



Biochimie Structurale

Structure et propriétés des glucides

Génie Agrobiologie
 Semestre 2

Pr. F. FAHMI

Année universitaire 2019/2020

1

I- Les oses

1- Plan de base des oses

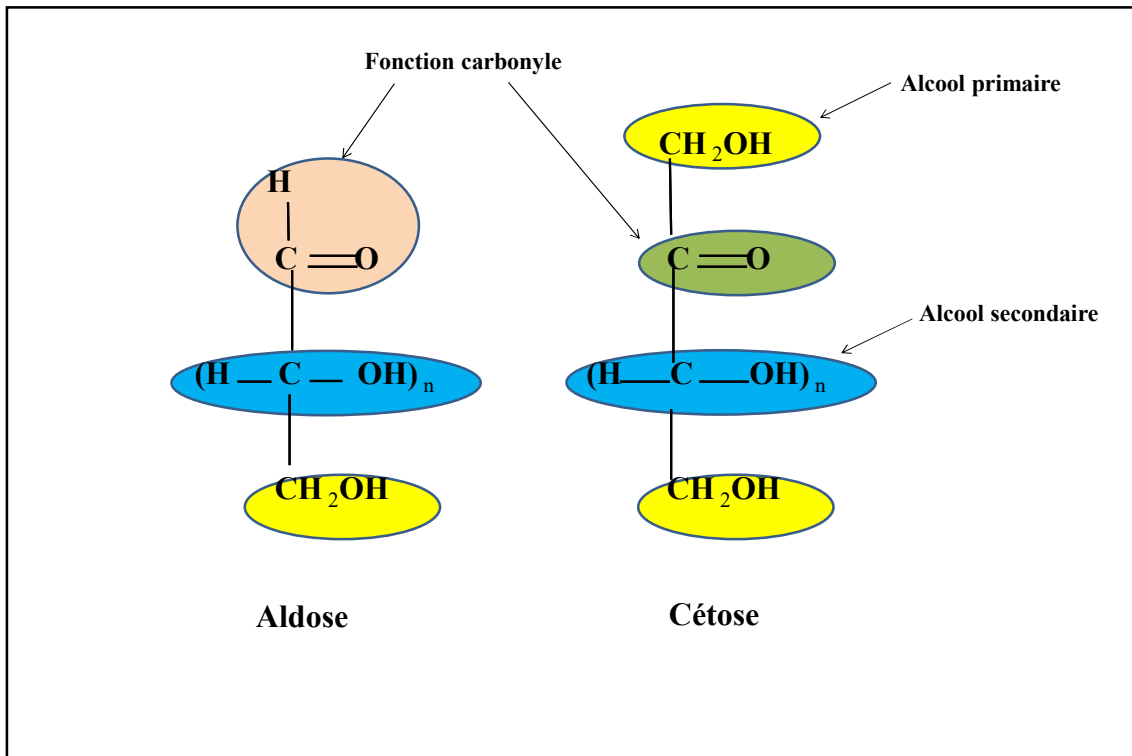
Les **oses** ou **sucres simples** ou **monosaccharides**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 C).

L'ose comporte:

Un groupe carbonyle qui est soit une fonction aldéhyde (—CHO) soit une fonction cétone (—CO—). L'ose respectif correspondant est **un aldose** ou **un cétose**.

Des groupes hydroxyle (—OH) correspondants à des alcools primaires et secondaires.

2



3

2- Appellation des oses

La classification des oses repose sur :

- + Le nombre d'atome de carbones (3C trioses, 4C tétroses, 5C **pentoses**, 6C **hexoses** etc...)
- + La nature de la fonction carbonyle (aldéhyde = **aldoses**, cétone = **cétoses**).

Les deux classifications peuvent être combinées:

- Aldohexose (aldose à 6C)
- Cétopentose (cétose à 5C)

4

3- Diversité des oses

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques.

a - Configuration absolue

Tout carbone asymétrique (C*) se définit par sa *configuration absolue* qui décrit l'**arrangement dans l'espace** des atomes auxquels il est lié.

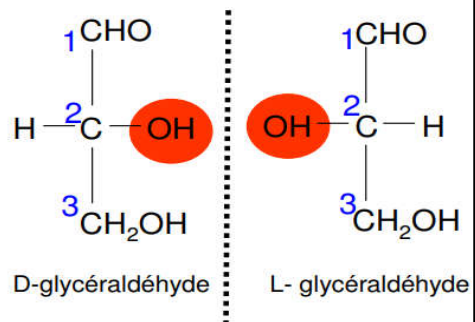
C* est porteur de 4 radicaux (substituants) différents.

Pour le **glycéraldéhyde**, deux configurations absolues sont possibles (1C*).

On a deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre (molécule chirale)

Ce sont deux formes **stéréoisomères** du glycéraldéhyde : le D et le L-glycéraldéhyde, cette stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation**.

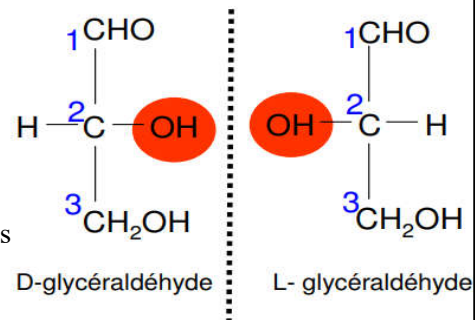
(D : OH à droite et L : OH à gauche)



5

Les deux molécules ont des **activités optiques contraires**, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées.

Les glucides qui dévient la lumière à droite sont dits **dextrogyres (D)**, ceux qui la dévient à gauche sont **lévogyres (L)**.



- Par analogie avec le D ou L glycéraldéhyde, tous les oses sont classés dans deux catégories (deux configurations absolues).
- Une structure moléculaire avec **n** C* peut avoir **2ⁿ** stéréoisomères.

6

a- 2 Filiation et série de Fischer

Lorsqu'il y a plusieurs C*, la projection de Newman devient difficile à utiliser : on préfère la représentation de Fischer dans laquelle les liaisons sont représentées projetées sur un même plan.

✓ **Les oses naturels appartiennent presque toujours à la série D de Fischer.**

Tout aldose dérive théoriquement d'un glycéraldéhyde par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique H-C-OH, selon le principe dit **filiation des oses**.

- L'ose appartient à la série D de Fischer si sur le carbone n-1 le OH est à droite sur la projection de Fischer.
- L'ose appartient à la série L si sur le carbone n-1 le OH est à gauche sur la projection de Fischer.
- la série de Fischer est indiquée par un D- ou un L- placé devant le nom de l'ose.

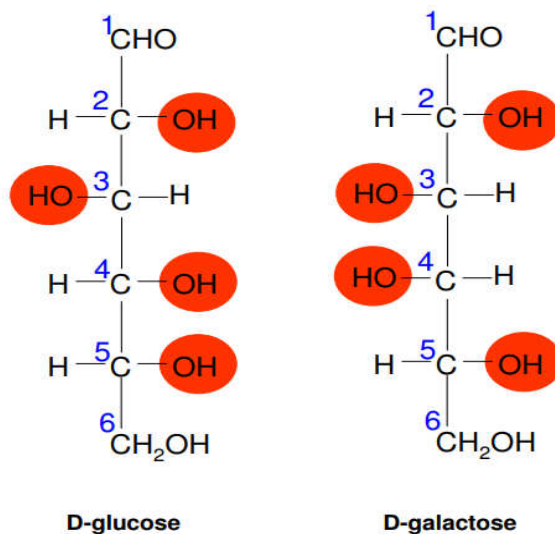
7

b- Cas d'isomérisie

Epimérie :

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

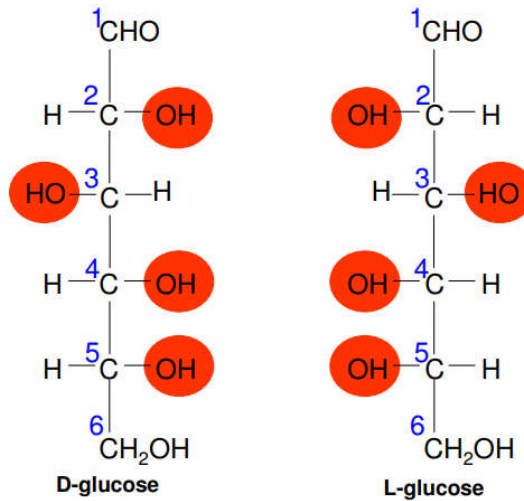
Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.



8

Enantiométrie

Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs C* sont images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés **énantiomères**.



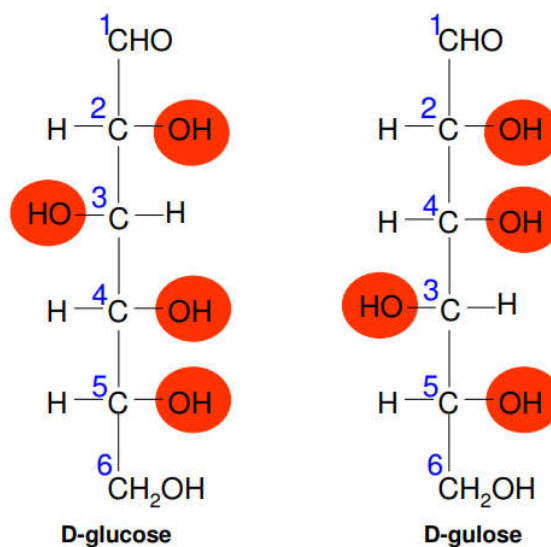
9

Diastéréoisométrie

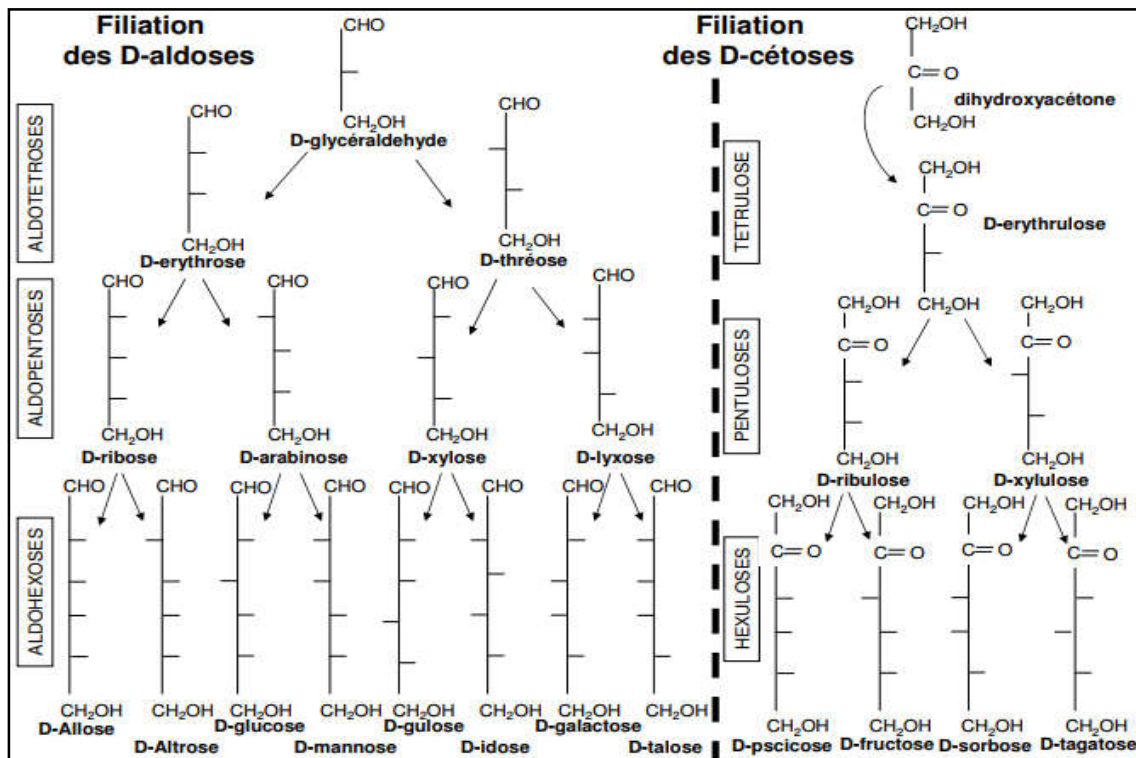
La différence porte sur un nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C*.

Diastéréoisomères

Le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.



10



11

b- Propriétés chimiques des oses

b-1 – Propriétés dues à la fonction carbonyle

b.1.1– Réduction des oses : obtention d'alditols (ositol)

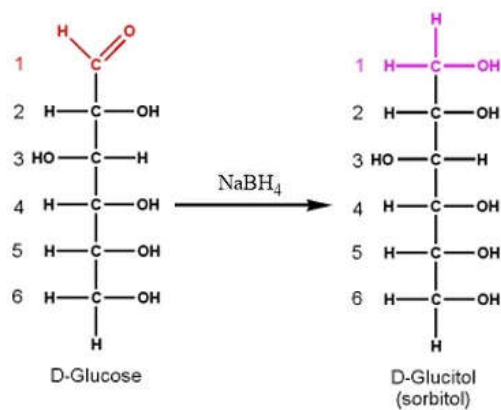
Les aldoses et les cétooses sont **irréversiblement** réduits en alditols par addition d'hydrure.

Agents alcalins : Borohydrures alcalins (NaBH_4 , LiBH_4).

Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.

Par exemple le D-glucose donne le **D-glucitol (D-sorbitol)** et le D-mannose donne le **D-mannitol**, etc...

- Formation d'alditol à partir d'un aldose



12

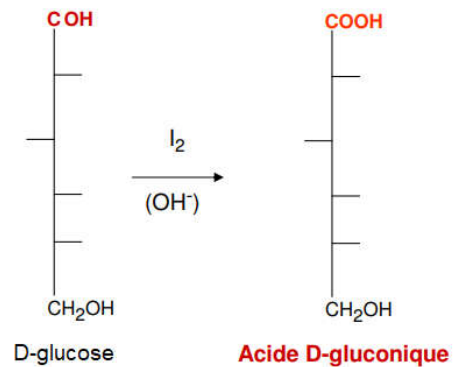
b.1.2 – Oxydation des oses

– Oxydation douce en milieu alcalin :

L'aldose R-CHO s'oxyde en acide aldonique R-COOH.

Les cétooses ne sont pas oxydés.

Agents oxydants : I₂, Br₂, HNO₃ dilué.



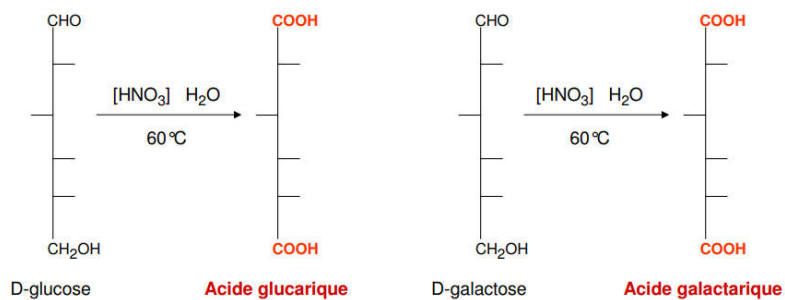
La détection des aldoses par leur pouvoir réducteur:

Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling : à chaud en milieu alcalin, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique.

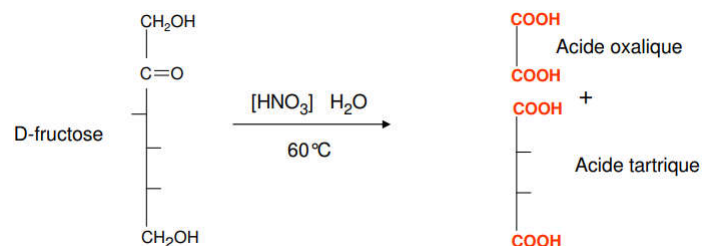
13

– Oxydation forte = oxydation nitrique :

L'oxydation forte d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde. On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.



La même réaction d'oxydation provoque la **coupure oxydante** du squelette carboné des cétooses.

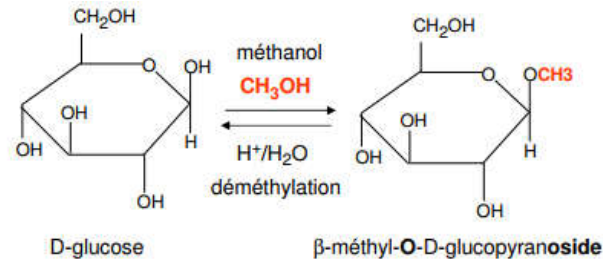


14

b.1.3 – Réaction d'addition et de substitution

– Réaction avec les alcools et les phénols (addition) : formation d'oside

Exp : Action du méthanol sur le glucose



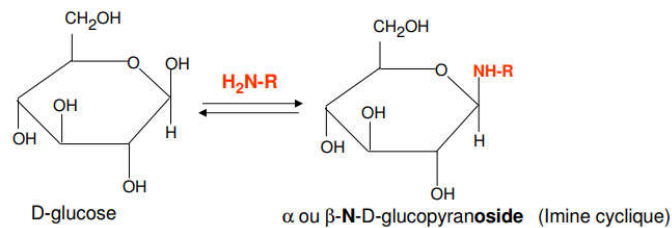
Formation de O-Hétérosides

– Action de l'acide cyanhydrique (addition) : (cf synthèse de Kiliani Fischer)

15

– Action des amines (substitution)

Les aldoses et les cétooses se condensent avec les amines primaires pour donner des imines cycliques.

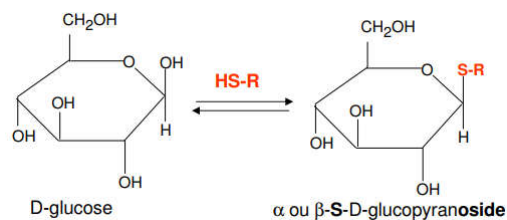


Formation de N-Hétérosides

Les imines cycliques ou glycosylamines N-substituées, ou encore N-glycosides. Comme les O-glycosides, les N-glycosides entrent dans la composition de nombreuses molécules biologiques, dont les plus connues sont les **nucléosides** et les **nucléotides**, constitutifs des acides nucléiques.

– Action des thiols (substitution)

Les aldoses donnent des S-Hétérosides
Les cétooses ne se combinent pas



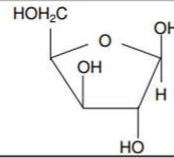
Formation de S-Hétérosides

16

7- Oses d'intérêt biologique

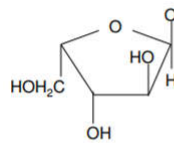
c- Pentoses

- le **D-xylose**, dans bois . Il entre dans la constitution de nombreux osides végétaux. Il n'est pas métabolisé dans l'organisme humain.

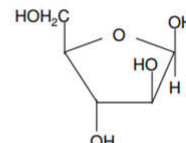


- le **L-arabinose**, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.

L-arabinose

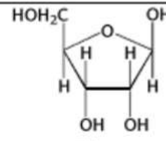


D-arabinose

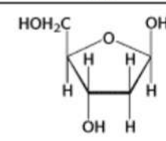


-Le **D-arabinose** lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.

- le **D-ribose** et son dérivé le **D-2-déoxyribose** entrent composition des acides nucléiques (ARN et ADN).

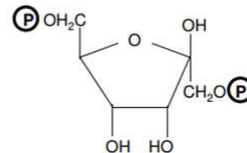


D-Ribose



2-Deoxy-D-ribose

- le **D-ribulose** cétopentose trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est fondamental dans les réactions de photosynthèse.



17

c- Hexoses

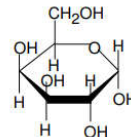
Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le **glucose**, deux de ses épimères le **galactose** et le **mannose** ainsi qu'un cétose, le **fructose** et des **dérivés aminés**.

- le D-glucose

la "molécule carburant" du monde vivant.
abondant à dans miel et fruits.
Sous forme polymérisée constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal).

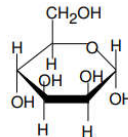
- le D-galactose

entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères.



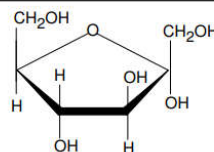
- le D-mannose

Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.



- le D-fructose

C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.



18

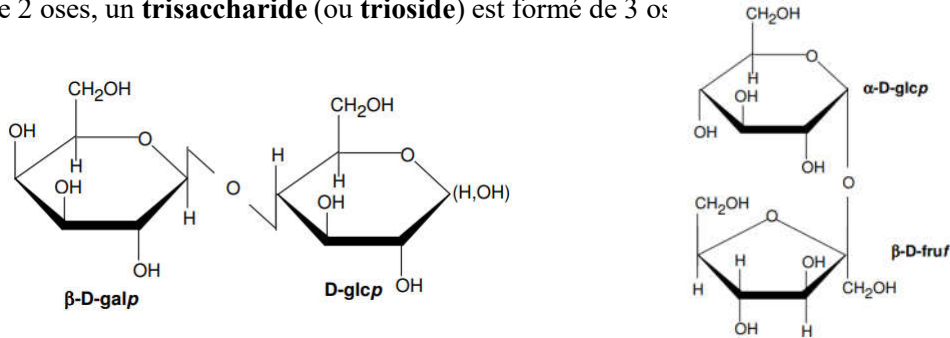
II- Les oligosides

Les oligosaccharides ou les holosides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **Liaison O-glycosidique**.

1 – Liaison O-glycosidique

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

Elle aboutit à la formation d'un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses :



Dans le **lactose**, la liaison O-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose.

19

3 - Conventions d'écriture

La liaison glycosidique bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β : cet ose est non réducteur.

Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique nous aurons les deux formes anomères et donc le diholoside est réducteur.

Nomenclature et convention

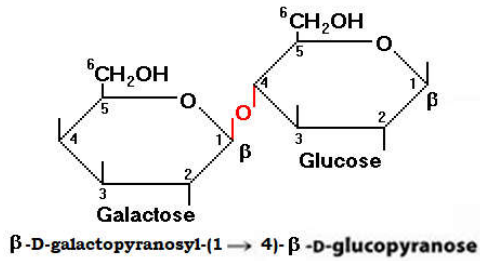
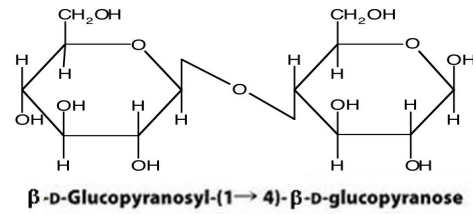
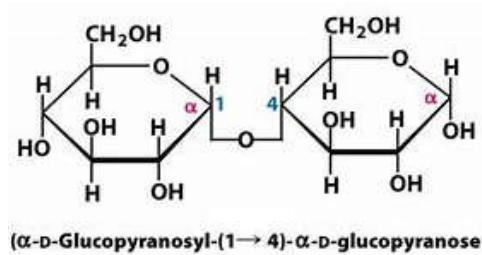
Génériquement le nom s'écrit :

x...osyl ((anomère) **1--> n**) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

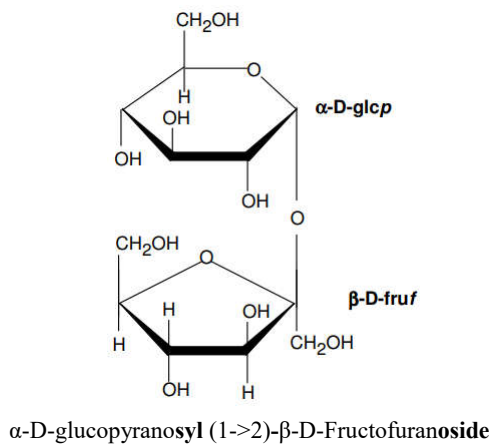
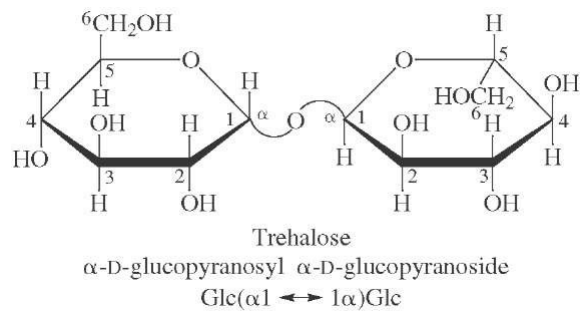
x...osyl ((anomère) **1--> 1** (anomère)) y...oside

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétoose, remplacer 1 par 2.

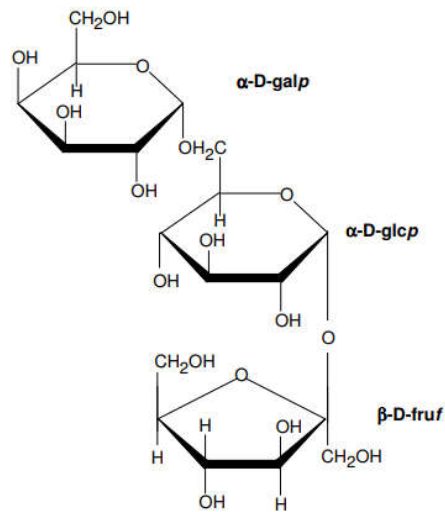
20

Exemple d'oligosides**Disaccharide réducteur****Lactose****Cellobiose****Maltose**

21

Exemple d'oligosides**Disaccharide non réducteur****Saccharose****Tréhalose**

22

Exemple d'oligosides**Trisaccharide non réducteur****Raffinose**

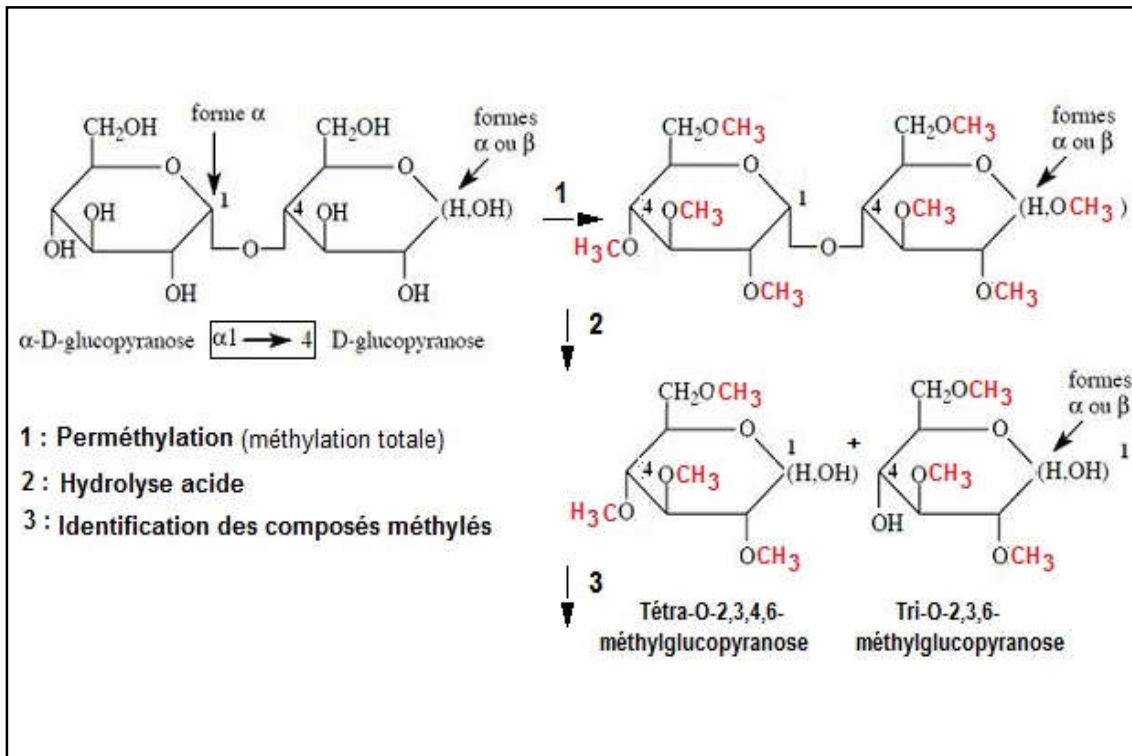
α -D-Galactopyranosyl-(1->6)- α -D-glucopyranosyl-(1->2)- β -D-fructofuranoside

23

4 - Analyse structurale des oligosaccharides**4-2- Perméthylation permet de déterminer l'enchaînement des monomères**

1. La perméthylation permet d'identifier des hydroxyles impliqués dans les liaisons glycosidiques.
2. L'hydrolyse acide réalisée dans un second temps libère un mélange d'oses partiellement méthylés.
3. La séparation, l'identification et le dosage de ces dérivés permettent de retrouver l'enchaînement des monomères.

24



25

III- Polysaccharides

1- Peméthylation des homopolysaccharides et des hétéropolysaccharides

A- les homopolysaccharides : polymères d'un même ose.

Les glucanes sont des polymères de D-glucose.

Les galactanes sont des polymères de D-galactose et les xylanes des polymères de D-xylose.

Certains noms sont moins évocateurs : les chitosanes sont des polymères de D-glucosamine.

Les homopolysaccharides peuvent être linéaires (amylose, cellulose, chitine) ou ramifiés (amylopectine, glycogène)

Nom	Structure	Monomère	Liaison	Type
Amylose	linéaire	D-Glcp	$\alpha 1 \rightarrow 4$	Glucane
Cellulose	linéaire	D-Glcp	$\beta 1 \rightarrow 4$	Glucane
Chitine	linéaire	D-GlcN(Ac) _p	$\beta 1 \rightarrow 4$	Chitosane
Amylopectine	ramifiée	D-Glcp	$\alpha 1 \rightarrow 4$	Glucane
Glycogène	ramifiée	D-Glcp	$\alpha 1 \rightarrow 4$	Glucane

26

1-1- Polysaccharides de réserve :

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène) et d'un fructosane (inuline).

a- l'amidon

L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide.



Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon.

Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- **l'amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.
- **l'amylopectine** qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

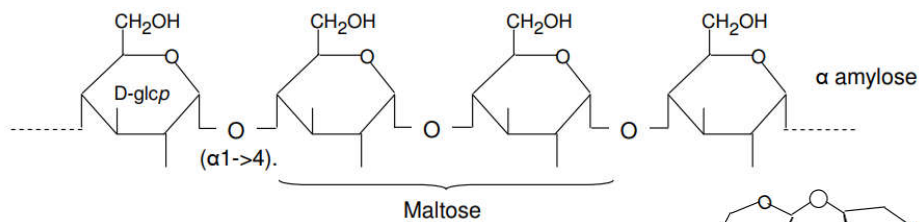
L'hydrolyse de l'amidon coupe le polymère en chaînes assez courtes : les dextrines qui sont réductrices.

- l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose
- l'action d'un enzyme (maltase) aboutit à la libération de maltose

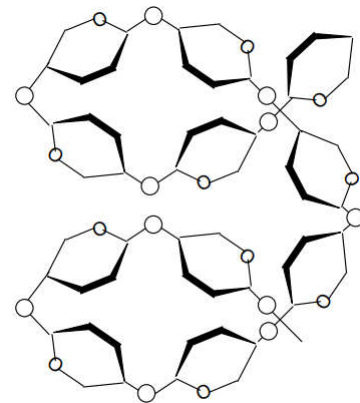
27

a-1-L'amylose

L'amylose est un enchaînement linéaire répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$)



L'amylose a une structure hélicoïdale par rotation autour de la liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$)

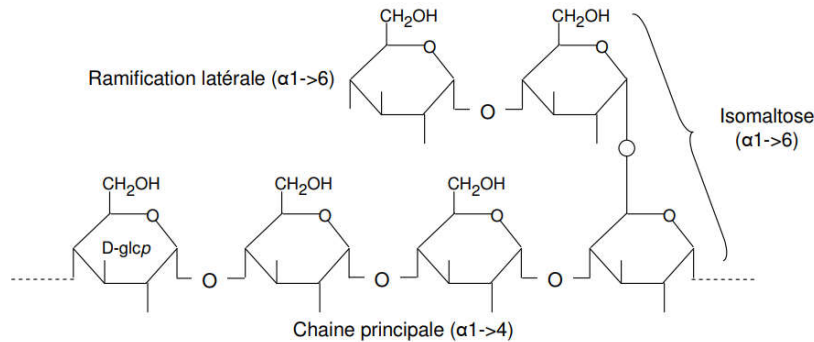


28

a-2- L'amylopectine

L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée.

Sur la chaîne principale ($\alpha 1 \rightarrow 4$) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) où le carbone anomérique appartient à la ramification.



29

b- Glycogène

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine (60000 résidus)
- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule
- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte

Le glycogène alimentaire est dégradé comme l'amylopectine.

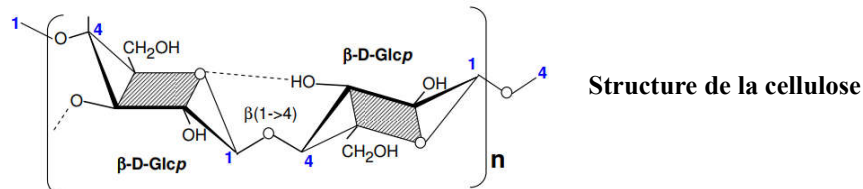
Dans le foie et le muscle, une glycogène-phosphorylase activée le glucagon dans le foie, ou l'adrénaline dans le muscle, dégrade le glycogène en libérant un résidu α -glucose 1 phosphate.

30

1-2- Polysaccharides de structure:

a- Cellulose

C'est les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale. La cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**. Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type $\beta(1 \rightarrow 4)$, ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs .



L'hydrolyse de la cellulose est réalisée par des β -glucosidases (les cellulases) et conduit au cellobiose qui sera hydrolysé en glucose par les cellobiases.

b- chitine

Elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine (voir les osamines). Ce polymère GlcNac($\beta 1 \rightarrow 4$) a la même structure que la cellulose.

On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).

31

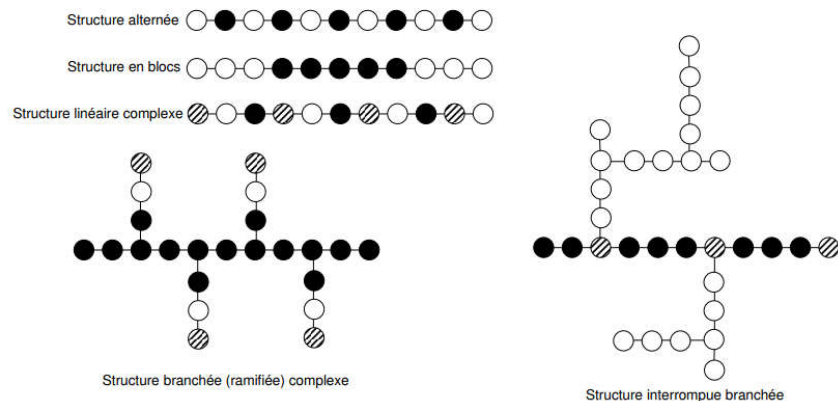
B- les hétéropolysaccharides : polymères de 2 ou plusieurs types d'oses

Les **araboxylanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose.

Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

Les hétéropolysaccharides sont généralement formés de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif.

Les ramifications sont communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.



32

2- Détermination de leur structure

Comme pour toutes les macromolécules organiques, on définit pour les polysaccharides des niveaux de structure primaire, secondaire, tertiaire, etc...

- La **structure primaire** d'un polysaccharide correspond à l'ordre séquentiel des résidus dans les chaînes (nature des oses, conformations anomériques, ramifications ...). Les conventions d'écriture des enchaînements polysaccharidiques sont les mêmes que pour les oligosaccharides.
- La **structure secondaire** définit la forme qu'adopte la chaîne polysaccharidique dans l'espace.
- La **structure tertiaire** décrit la manière dont différentes chaînes s'assemblent pour former des édifices plus complexes.

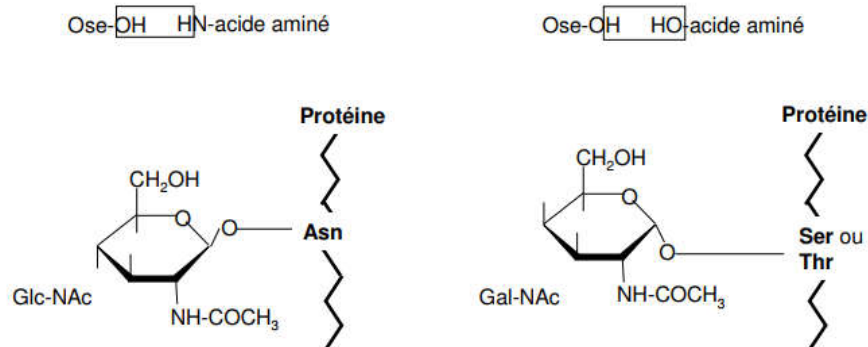
33

IV- Hétérosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- les **Glycolipides** : polysides liés à des lipides.
- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%).

Les glycoprotéines sont synthétisées suite à la glycosylation d'une protéine, qui peut être de deux types (N-glycosylation1 et O-glycosylation2) selon l'acide aminé utilisé.



34

- les **protéoglycannes** (PG) : polysides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)
- les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides
- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).