

Glucides et glycoconjugués

I. INTRODUCTION

On regroupe sous le nom de glucides certaines substances naturelles qui, au moins pour celles qui sont hydrosolubles, ont une saveur douce ou sucrée.

On les appelle aussi hydrates de carbone (en anglais, *carbohydrates*) en raison de leur formule élémentaire $C_n(H_2O)_n$, sucres ou encore saccharides.

On distingue les glucides, avec les oses simples (monosaccharides) tels que le glucose ou le galactose, les oligosides (oligosaccharides) tels que le maltose ou le cellobiose, les polyosides (polysaccharides) tels que l'amidon, le glycogène ou la cellulose, et les glycoconjugués avec les protéoglycanes, les glycoprotéines et les glycolipides.

Les glucides sont les biomolécules les plus abondantes de la planète. Ils jouent au sein des êtres vivants nombre de rôles très divers, tant structuraux que métaboliques.

Les glycoconjugués participent essentiellement aux processus de reconnaissance et de communication intercellulaire.

Définition:

Molécules organiques caractérisées par la présence de chaînons carbonés porteurs de groupements hydroxyles et de fonctions aldéhydiques ou cétoniques, et parfois acides ou aminés

Importance biologique

Les glucides sont des composés naturels largement répandus chez tous les êtres vivants :

1-Principale source énergétique chez l'homme et la plupart des animaux ;

- Immédiate sous forme de glucose
- Ou de réserve énergétique sous forme de polymères (glycogène, amidon).

2-Constituants de molécules fondamentales :

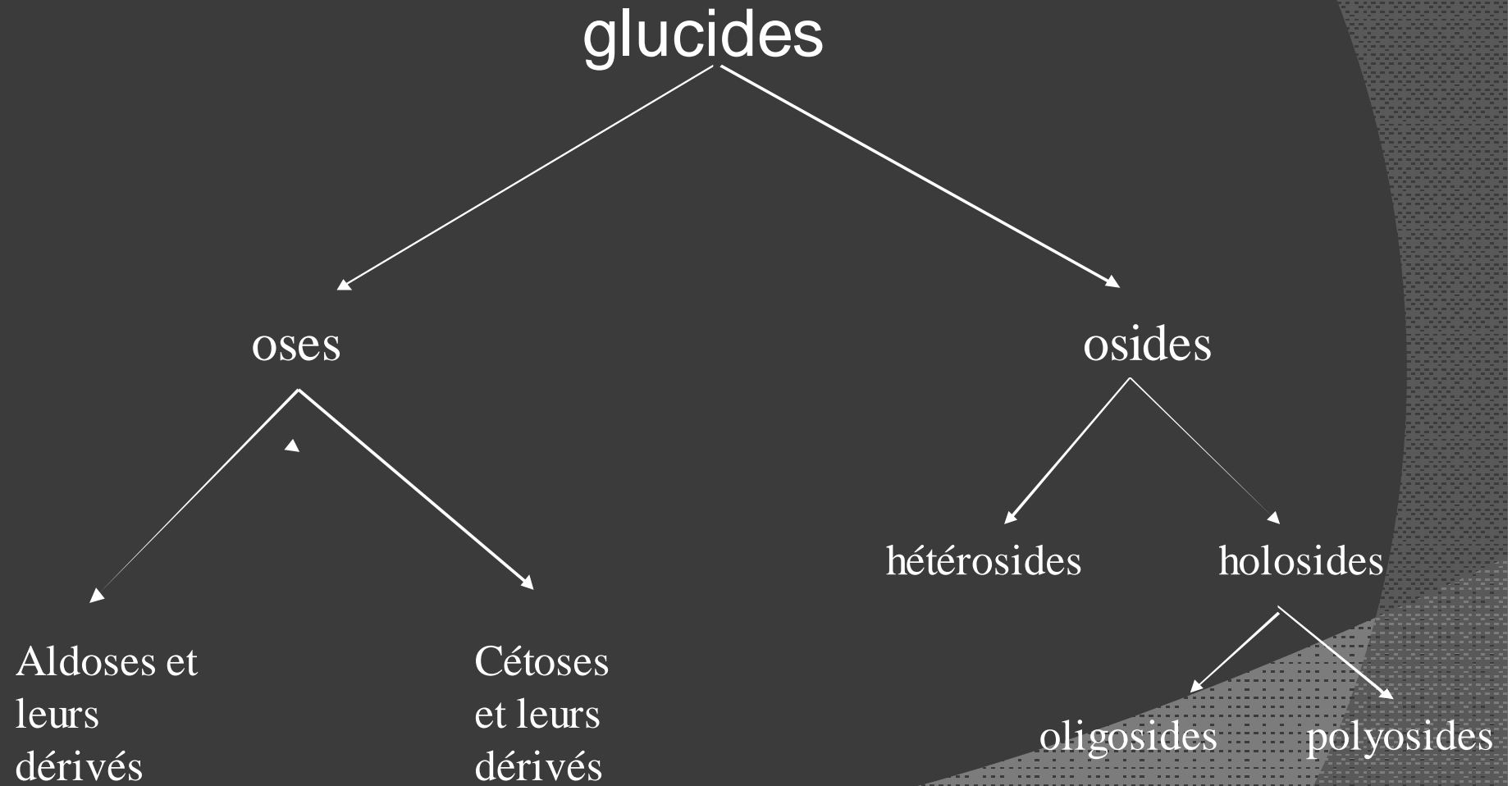
- Acides nucléiques
- Vitamines

3-Ils interviennent comme élément de structure :

- Elément de soutien (cellulose) chez les végétaux.
- Représentent une partie importante de la membrane externe des bactéries, ou ils sont conjugués à des lipides ; ce sont les lipopolysaccharides.

4-Impliqués dans les signaux de reconnaissance inter cellulaire, et dans la réception des déterminants antigéniques.

CLASSIFICATION DES GLUCIDES



1-Oses :

Ce sont des molécules non hydrolysables, de formule brute $C_n(H_2O)_n$, et porte la plupart du temps de 3 à 7 atomes de carbones.

On les caractérise selon deux critères :

- Nombre d'atome de carbone :

- 3 atomes de carbone → Triose

- 6 atomes de carbone → Hexose

- La nature du carbonyle :

- Aldéhyde → Aldose

- Cétone → Cétose

La combinaison des deux critères caractérise l'ose ;

Exemples :

6C + 1 fonction aldéhyde = Aldohehexose

4C + 1 fonction cétone = cetotétrose

2-Osides :

Ce sont des sucres hydrolysables, résultant de l'association de plusieurs molécules d'oses ; identiques ou différentes,

Avec éventuellement des substances non glucidiques.

On distingue les holosides et les hétérosides :

- **Les holosides :**

Résultent exclusivement de la combinaison de plusieurs molécules d'oses par des liaisons glycosidiques.

Ils comprennent :

- Les oligosides : 2 à 10 molécules d'oses
- Les polyosides : plus de 10 molécules d'oses

Les hétérosides :

Des chaînes glucidiques peuvent être fixées par voie chimique ou enzymatique sur des lipides ou des protéines ; ces dérivés sont regroupés sous le terme de glycoconjugués, et la partie non glucidique est nommée aglycone.

L'aglycone peut être de nature protéique, lipidique, ou une base azoté (acide nucléique).

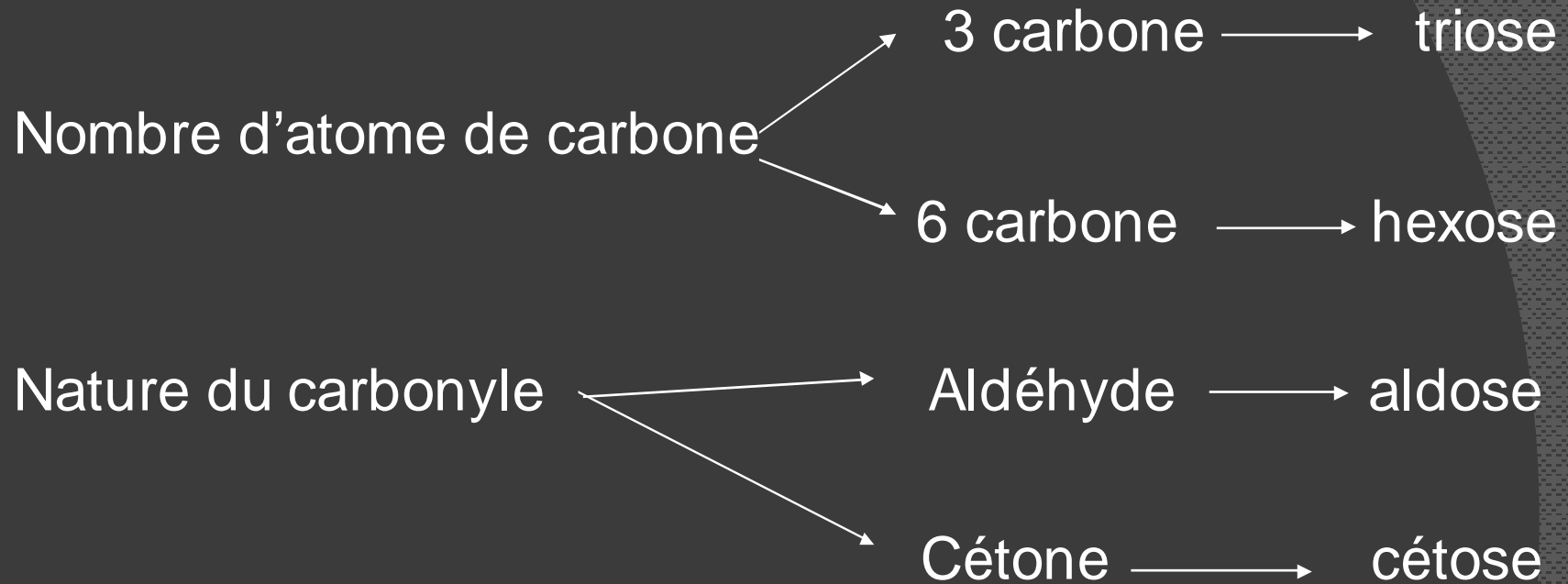
II. STRUCTURE DES OSES

1) STRUCTURE LINÉAIRE

L'analyse élémentaire donne pour formule des oses $C_n(H_2O)_n$, avec n compris entre 3 et 7, d'où leur nom d'hydrates de carbone. Selon le nombre d'atomes de carbone, on distingue les trioses, où $n = 3$, les tétroses, où $n = 4$, les pentoses, où $n = 5$ et les hexoses, où $n = 6$.

L'analyse fonctionnelle met en évidence la présence dans la molécule d'un groupe carbonyle aldéhydique qui caractérise les aldoses (des aldotrioses aux aldohexoses) ou d'un groupe carbonyle cétonique subterminal qui définit les cétooses (des cétotrioses aux cétohexoses) ; de plus, elle montre la présence de $(n-1)$ groupes hydroxyle fixés sur une chaîne carbonée linéaire.

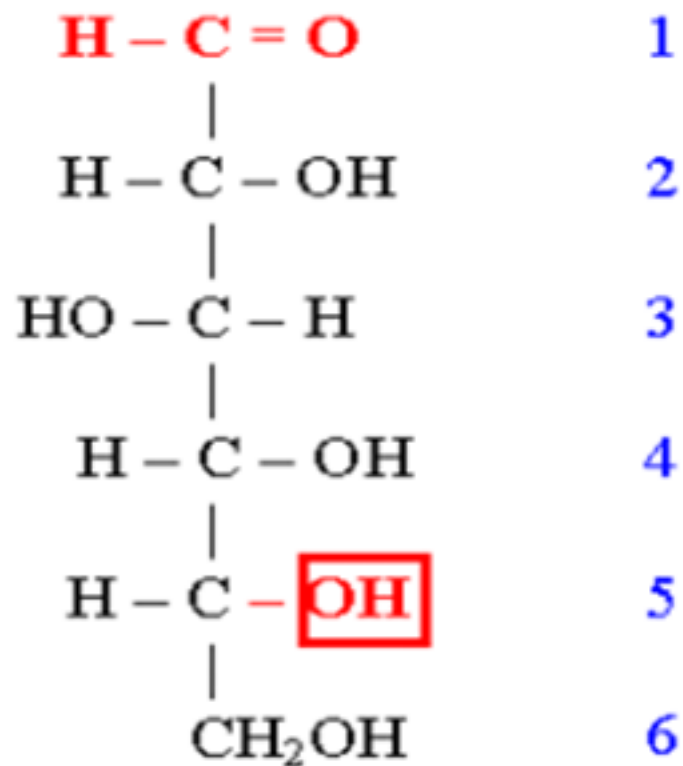
Critères de caractérisation des oses:



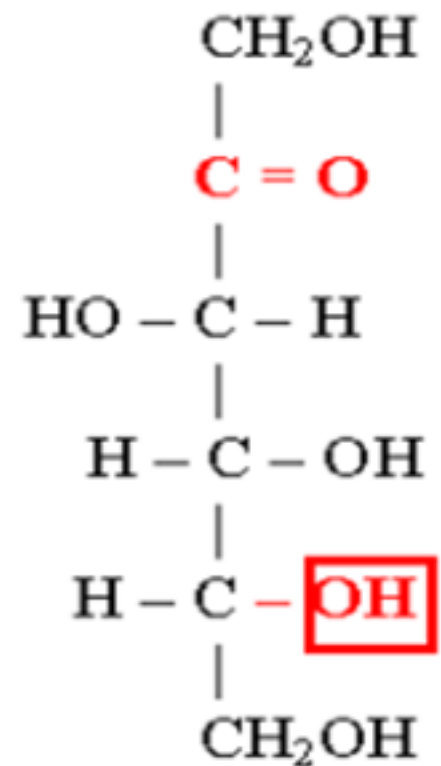
	3 C = Triose*	4 C = Tétrose*	5 C = Pentose*	6 C = Hexose*
Aldose	Aldotriose	Aldotétrose	Aldopentose	Aldohexose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrose	Cétopentose	Cétohexose

Par convention, les atomes de carbone des aldoses et des cétooses sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne carbonée de telle façon que le carbone du groupe carbonyle soit affecté du plus petit numéro possible :
1 pour les aldoses, 2 pour les cétooses.

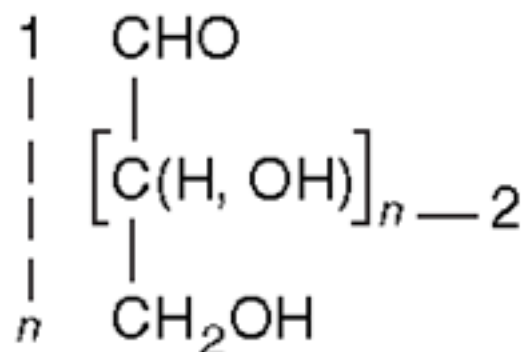
D Aldohexose



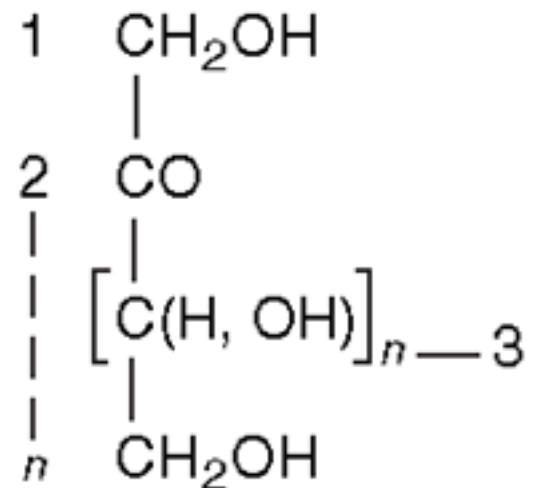
D Cétohexose



(A)



Aldoses

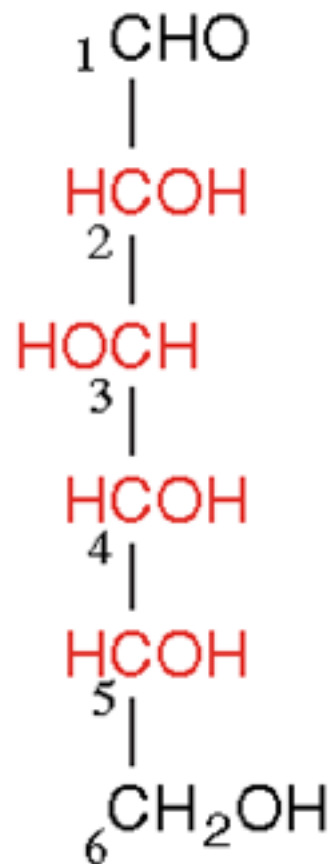


Cétoses

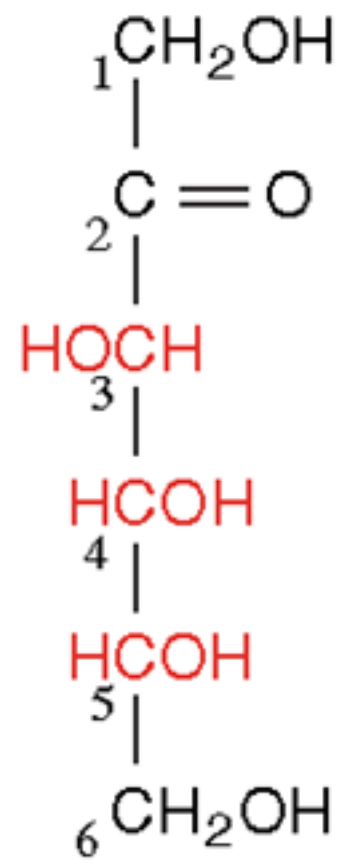
Formule linéaire

De nombreuses conformations étant, *a priori*, possibles, on représente les oses selon une convention dite projection de Fischer, universellement adoptée ; on dispose tous les atomes de carbone sur une ligne verticale, et les groupes hydroxyles secondaires de part et d'autre de ce plan.

Les travaux d'Emil Fischer ont permis de connaître les dispositions relatives des groupes hydroxyles des oses, et en particulier de deux parmi les plus importants, le glucose, un aldohexose, et le fructose, un cétohexose



Glucose



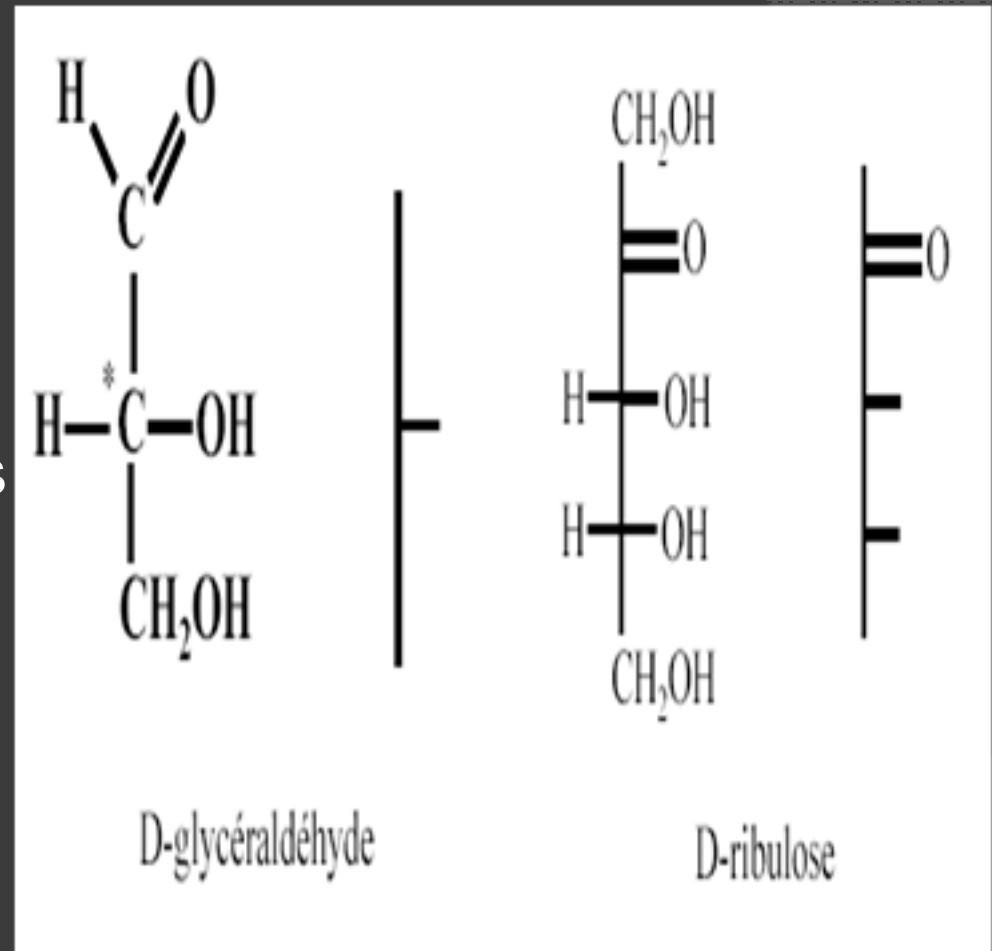
Fructose

Projection de Fischer

REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES OSES SIMPLE :

- La chaîne carbonée est représentée par un trait vertical.
- Seuls les groupements hydroxyles présents sur des carbones asymétriques sont représentés par des traits horizontaux.

Dans le cas d'un cétose on fera également apparaître la fonction cétone.



Notion du pouvoir rotatoire et activité optique:

La polarimétrie est une technique expérimentale basée sur la mesure de la déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée ,traversant une solution composée d'une ou de plusieurs molécules chirales .

Une molécule chirale est une molécule possédant au moins un carbone asymétrique ,c'est-à-dire, porteur de quatre radicaux différents. Cette molécule n'accepte aucun plan de symétrie

Une molécule chirale est une molécule optiquement active c'est-à-dire capable de détourner le plan de la lumière polarisée

La mesure de l'angle de déviation de la lumière polarisée est donc une caractéristique de la substance chirale (pouvoir rotatoire).

Le faisceau de lumière polarisée sera dévié :

À droite si le composé est dextrogyre d (+): $\alpha > 0$

À gauche si le composé est lévogyre l (-): $\alpha < 0$

Le pouvoir rotatoire spécifique « α » est mesuré à l'aide d'un appareil appelé « polarimètre ».

Selon la loi de BIOT : $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{20^{\circ}} \times L \times C$

$[\alpha]^{20^{\circ}}$: angle de rotation;

L: la longueur du tube du polarimètre ,exprimée en décimètre;

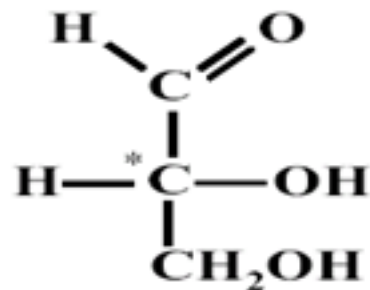
C: la concentration en g/100 ml de la solution.

Exemple:

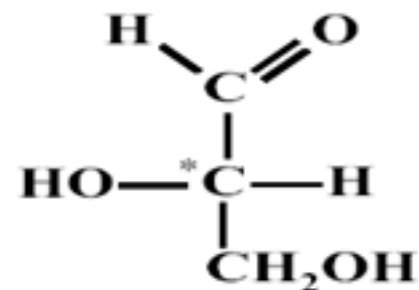
Le D-glycéraldéhyde $\alpha = +14^\circ$

Le L-glycéraldéhyde $\alpha = -14^\circ$

Ces deux composés ont des propriétés physiques et chimiques identiques à l'exception de leur action sur la lumière polarisée.



D-glycéraldéhyde



L-glycéraldéhyde

Le composé D est dextrogyre, le composé L est lévogyre.

Lorsque des quantités égales d'isomères d et l sont présentes, le mélange résultant n'a pas d'activité optique; car l'activité d'un isomère annule celle de l'autre. le mélange est dit Racémique, c'est-à-dire que les deux composés ,qui à des concentrations identiques, devient la lumière polarisée d'une même valeur angulaire « α » ,mais en sens opposés

Cette loi est donc additive, c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire d'un mélange est la somme des pouvoirs rotatoires des composés qui constituent ce mélange.

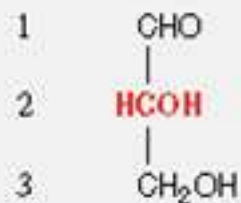
FILIATION DES OSES

Des procédés spécifiques aux sucres permettent de rallonger ou de raccourcir la chaîne carbonée.

Il s'agit de la dégradation de WOHL-ZEMPLEN ,qui réduit le nombre de carbone et de la synthèse cyanhydrique de KILIANI – FISCHER ,qui l'augmente.

On passe du D-glycéraldéhyde ou de la dihydroxyacétone aux tétroses puis aux pentoses et enfin aux hexoses en additionnant, à chaque étape, juste en dessous de l'atome de carbone du groupe carbonyle, un atome de carbone tétraédrique (ombré en rouge) porteur d'un groupe hydroxyle et d'un atome d'hydrogène.

Ce carbone est donc un nouveau centre de chiralité, avec deux orientations relatives possibles des substituants, ce qui crée un nouveau couple de stéréoisomères.



D-Glycéraldéhyde



D-Érythrose



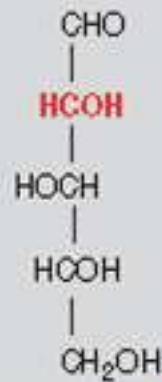
D-Thréose



D-Ribose



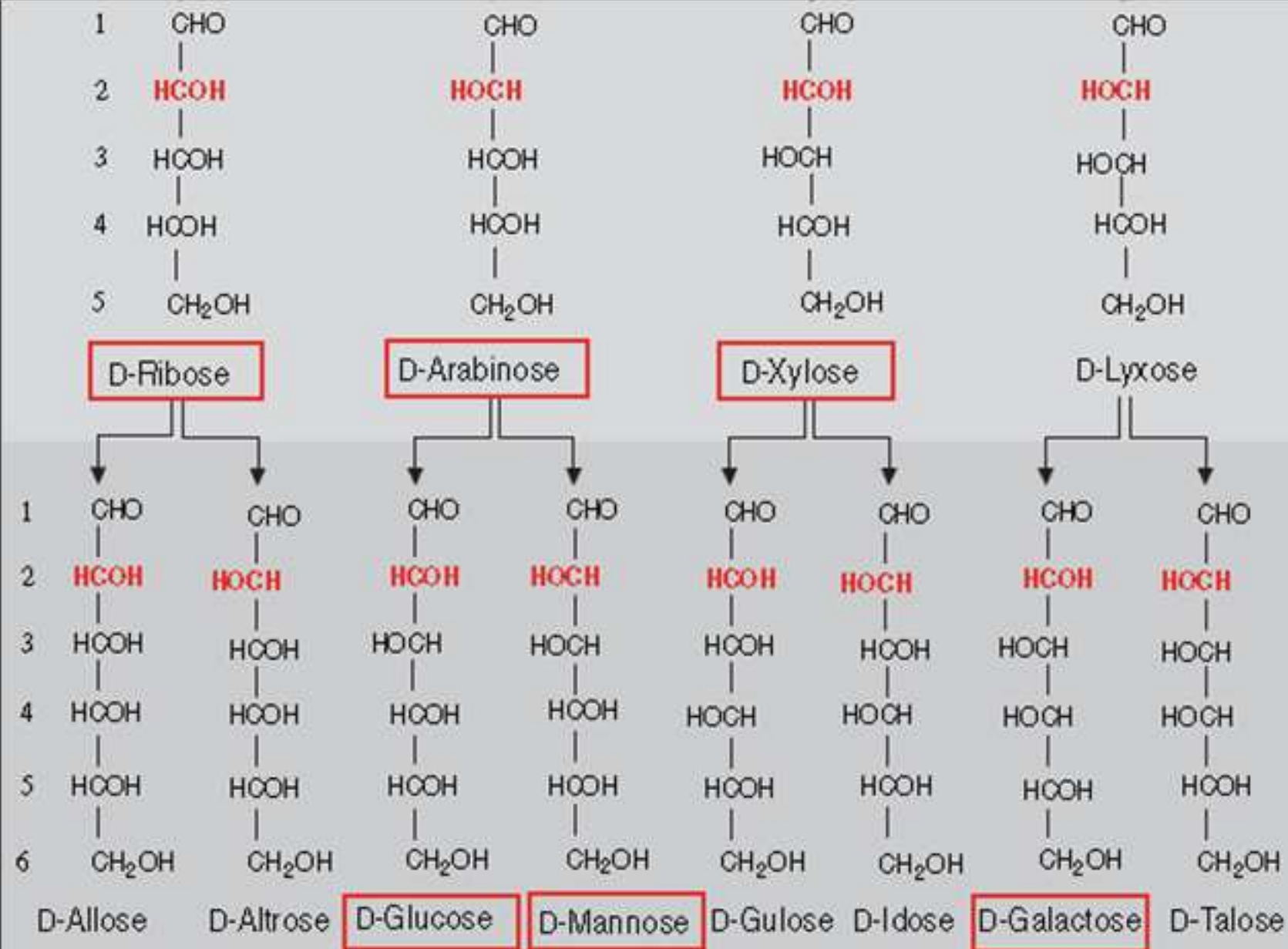
D-Arabinose



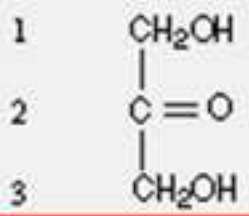
D-Xylose



D-Lyxose

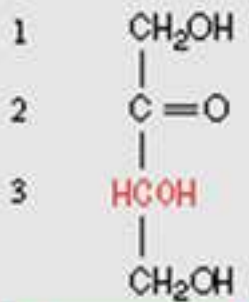


A D-Aldoses



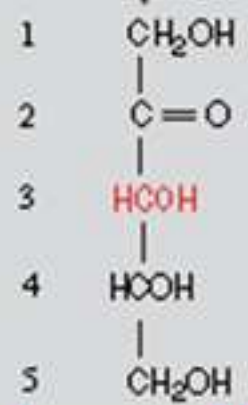
Dihydroxyacétone

Trioses



D-Érythrose

Tétraoses

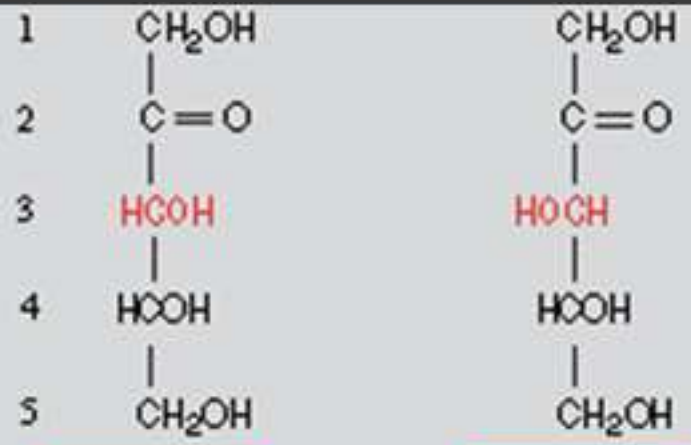


D-Ribulose



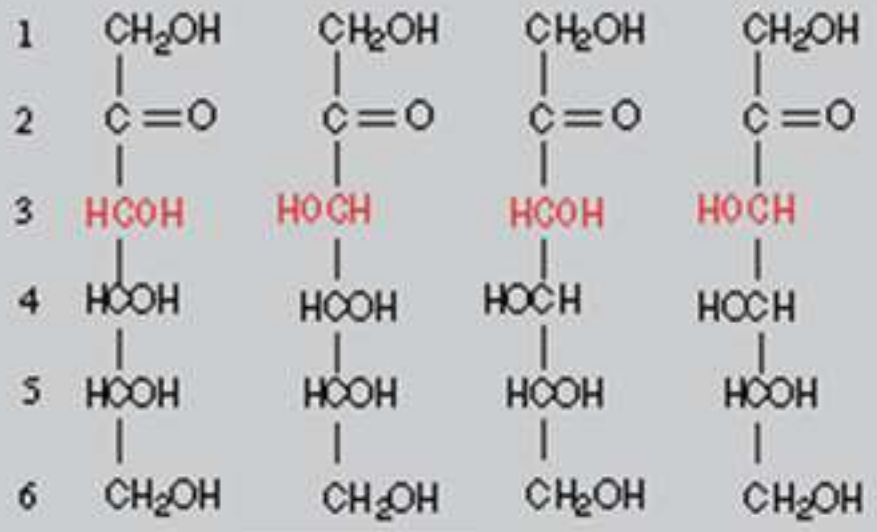
D-Xylulose

Pentoses



D-Ribulose

D-Xylulose



D-Psicose D-Fructose D-Sorbose D-Tagatose

Pentoses

Hexoses

B D-Cétooses

Dans la projection de FISCHER, tous les oses dont l'hydroxyle porté par l'avant dernier carbone (C_{n-1}) est à droite sont de la série D , de même pour la série L dont l'hydroxyle porté par l'avant dernier carbone est à gauche.

NB: l'appartenance à la série D ou L est totalement différente du pouvoir rotatoire d ou l ,ce dernier est une donnée expérimentale.

Différents types d'isomère

Les isomères sont des molécules qui ont la même formule brute et diffèrent par leur formule développée on distingue :

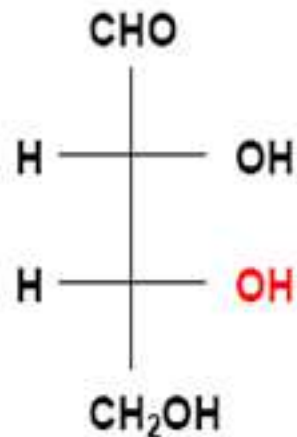
Les isomères de fonction: ex glucose et fructose ($C_6H_{12}O_6$)

Les stéréo-isomères ont la même formule structurale de base et qui sont différents par l'orientation de leurs groupements .

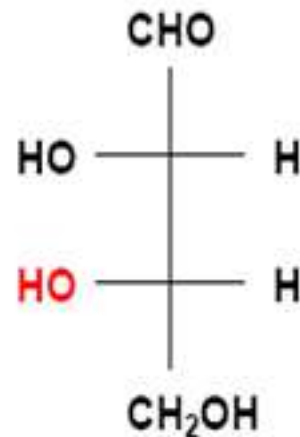
Les énantiomères sont des stéréo-isomère image l'une de l'autre dans un miroir

Les diastéréo-isomères sont les stéréo-isomères qui ne sont pas énantiomères.

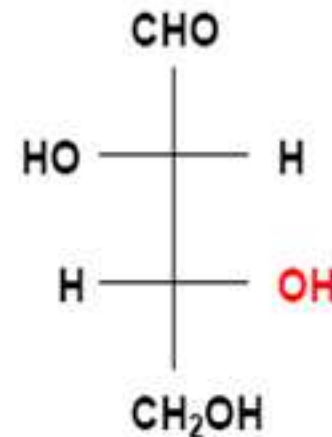
D - Erythrose



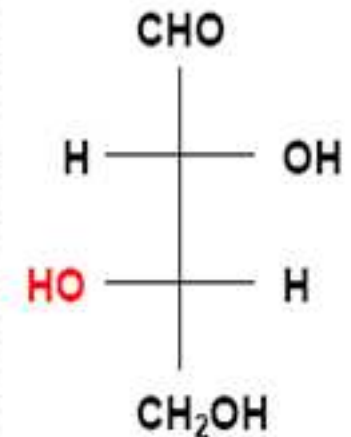
L - Erythrose



D - Thréose



L - Thréose



En rouge, les groupements hydroxyles qui déterminent la série D ou L des tétroses (ce sont les OH des C* les plus éloignés de la fonction carbonyle C=O)

Les formes D et L d'un sucre sont images l'une de l'autre dans un miroir

D-Erythrose et L-Erythrose sont énantiomères ainsi que D-Thréose et L-Thréoses.

D-Thréose et L-Thréose sont les formes diastéréoisomères du D-Erythrose et L-Erythrose et inversement.

Le nombre de stéréo-isomères est égale à 2^n ou n est le nombre de carbones asymétriques.

Exemple :

Le glucose(hexose) est un ose à 6 carbones a 4Carbones asymétriques.
Le nombre d'isomère est égale à 2^n ;

Il existe donc $2^4 = 16$ stéréo-isomères dont 8 de la série D et 8 de la série L.

Les sucres naturels et la plus part des monosaccharides synthétisés par les mammifères sont de configuration D .

Les enzymes responsables de leur métabolisme sont spécifiques de cette configuration; du fait qu'elles fonctionnent de manière tridimensionnelle , elles peuvent faire la différence entre un isomère D ou L et sont souvent spécifiques d'une configuration donnée.

LES EPIMÈRES

Les épimères sont des stéréo-isomères qui ne diffèrent entre eux que par la configuration spatiale d'un seul centre d'asymétrie moléculaire dans une molécule qui peut en contenir plusieurs.

Elle est réalisée par voie chimique ou enzymatique (épimérase).

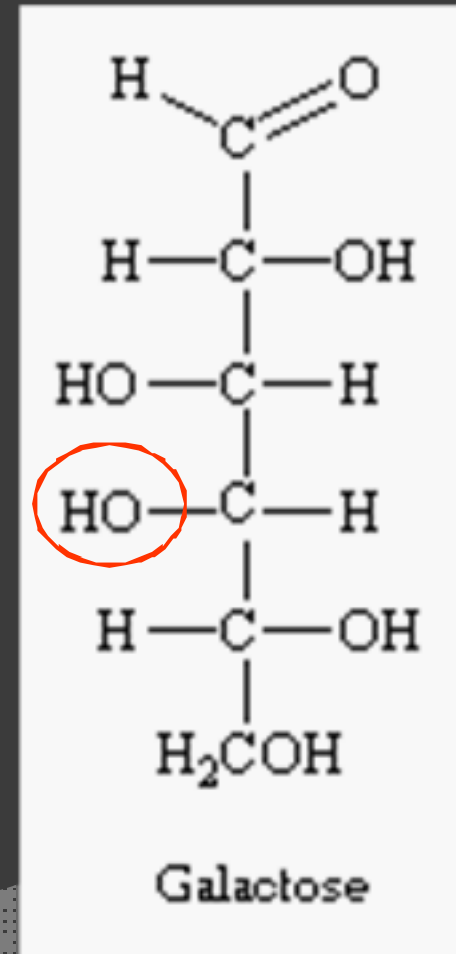
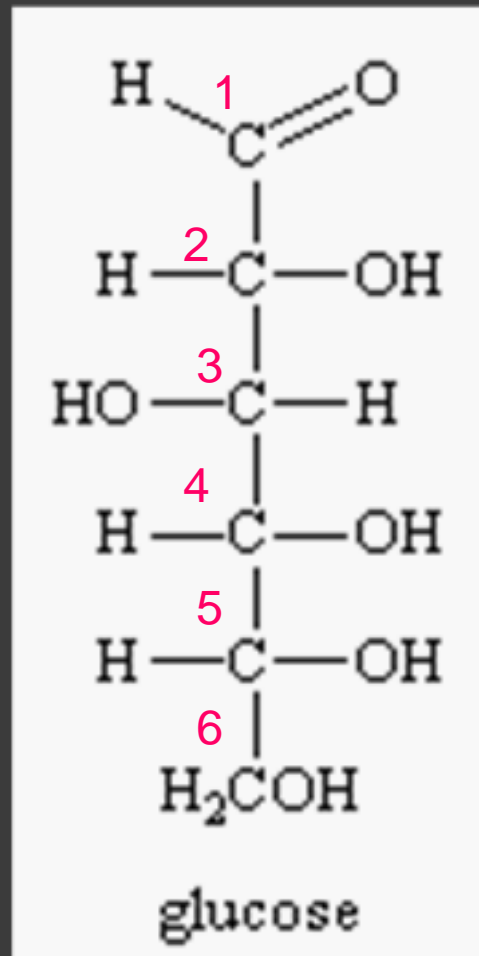
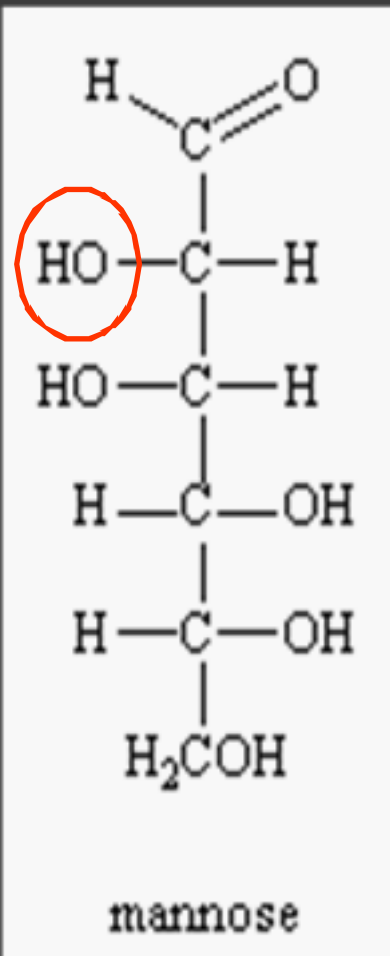
Exemple:

- Le Galactose est un épimère en C4 du Glucose;
- Le Mannose est un épimère en C2 du Glucose .

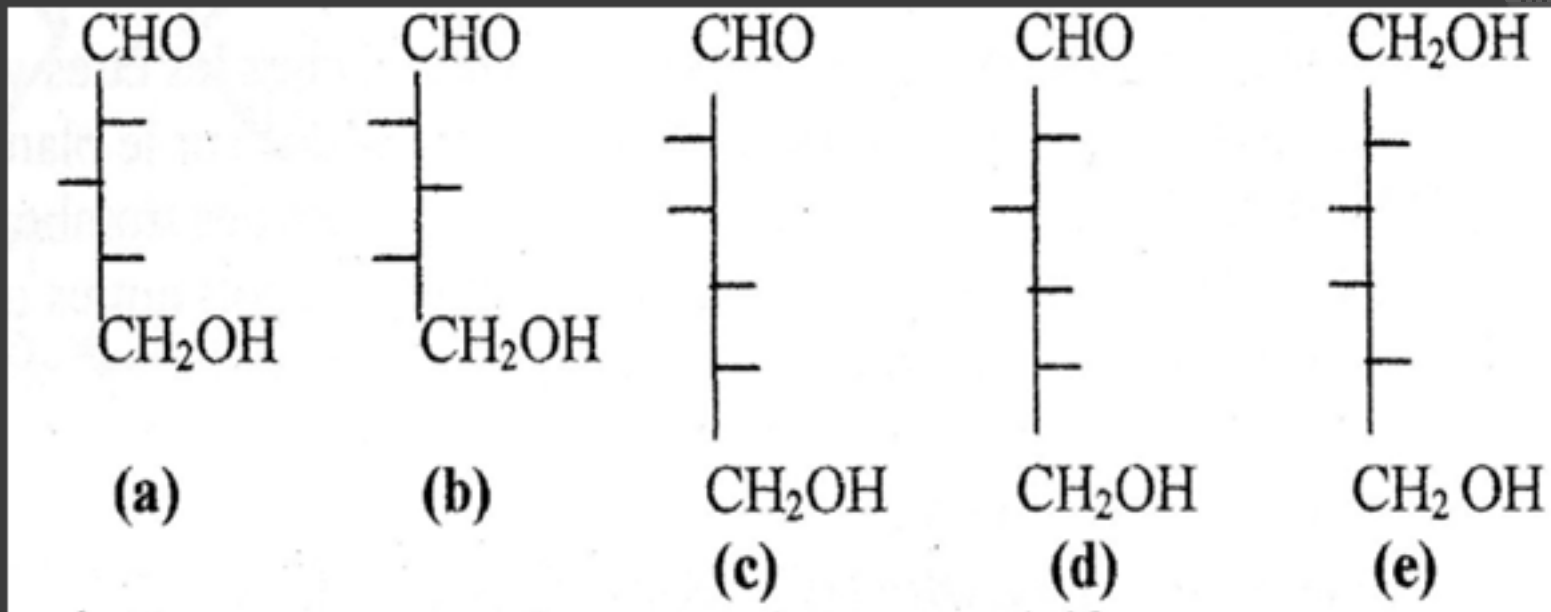
Importance des épimérases:

L'absence d'épimérase empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la galactosémie congénitale du nouveau-né.

EXEMPLE D'ÉPIMÉRISATION



Exercice



Tous ces composés sont optiquement actifs. ■

(a) et (b) sont énantiomères. +

(c), (d) et (e) sont stéréoisomères. ■

(b) et (c) sont diastéréoisomères. ■

(c) et (d) sont épimères. +