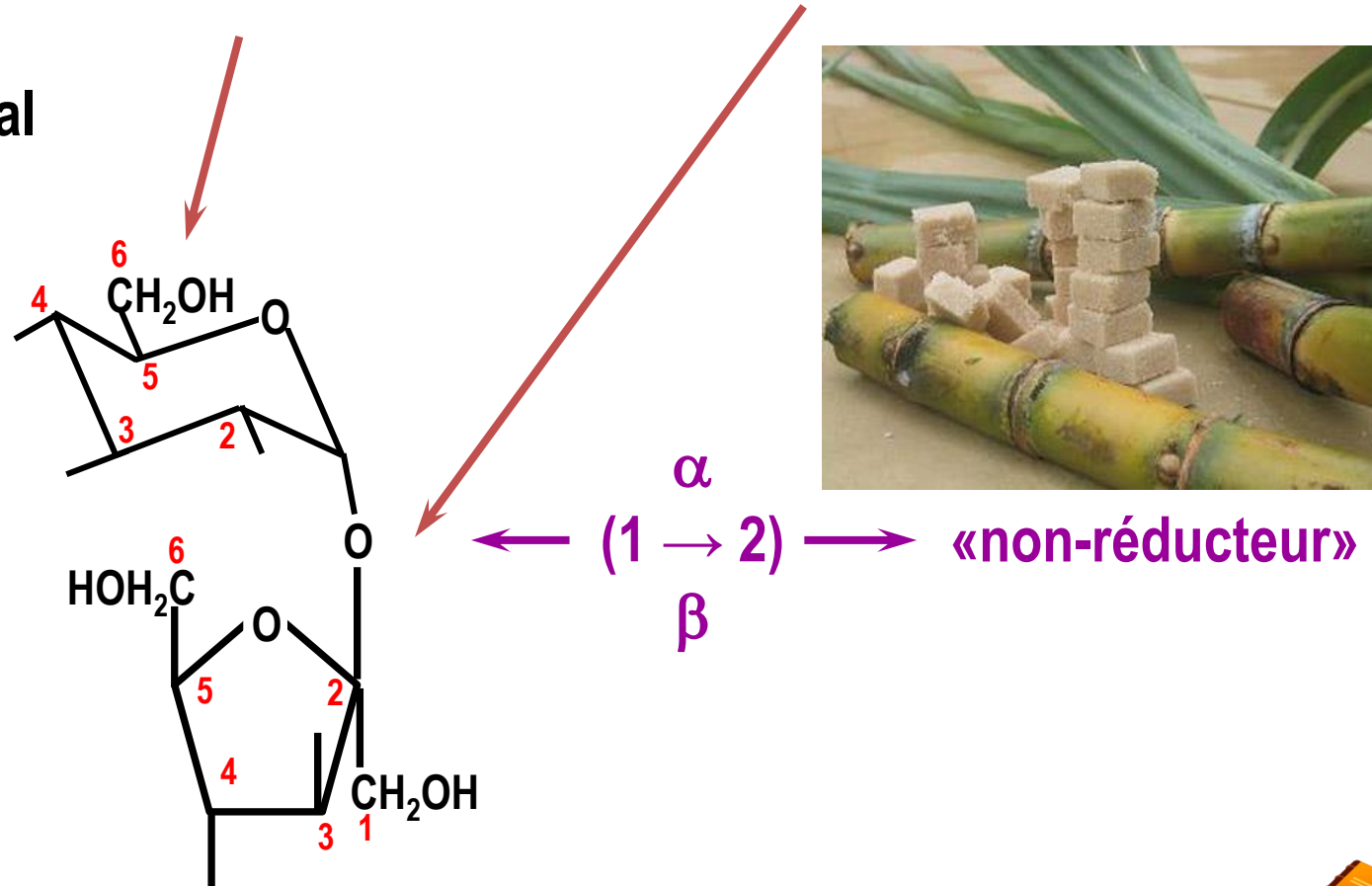


1- Monosaccharides et disaccharides

G. Exemples de diholosides naturels

Saccharose : α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside

Sucre végétal



2- Polysaccharides

A. Introduction

En fonction de leur taille on les classe:

- en **oligoholosides** (ou oligosaccharides) pour les plus petits (constitués de quelques oses)

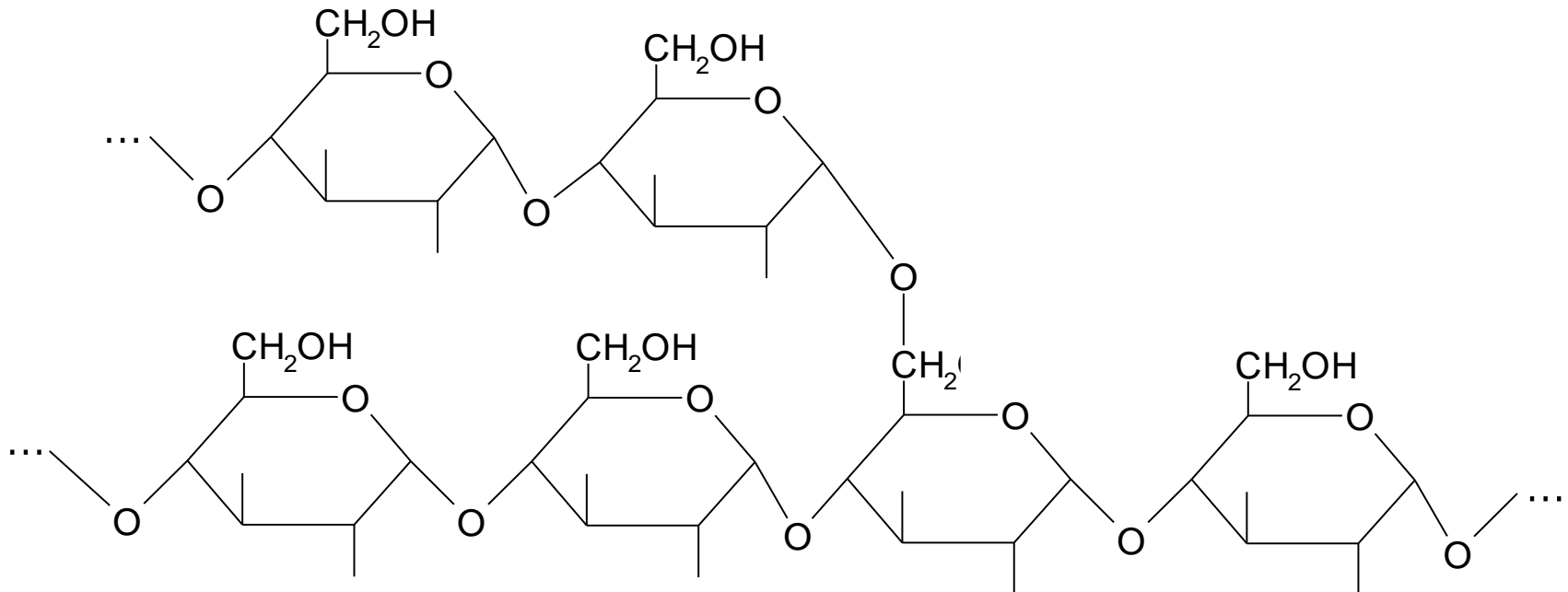
- en **polyholosides** ou polysaccharides pour les plus gros (jusqu'à plusieurs milliers d'oses associés)

Dans tous les cas les oses sont associés entre eux par une liaison osidique ou glycosidique faisant systématiquement **intervenir le OH porté par un carbone anomérique.**

2- Polysaccharides

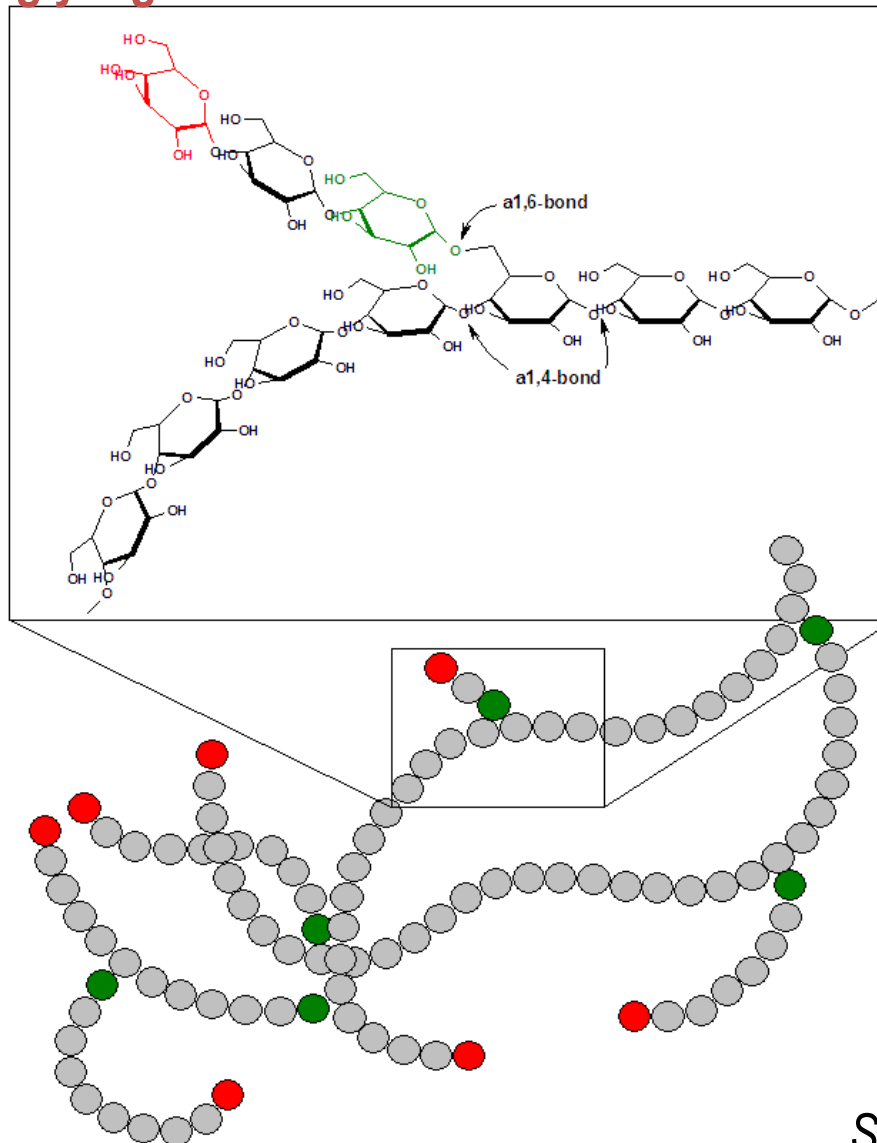
B. Amidon et glycogène

D-glucopyranoses liés entre eux par des liaisons α (1 \rightarrow 4) avec des ramifications par des liaisons α (1 \rightarrow 6).



2- Polysaccharides

B. Amidon et glycogène

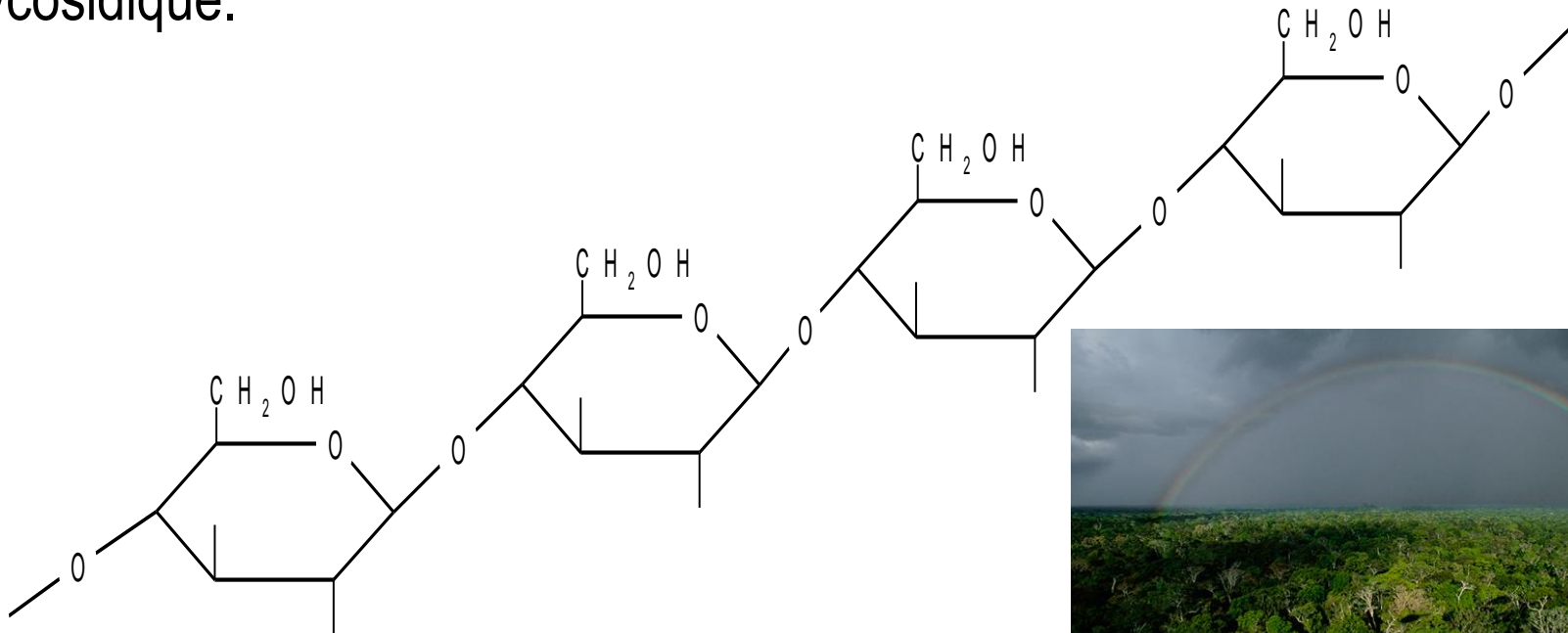


2- Polysaccharides

C. Cellulose et chitine

Cellulose : $(\beta\text{-D-glucopyranosyl (1} \rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-glucopyranose})_n$

La seule différence avec l'amylose vient de l'anométrie de la liaison glycosidique.



La cellulose est la matière organique la plus abondante sur terre.



3- Les glycoprotéines et glycolipides

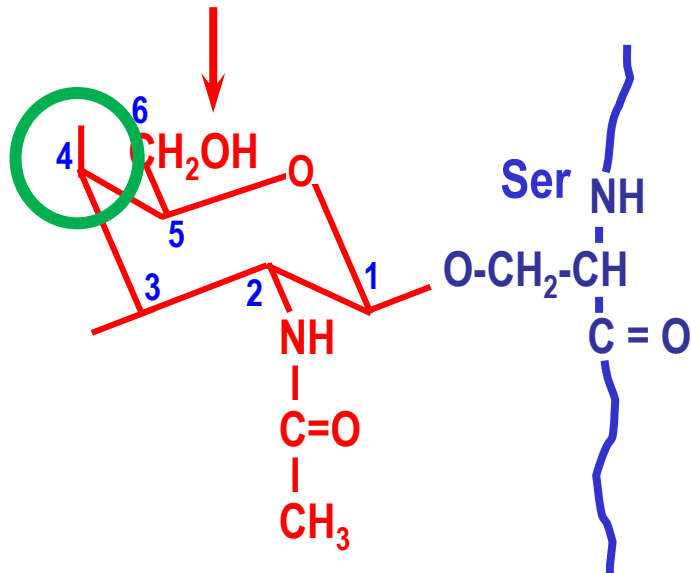
A. Les glycoprotéines

Les glycoprotéines résultent de l'association d'oses et de protéines.

protéines O-glycosylées :

liaison O-glycosidique entre l'hémiacétal d'un ose et l'hydroxyle d'un résidu Ser ou Thr

oligosaccharide

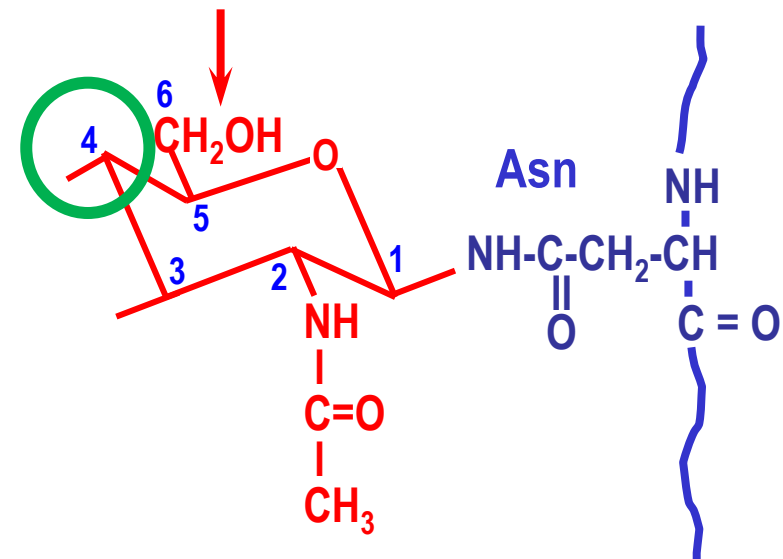


N-acétyl-β-D-galactopyranosamine

protéines N-glycosylées :

liaison N-glycosidique entre l'hémiacétal d'un ose et le -NH₂ de la fonction amide d'un résidu Asn.

oligosaccharide



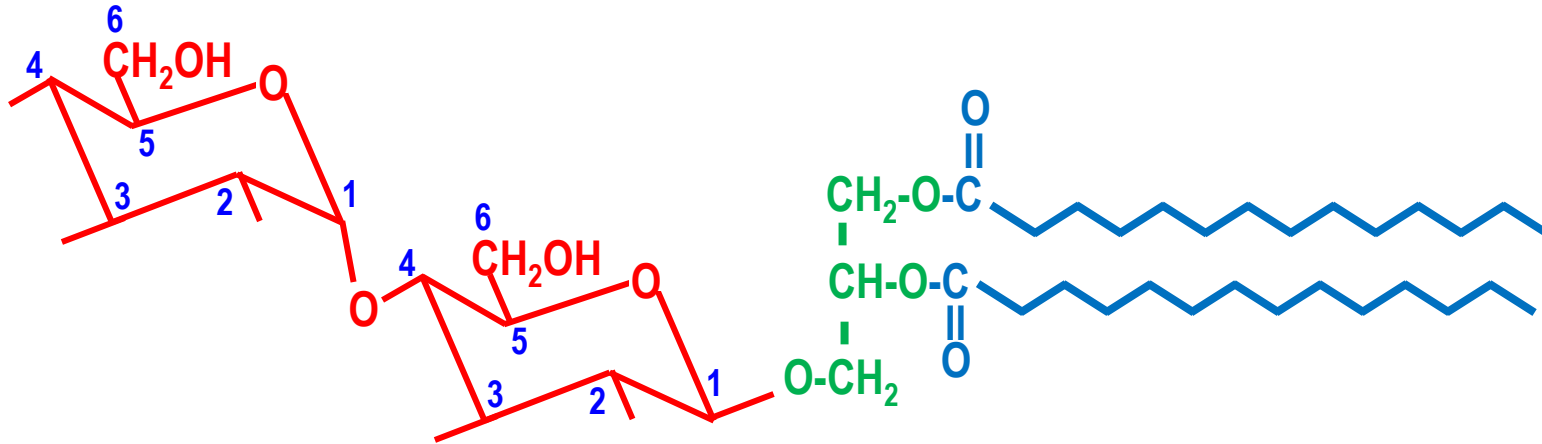
N-acétyl-β-D-glucopyranosamine



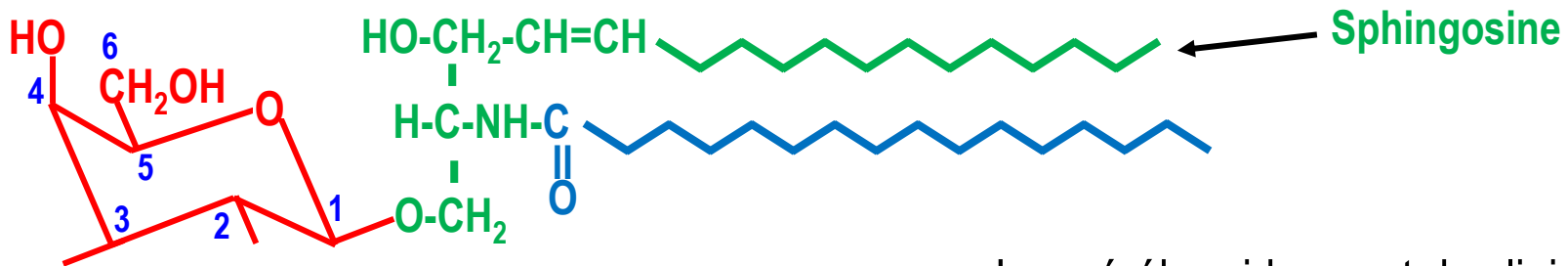
3- Les glycoprotéines et glycolipides

A. Les glycoprotéines

Glycéro-glycolipides



Sphingo-glycolipides



b-D-galactose

Galactococérébroside

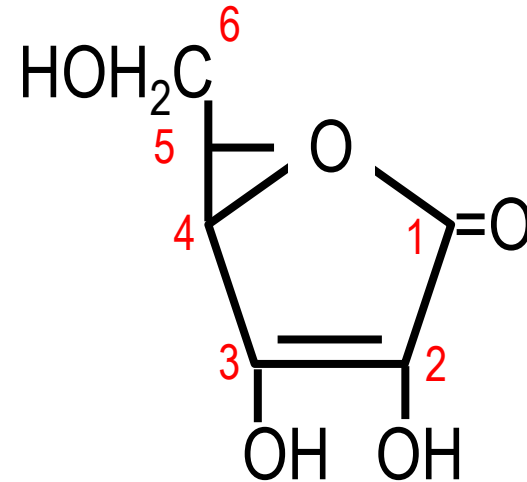
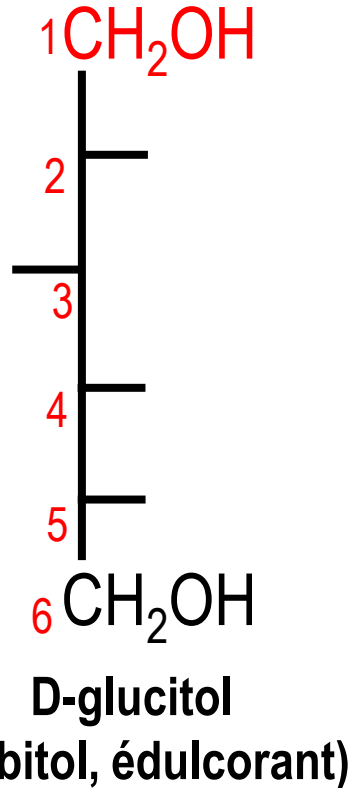
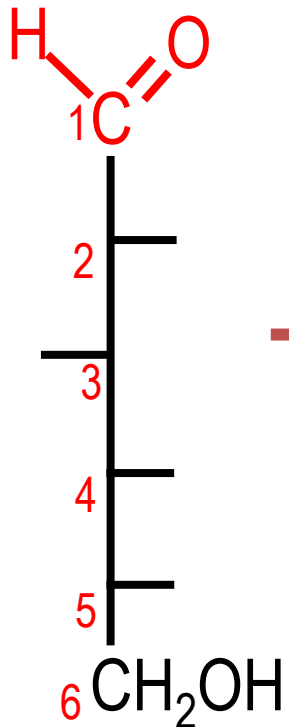
Les cérébrosides sont des lipides membranaires, notamment présent dans le tissu nerveux et cérébral.



4- Dérivés naturels des oses

Dérivés d'oses d'intérêt biologique

Alditols



5- Détection du glucose : glycémie

XIXème siècle et avant :

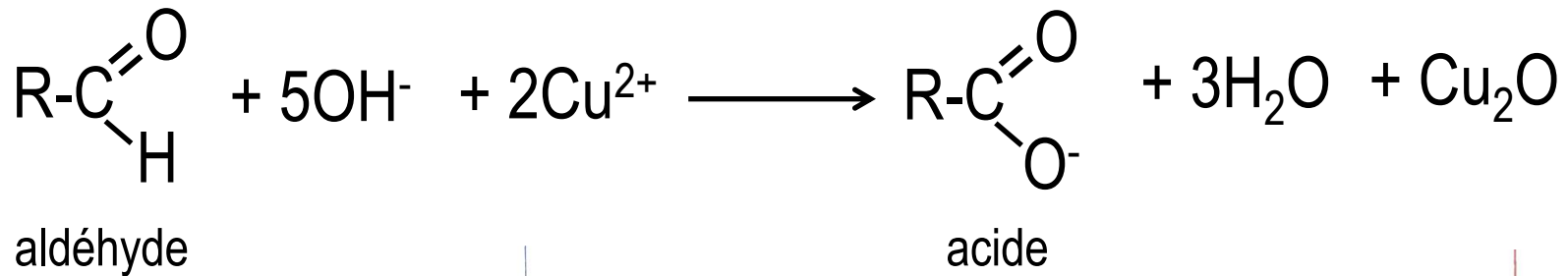
Le glucose présent dans l'urine et signe de diabète était décelé par les médecins qui gouttaient les urines.



5- Détection du glucose : glycémie

Début XXème siècle :

Le glucose présent dans l'urine et signe de diabète a été dosé par la technique de la liqueur de Fehling.



5- Détection du glucose : glycémie

Pendant les années 80 :

Détermination de la concentration en glucose par la méthode de la glucose oxydase :

glucose oxydase



peroxydase