
Chapitre 2. Structure et propriétés physico-chimiques des glucides

I. Définition et importance en biologie

Les glucides (ou sucres) appelés aussi hydrates de carbone et carbohydrates sont les biomolécules les plus abondantes sur la terre. Ils constituent la principale source d'énergie pour toutes les cellules de l'organisme.

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.

Les glucides interviennent comme :

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

II. Classification des glucides

En Biochimie, les glucides constituent une famille de molécules que l'on différencie selon leurs tailles. Dans cette famille on trouve alors les oses et osides (Figure 1).

- **Les oses:** sont les unités de base des glucides.
- **Les osides:** Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses identiques ou différents.

On distingue 2 grands groupes d'osides : Holosides et Hétérosides.

- **Holosides:** Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques. Ils subdivisent selon leur degré de polymérisation en :
 - **Oligosides :** jusqu'à quelques dizaines d'oses.
 - **Polyosides :** quelques centaines d'oses (cellulose, amidon, glycogène).
- **Hétérosides :**
 - Ils donnent par hydrolyse: oses + aglycone (partie non sucrée).

- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases (nucléotides et acides nucléiques).

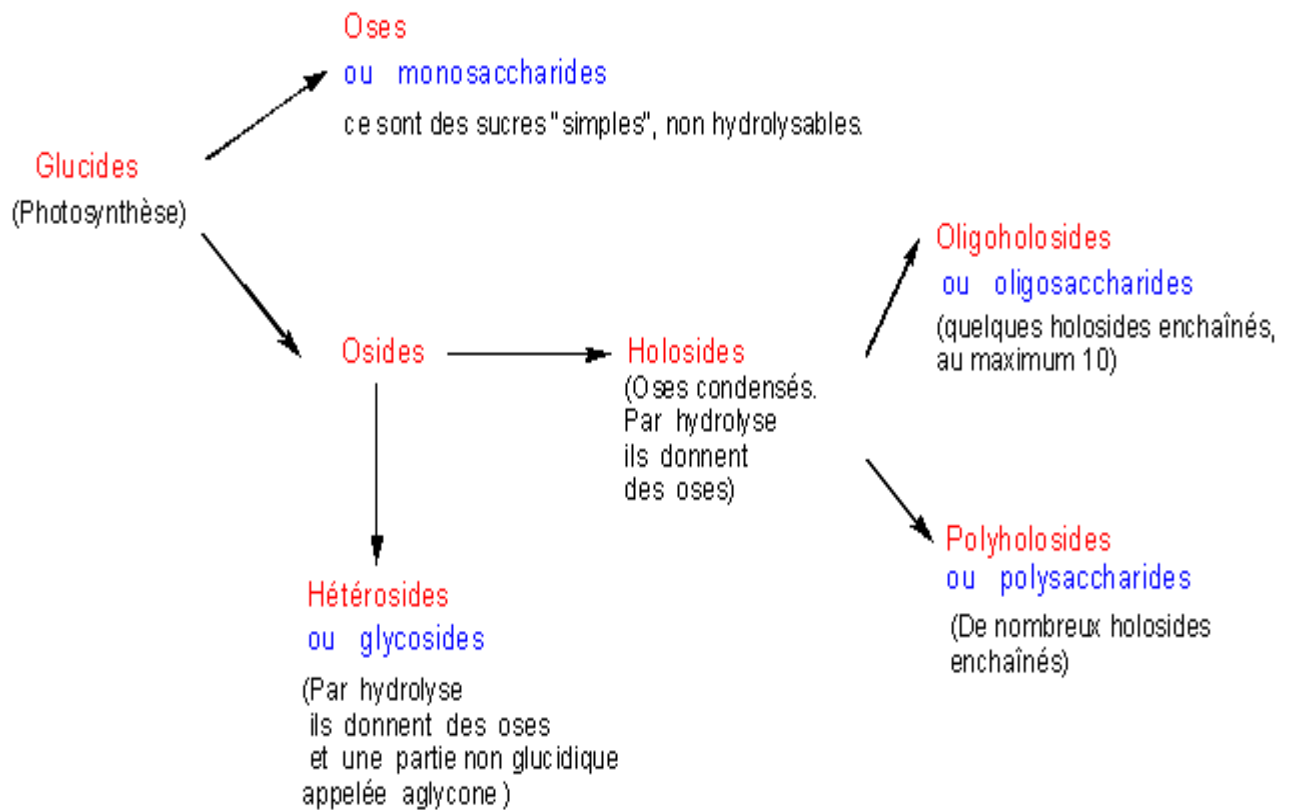


Figure 1. Classification des glucides.

III. Oses simples

Les oses représentent l'unité de base des glucides : Ils sont les plus petites molécules de la famille, et ils entrent dans la composition des glucides plus grands.

Les oses (monosaccharides) ou encore sucres simples possèdent un squelette carboné comportant 3 à 6 C (quelquefois 7, voire 8 carbones). Les monosaccharides ne sont pas hydrolysables, mais les polysaccharides sont très solubles dans l'eau.

Un ose comporte une chaîne hydrocarbonée de formule générale $C_n(H_2O)_n$, possédant 2 types de fonctions :

- une fonction carbonyle :

- Si la fonction carbonyle est en bout de chaîne (sur C1), c'est une fonction aldéhyde et les oses sont des aldoses. (ex : le glucose) ;

- Si la fonction carbonyle est dans la chaîne (sur C2), c'est une fonction cétone et les oses sont des cétooses. (ex : le fructose)

- des fonctions alcools OH : soit primaire $-\text{CH}_2\text{OH}$; soit secondaire $-\text{CHOH}$.

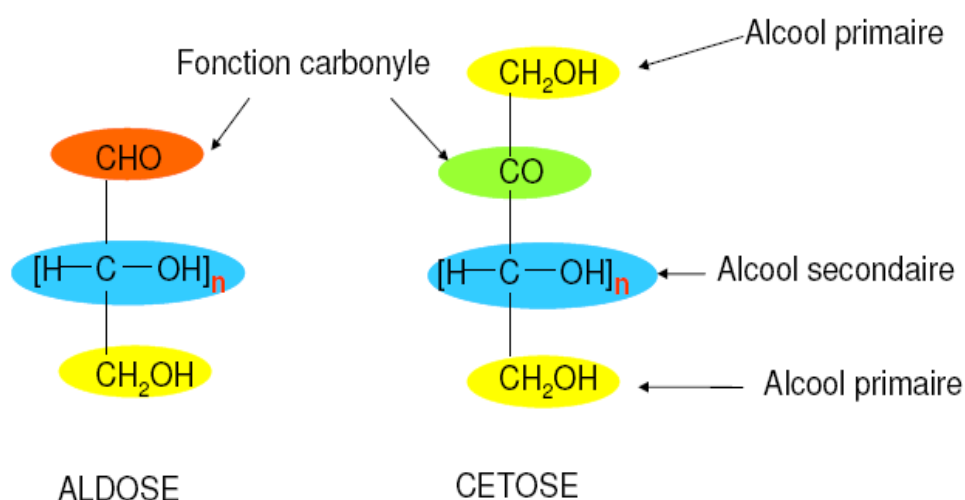


Figure 2. Structure linéaire des oses (Model de Fisher) [1].

III.1. Classification des oses

La classification des oses repose à la fois sur :

- la nature de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone)
- sur le nombre d'atomes de carbones de la chaîne (3 à 8 carbones).

Les deux classifications peuvent être combinées (Figures 3 et 4) :

| Nombre de carbone | 3C : Triose | 4C : Tétrose | 5C : Pentose | 6C : Hexose | 7C : heptose |
|-------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Aldose | Aldotriose | Aldotétrose | Aldopentose | Aldohexose | Aldoheptose |
| Cétose | Cétotriose | Cétotétrose | Cétopentose | Cétohexose | Cétoheptose |

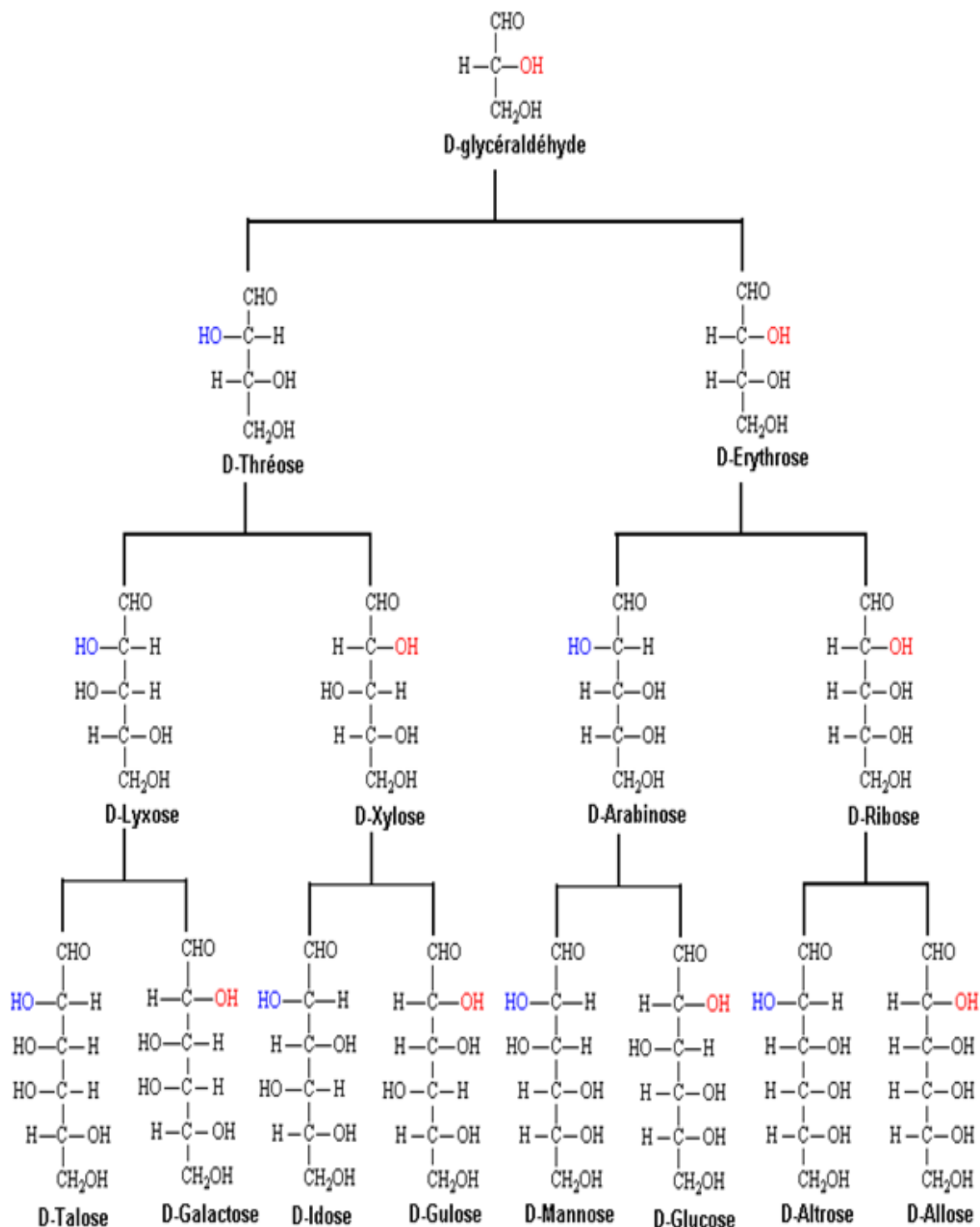


Figure 3. Aldoses de la série D [2].

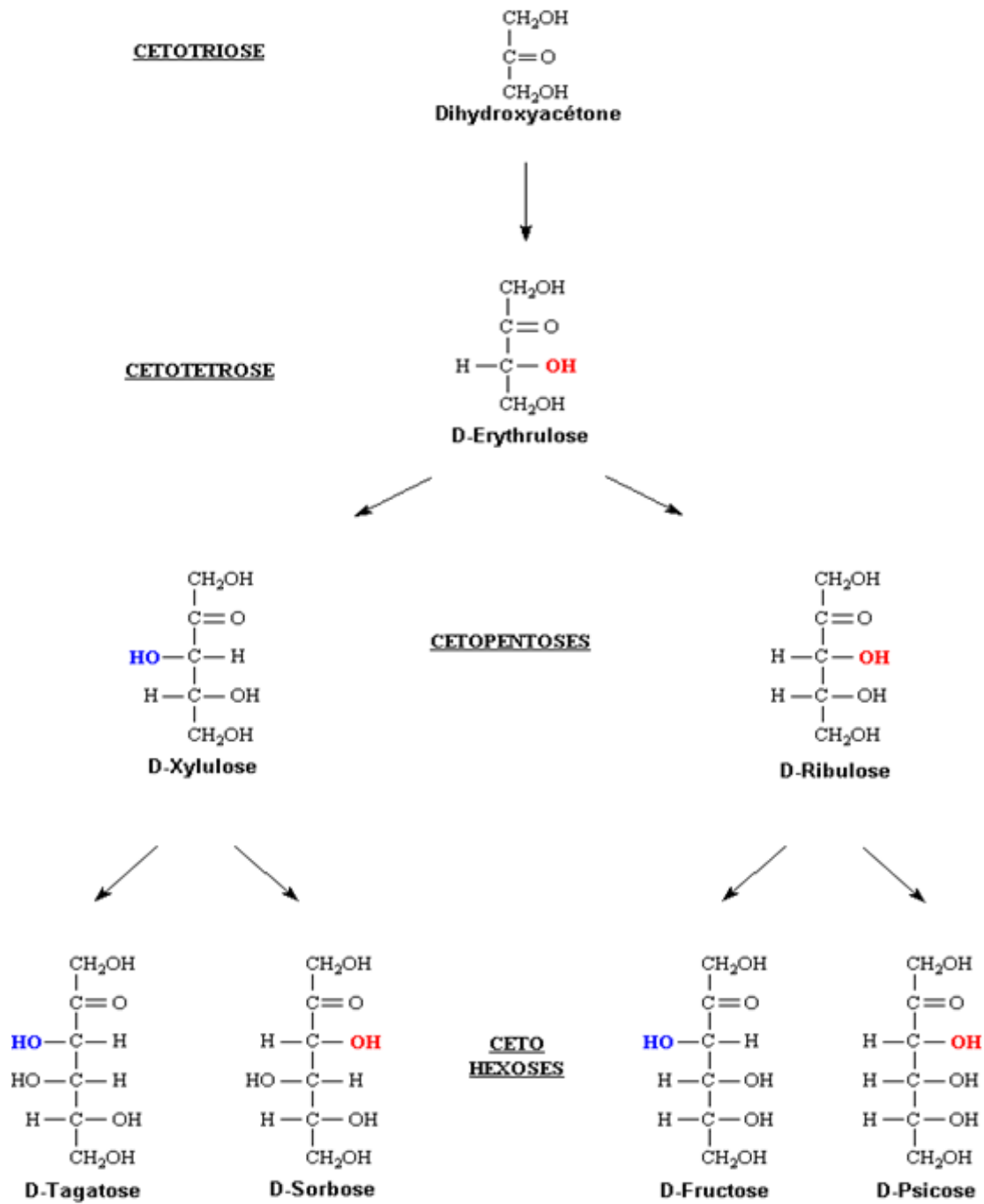


Figure 4. Cétoses de la série D [2].

Les monosaccharides les plus simples sont les trioses: le glycéraldéhyde (un aldotriose) (Figure 3) et le dihydroxyactone (cétotriose) (Figure 4).

III.2. Appartenance à la série D ou L

Les atomes de carbones d'un ose sont numérotés d'une extrémité à l'autre, on choisissant le sens qui donne au carbone porteur de la fonction carbonyle : le numéro 1 pour la fonction aldéhydique et le numéro 2 pour la fonction cétonique, en générale de haut en bas (Figure 5).

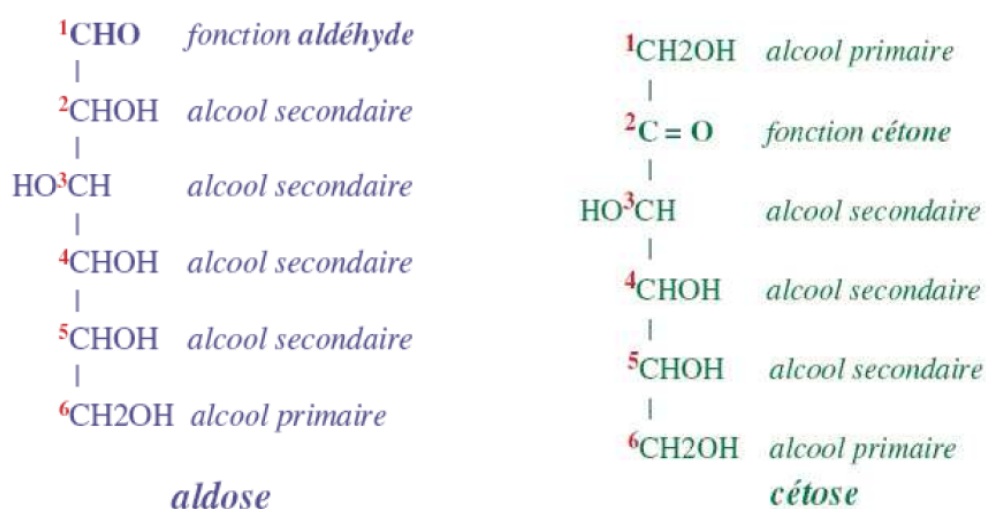


Figure 5. Numérotation des oses [2].

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C_{n-1} (Figure 6):

- Série D \longrightarrow OH du C_{n-1} est à droite.
- Série L \longrightarrow OH du C_{n-1} est à gauche.

Les glucides naturels sont de la série D.

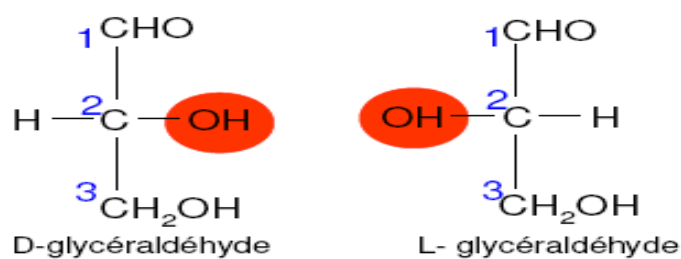


Figure 6. Appartenance à la série D ou L [2].

III.3. Structure cyclique des oses

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, dès lors qu'ils sont distants d'au moins 3 carbones, (ex. entre le carbone 1 et 5 du glucose ou entre le carbone 2 et 5 du fructose, ou encore entre le carbone 1 et 4 du ribose).

Deux structures cycliques sont possibles (Figure 7):

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

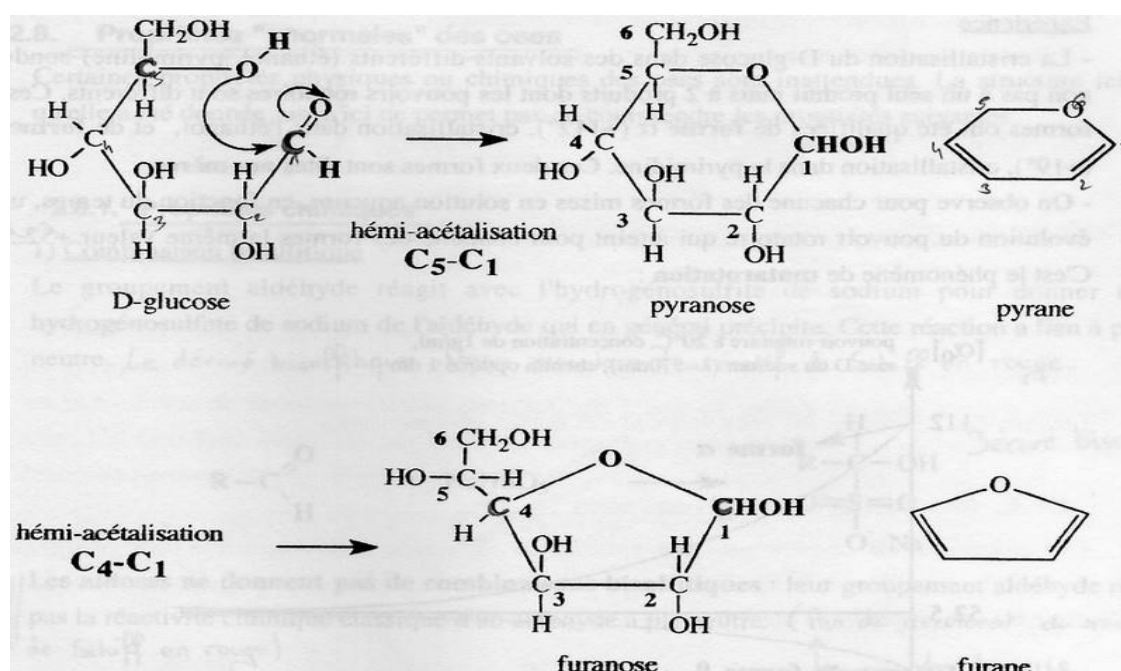


Figure 7. Cyclisation du glucose (Model de Haworth) [3].

Le OH né de la cyclisation est appelé OH anomérique ou anomère. Il donne lieu au carbone porteur de la fonction carbonyle : no 1 dans le cas d'un aldose ou no 2 dans le cas d'un cétose et selon qu'il est placé sous ou sur le plan du cycle il donne naissance à deux isomères (Figure 8) alpha (α) ou bêta (β) (alpha signifiant en dessous, et bêta au-dessus pour la série D ; c'est l'inverse pour la série L), la forme bêta étant plus stable que la forme alpha.

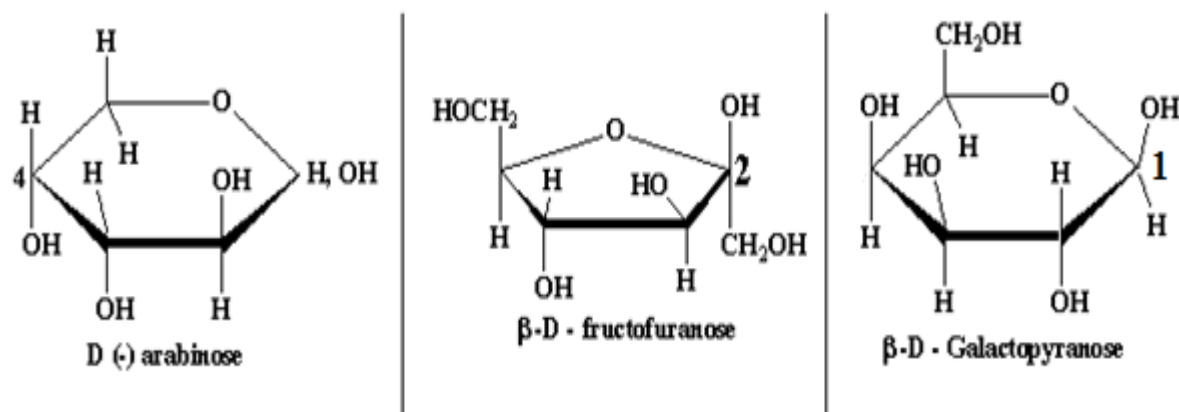


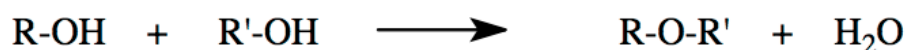
Figure 8. Quelques exemples des oses [1].

IV. Osides

Les osides sont des polymères d'oses (\geq à 2 oses) parmi lesquels on distingue les hétérosides dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycone), les holosides dont l'hydrolyse ne libère que des oses et parmi ceux-ci les oligosides et les polysides dont la différence se situe au niveau du nombre de monomères formant le polymère.

- **Liaison osidique ou glycosidique**

La liaison osidique est une liaison éther (C-O-C) résultant de la condensation (perte d'une molécule d' H_2O) entre l'hydroxyle du carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses) (OH hémiacétalique en position α ou β) et l'hydroxyle d'un autre ose.



- **Nomenclature**

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

x et y sont des pyranoses ou des furanoses

Le 1er ose engageant son C anomérique dans la liaison osidique prend le suffixe -osyl ou -osido.

Si la liaison osidique n'engage pas le C anomérique du 2ème ose, on utilise le suffixe – ose pour le 2ème ose.

x...osyl (α ou β 1 \rightarrow n) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

x...osido (α ou β 1 \rightarrow n) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

Si la liaison osidique engage le C anomérique du 2ème ose, on utilise le suffixe -oside pour le 2^{ème} ose.

Pour les aldoses : x...osyl (α ou β 1 \rightarrow α ou β 1) y...oside

x...osido (α ou β 1 \rightarrow α ou β 1) y...oside

Pour les cétooses : x...osyl (α ou β 1 \rightarrow α ou β 2) y...oside

x...osido (α ou β 1 \rightarrow α ou β 2) y...oside

Pour simplifier les écritures de polysaccharides, des écritures condensées conventionnelles ont été définies :

| | | | |
|-----|---------|-----|-----------|
| Glc | Glucose | Gal | Galactose |
| Man | Mannose | Fru | Fructose |
| Fuc | Fucose | Rha | Rhamnose |

- D-glucopyranosyl (α 1 \rightarrow 4) D-glucopyranose, en abrégé : Glc (α 1 \rightarrow 4) Glc (Figure 9).

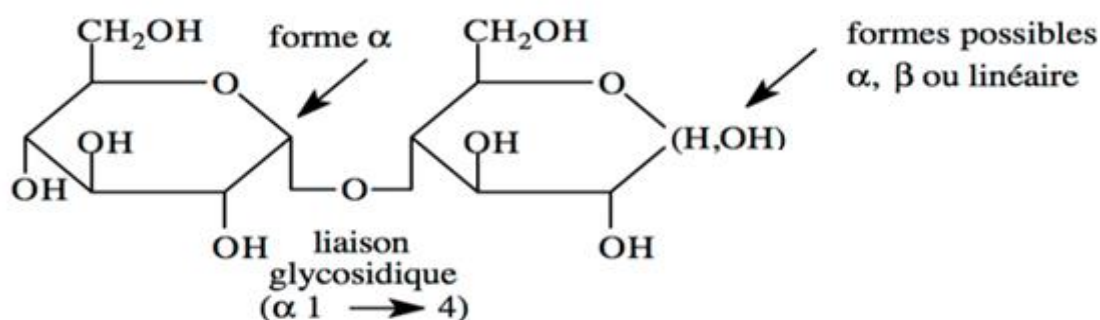


Figure 9. Structure de D-glucopyranosyl (α 1 \rightarrow 4) D-glucopyranose [4].

- D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) D-glucopyranoside, en abrégé : Glc ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) Glc (Figure 10).

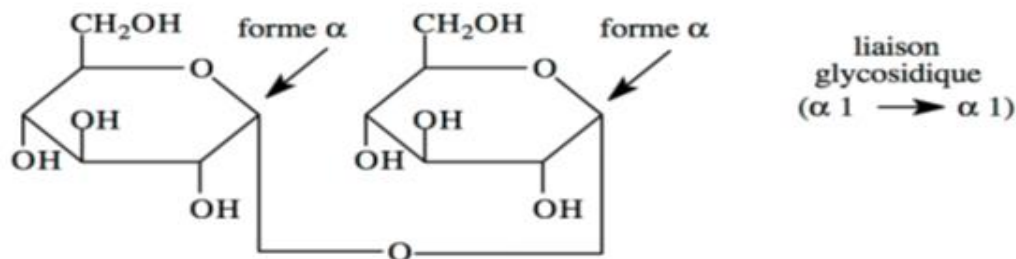


Figure 10. Liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) [4].

IV.1. Holosides

Liaison de n molécules d'oses par des liaisons osidiques, la taille varie selon le nombre d'oses constitutifs :

- Oligosides : $n = 2 \dots$ jusqu'à quelques dizaines d'oses.
- Polyosides / polyholosides/ polysaccharides : jusqu'à 3000 oses.

IV.1.1. Oligosides (Oligoholosides)

Les oligosides sont des glucides constitués de 2 à 10 oses. Dans l'alimentation on trouve surtout des diholosides, constitués de 2 oses :

- **Saccharose** : α -D-Glucopyranosyl (1-2) β -D-Fructofuranoside (Figure 11).

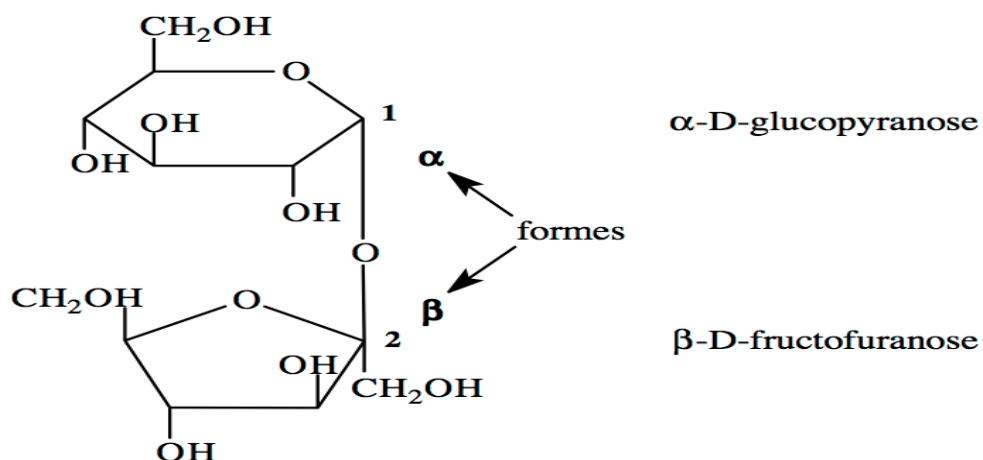


Figure 11. Structure du Saccharose [4].

- **Lactose** : β -D-Galactopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose (Figure 12).

D-galactopyranosido ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose, en abrégé : Gal ($\beta 1 \rightarrow 4$) Glc

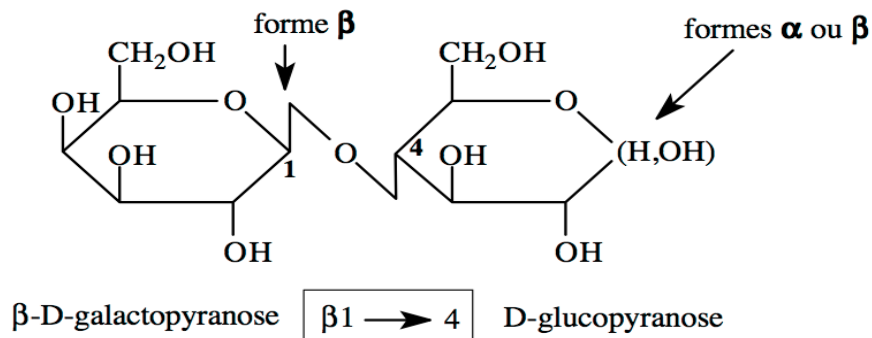


Figure 12. Structure du lactose [4].

- **Maltose** : α -D-glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose (Figure 13).

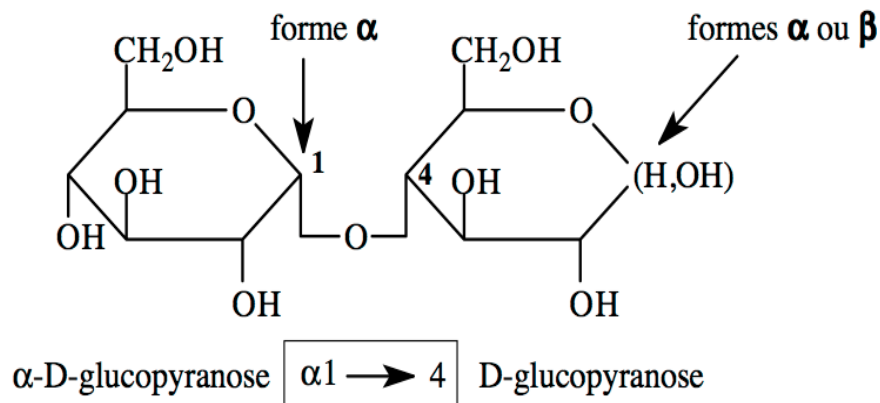


Figure 13. Structure du maltose [4].

IV.1.2. Polyosides

Les polyosides résultent de la liaison entre de nombreux oses (plus de 10) pouvant atteindre des milliers, on les classe en 2 groupes:

- **Polyholosides Homogènes** ou Homopolysaccharides : sont formé par la polymérisation d'un seul type d'ose.
- **Polyholosides hétérogènes** ou Hétéropolysaccharides : polymérisation de plusieurs variétés d'oses.

Parmi eux, on trouve l'amidon, le glycogène et la cellulose.

- **Amidon** : Forme de réserve glucidique chez les végétaux, retrouvé sous forme de grains d'amidon essentiellement dans les céréales (blé, maïs, riz), et les tubercules (pomme de terre). L'amidon est formé de 2 constituants:
 - **L'amylose** dans 5 à 30 % : qui est un polysaccharide à chaîne linéaire, formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons glucosidiques α (1 \rightarrow 4) (Figure 14).

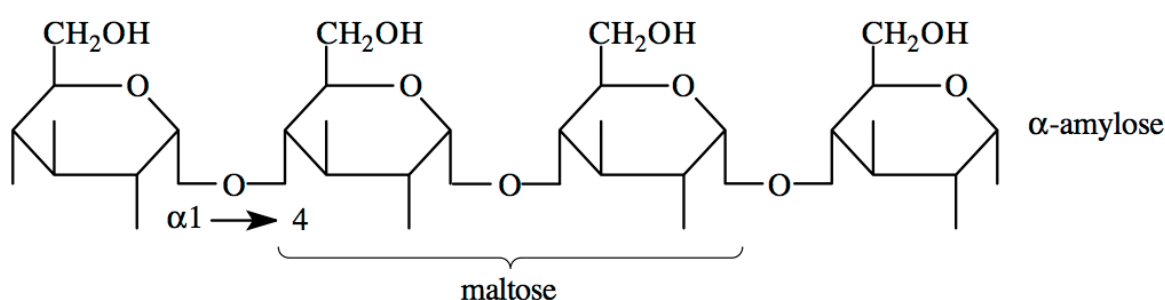


Figure 14. Structure de l'amylose [4].

- **L'amylopectine** dans 70 à 95% : Présente une chaîne de glucose principale formée par des liaisons α (1 \rightarrow 4), et des branchements formés par des liaisons α (1 \rightarrow 6) (Figure 15).

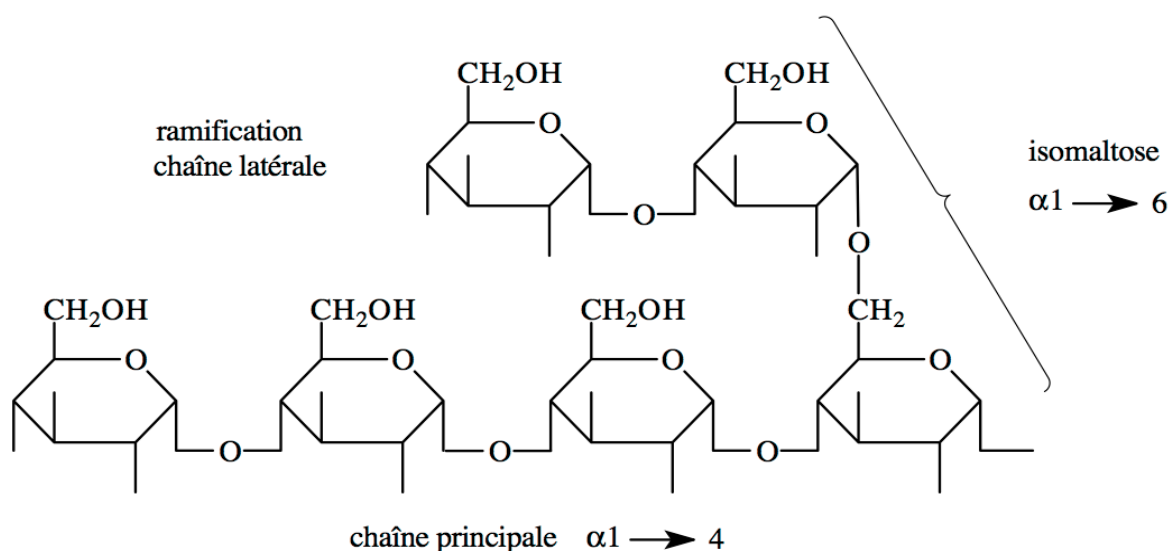


Figure 15. Structure de l'amylopectine [4].

- **Glycogène** : est un polymère de glucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles. Il est formé de 30000 résidus de D-glucose liés en α (1-4) et est branché en α (1-6) tous les huit ou douze résidus (Figure 16).

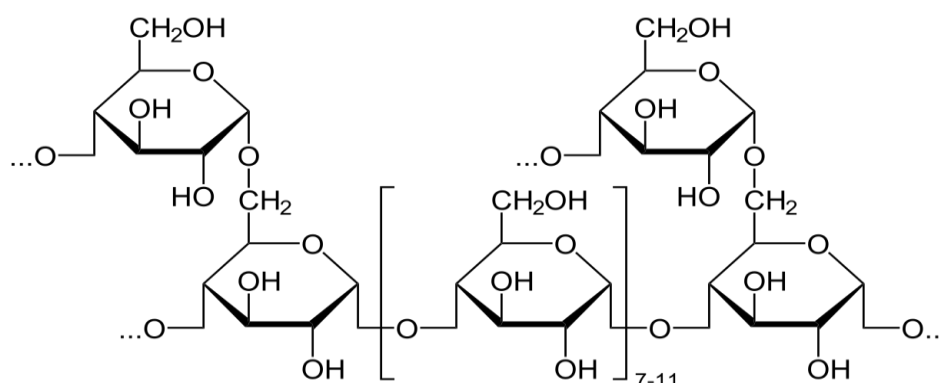


Figure 16. Structure du glycogène [4].

- **Cellulose** : Substance principale qui rentre dans la structure des parois cellulaires des végétaux. C'est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose (entre 15 et 15 000) liés par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) (Figure 17).

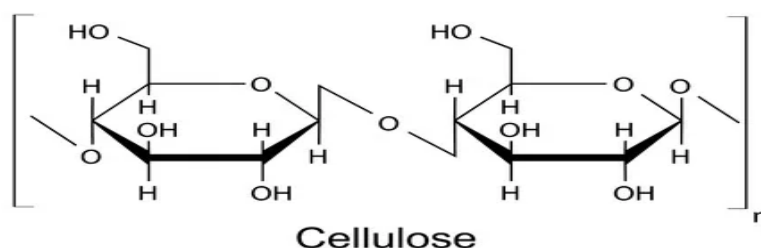


Figure 17. Structure de la cellulose.

IV.2. Hétérosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente entre le groupement carbonyle libre d'un glucide (un ose ou un oligoside) avec d'autres types de molécules non glucidiques (aglycones) et on les désigne très souvent sous le terme de glycoconjugués. Les hétérosides sont très répandus dans le règne animal et végétal.

Liaison à des protéines (glycoprotéines), à des lipides (glycolipides), à des bases.

- **Glycolipides** : Les glycolipides résultent de la liaison covalente d'un simple hexose ou d'un oligosaccharide à une fonction hydroxyle appartenant soit au glycérol d'un diglycéride (une glycérine formée de deux résidus d'acide gras liés de façon covalente à un résidu de glycérol) soit à la sphingosine (alcool gras) d'un céramide (sphingolipide: joue un rôle structurel dans les membranes biologiques). Les molécules obtenues ont 02 pôles : un pôle hydrophile et l'autre hydrophobe.

Selon la nature de leur composante les glycolipides animaux se répartissent en 02 groupes:

- les glyco-glycerolipides.

- les glyco-sphingolipides.

- **Glycoprotéines** : sont des protéines portant un groupement de polysaccharides et une chaîne polypeptidique. Ce sont des hétérosides formés d'un motif glucidique fixé de façon covalente à une chaîne polypeptidique. La liaison de la partie glucidique avec la protéine peut être de type N-glucidique (sucres ancrés sur l'azote du groupement amide de l'asparagine.), O-glucidique (sucres ancrés sur l'oxygène du groupement hydroxyle de la sérine, la thréonine, et l'hydroxylysine)...en fonction de l'acide aminé (Figure 18).

Les glycoprotéines existent dans tous les types d'organismes, sont très nombreuses et leurs fonctions sont très diverses.

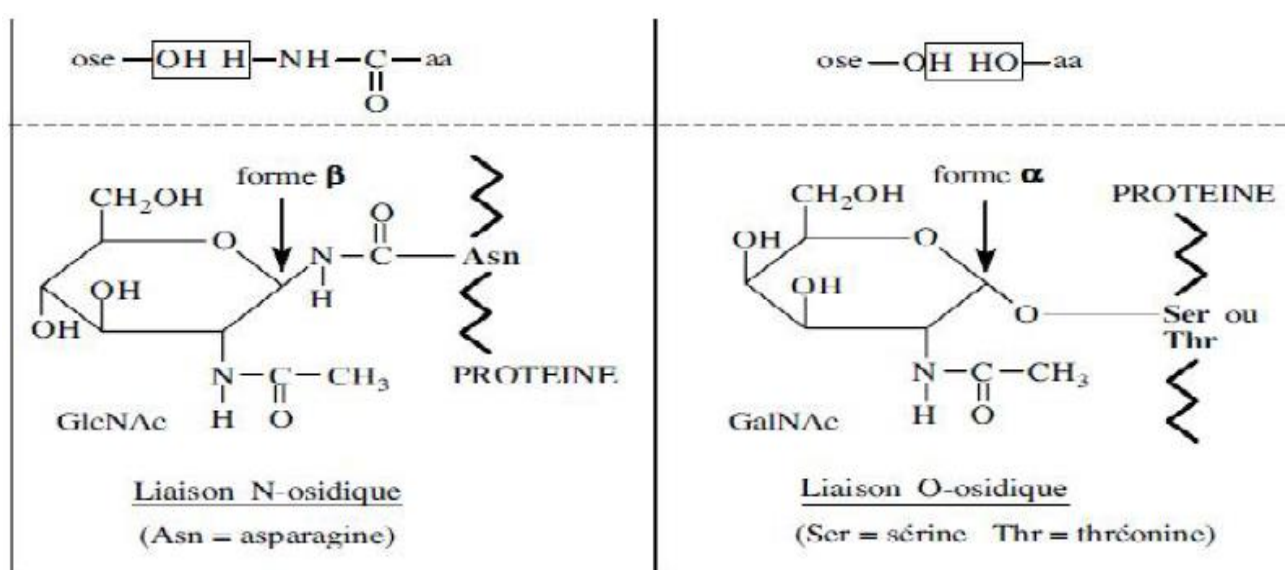


Figure 18. Structures des glycoprotéines [5].

V. Propriétés physico-chimiques des oses

V.1. Propriétés physiques des oses

- Les glucides sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH.
- Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirops.
- La cristallisation est facilitée par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.
- Les oses ne présentent pas d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet mais ils absorbent dans l'infra rouge.
- Leur structure est thermodégradable (caramélisation).

V.2. Propriétés chimiques des oses

Leurs propriétés chimiques sont caractéristiques des groupements hydroxyyles alcooliques et des groupements carbonyles.

- En milieu acide concentré et à chaud les oses subissent une déshydratation avec cyclisation (Figure 19).

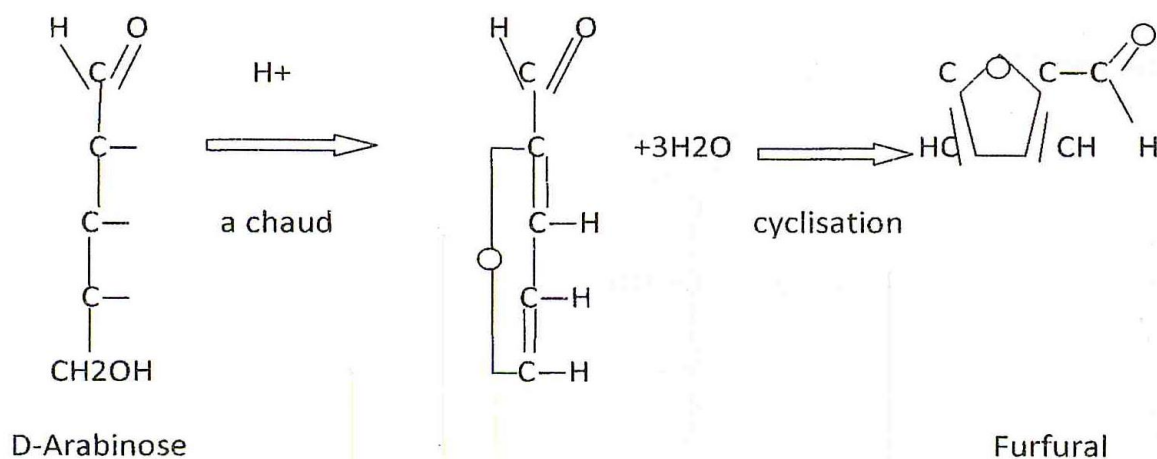


Figure 19. Cyclisation d'un ose en milieu acide concentré et à chaud [2].

- En milieu alcalin et à froid donne soit une interconversion ou une épimérisation en C2 (Figure 20).

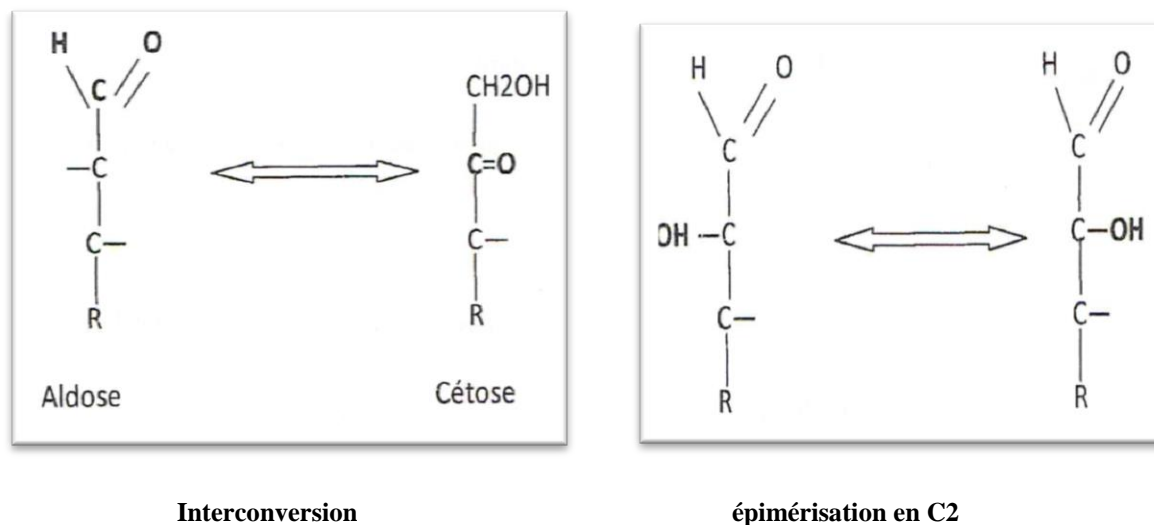


Figure 20. Interconversion ou une épimérisation en C2 des oses en milieu alcalin et à froid [2].

- En milieu alcalin et à chaud : une dégradation totale de l'ose.
- Réaction de réduction des oses : la réduction des fonctions aldéhyde et cétone donne des polyalcools (Figure 21).

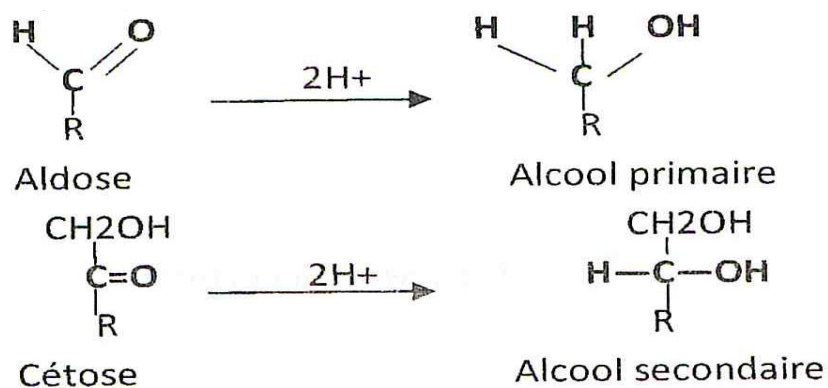


Figure 21. Réaction de réduction des oses [2].

- Réaction d'oxydation des oses par voie chimique et ou enzymatique : oxydation de la fonction aldéhyde des aldoses et à degré moindre les cétones en un groupement carboxylique (Figure 22).

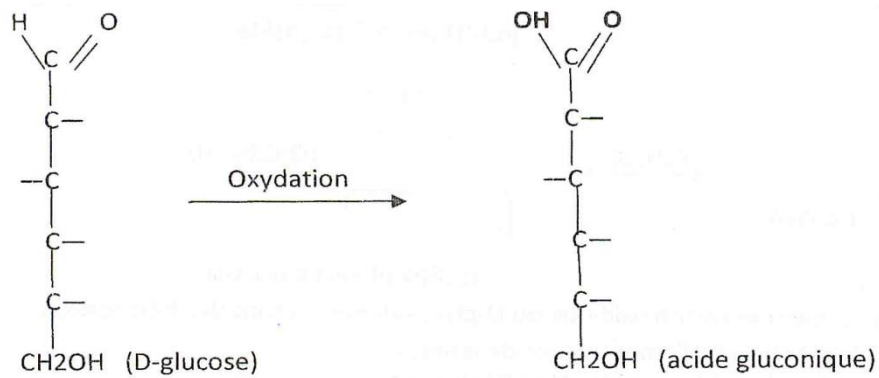


Figure 22. Réaction d'oxydation des oses [3].

- Réaction d'addition ou de substitution: addition des alcools et de phénols, et formation de nucléosides (Figure 23).

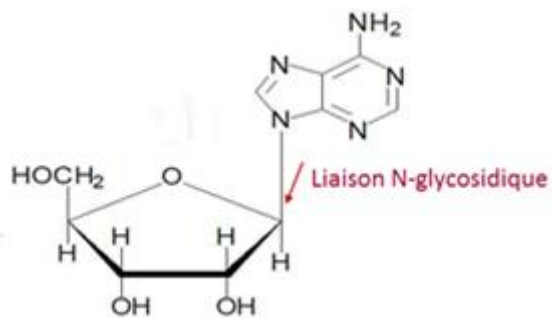


Figure 23. Structure d'un nucléoside ; l'adénosine.