

## LE COURS LES HYDRATES DE CARBONE (LES GLUCIDES): LES MONO, DI - ET POLYSACCHARIDES (LES POLYHOLOSIDES)

On distingue les hydrates de carbone *simples* - les monosaccharides (les monoholosides) et *complexes* - les polysaccharides (les polyholosides).

Les monosaccharides (les monoses). Ce sont des liaisons hétéromultifonctionnelles contenant un groupe carbonyle et quelques groupes hydroxyles. Les monoholosides ont la formule moléculaire  $C_n(H_2O)_n$  qui a servi de base pour le nom de la classe donnée des liaisons (le carbone + l'eau). Selon la structure les monosaccharides se rapportent aux alcool-aldéhydes polyatomiques (aux aldoses) ou aux cétoles polyatomiques (aux cétoles). En fonction du nombre des atomes du carbone on divise les monosaccharides en trioses (trois atomes), tetroses (quatre atomes), pentoses (cinq atomes) et hexoses (six atomes). En fonction de la structure du groupe carbonyle, on désigne les monosaccharides: l'aldotétrose, cétohexose etc.

On divise les holosides complexes en disaccharides (réducteurs (la lactose, la maltose) et irréducteurs (la saccharose)) et les polysaccharides (homo - (l'amidon, le glycogène) et les hétéropolysaccharides (l'héparine)). Les disaccharides comprennent 2 monosaccharides, les polyholosides - les dizaines et les centaines des monosaccharides.

### 6.1 L'isométrie optique des monosaccharides.

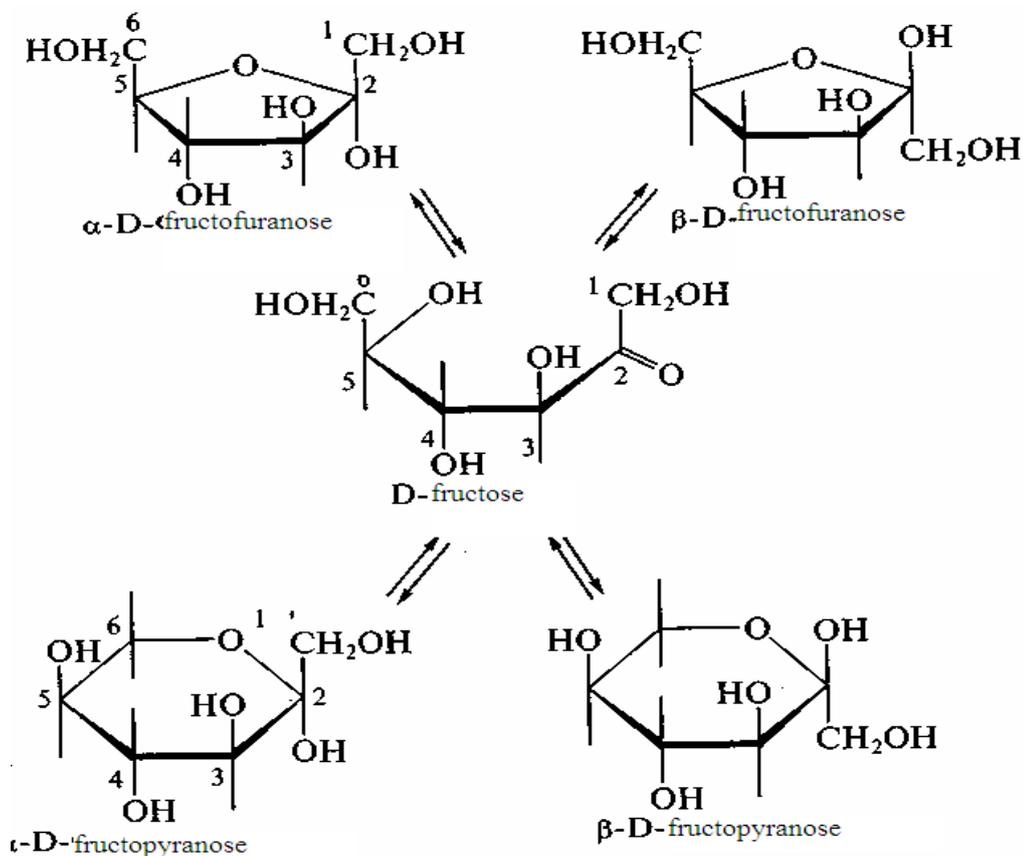
Les monosaccharides sont des liaisons optiquement actives, ils peuvent contenir de 1 à 4 atomes asymétriques du carbone.

Les isomères optiques se rapportant l'un à l'autre comme l'objet asymétrique à son image de miroir, s'appellent des énantiomères (des inverses optiques, des isomères énantiomorphes). Les énantiomères se distinguent par la configuration de tous les atomes asymétriques du carbone et forment la D-forme (voir l'annexe 2) et la L-forme - des séries stéréochimiques de monoholosides. Les isomères distinguant par la configuration seulement de la partie des atomes asymétriques du carbone et n'étant pas les inverses optiques, s'appellent les diastéréo-isomères. Une paire de diastéréo-isomères, se distinguant par la configuration d'un seul atome asymétrique du carbone, s'appelle l'épimère. D'habitude on ajoute au nom le numéro de l'atome du carbone épimère, les 2 - épimères s'appellent simplement les épimères. Par exemple, D-allose et D-altrose - sont des épimères, D-allose et le D-glucose - 3 - épimères, D-allose et D-gulose - 4 - épimères.

L'appartenance de la liaison stéréochimique est définie par la configuration de l'atome asymétrique du carbone avec le plus grand numéro. Si elle se trouve à droite on rapporte alors la liaison à une D-série, si à gauche - à une L-série. Il est établi que tous les monosaccharides naturels se rapportent à une D-série.

**6.2 Cyclo-oxo-tautomérie (allélotropie) des monosaccharides.** Dans l'état solide et dans la solution d'eau les monosaccharides existent principalement en forme des semi-acétals pentacycliques et hexacycliques. Les semi-acétals se forment selon la réaction entre le groupe aldéhydrique et hydroxyle à l'intérieur d'une molécule. Les cycles penta - s'appellent les furanoses, hexa - les pyranoses.

Ainsi, dans la solution s'établit l'équilibre tautomérique entre la forme ouverte (l'oxo-forme) et la forme cyclique du monoholoside, et, outre cela, la forme cyclique prédomine.

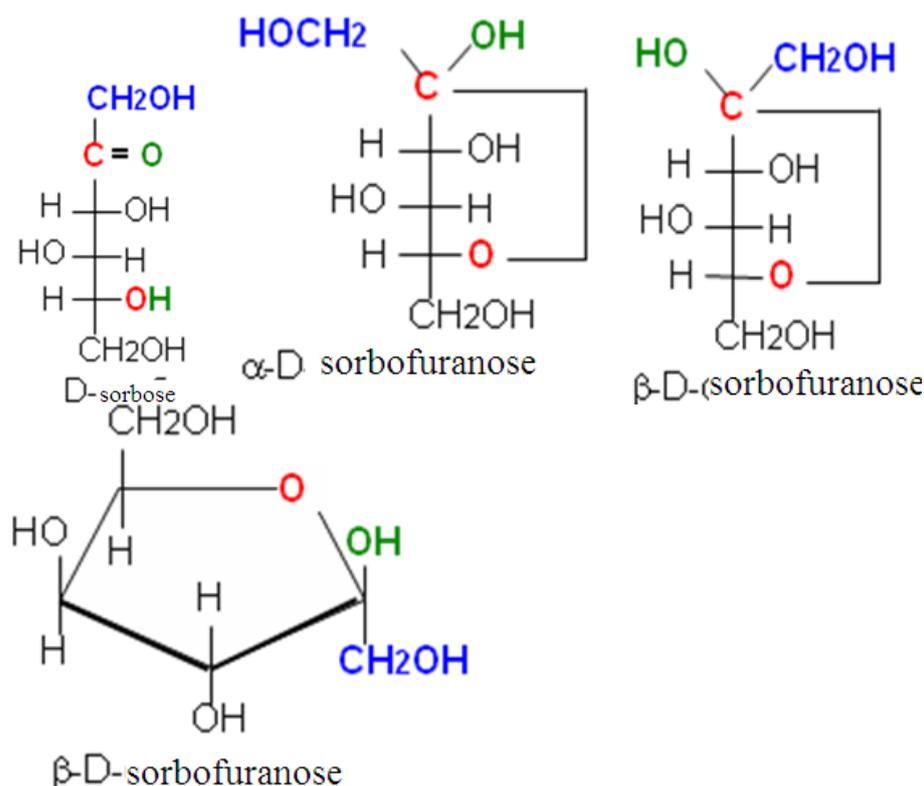


L'image 8 – le schéma de cyclo-oxo-tautomérie de D-fructose

Pour la représentation sur le plan de la structure spatiale de la liaison sous la forme ouverte, on utilise les formules à projection de Fischer, et pour la représentation sur le plan de la structure spatiale des composés cycliques, on applique les formules à projection de Kheouors.

On se guide de plus des règles suivantes: on représente le cycle plat; les résidus, se trouvant dans l'okso-forme à droite, sont représentés au-dessous du plan du cycle, et se trouvant à gauche – au-dessus du plan du cycle.

Dans la forme cyclique, en comparaison avec la forme ouverte, il y a un atom supplémentaire asymétrique du carbone : l'atome  $C_1$  dans les aldoses ou l'atome  $C_2$  dans les cétooses, appelé l'atome du carbone anomère, et le groupe supplémentaire -OH appelé l'hydroxyle semi-acétalique. Si la configuration de l'atome du carbone anomère coïncide avec la configuration de l'atome, définissant l'appartenance de la combinaison à une série stéréochimique, on l'appelle  $\alpha$ -anomère, si elle ne coïncide pas -  $\beta$ -anomère.



Ainsi,  $\alpha$ -anomères et  $\beta$ -anomères des monosaccharides peuvent être examinés comme les isomères de la position de l'hydroxyle semi-acétalique. Le passage des formes anomères  $\alpha \leftrightarrow \beta$  se réalise seulement dans l'oxo-forme ouverte.

L'équilibre dans la solution entre les formes pyranoses et furanoses s'établit analogiquement. L'équilibre entre toutes les formes est dynamique. Ainsi, si on dissout n'importe quel anomère de la glucose dans l'eau, il se transforme graduellement en un autre anomère, dès que le mélange en équilibre des anomères ne se forme pas, qui contient aussi une très petite quantité de la forme ouverte. Ce passage est accompagné par le changement de l'activité optique de la solution (la pente (l'angle de l'inclinaison) du plan de la polarisation de la lumière à polarisation plane). Un tel phénomène s'appelle **la mutorotation** des monosaccharides.

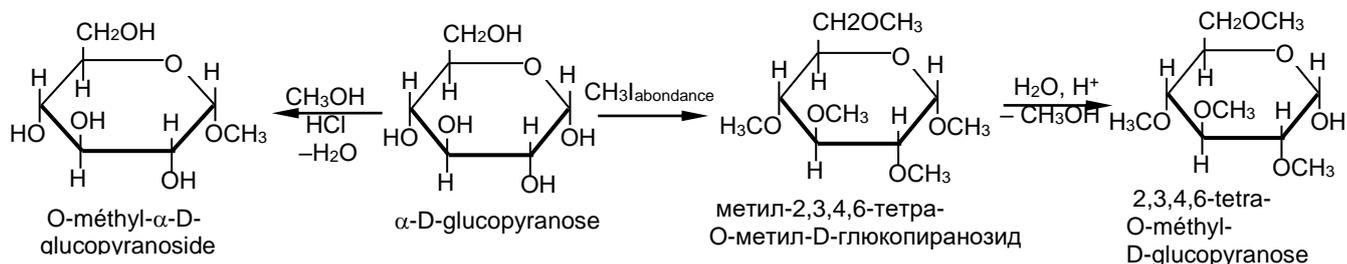
Dans l'état solide les monosaccharides se trouvent exceptionnellement en forme cyclique.

**6.3 Les propriétés chimiques des monosaccharides.** Les monosaccharides réunissent en eux-même les propriétés des alcools polyatomiques, des liaisons carboniques et des semi-acétals.

1. Pour les formes cycliques des monosaccharides les réactions avec la participation du groupe hydroxyle sont plus caractéristiques. Le groupe semi-acétalique hydroxyle est le plus chimiquement actif.

On reçoit les éthers simples à la réaction des groupes hydroxyles des monosaccharides avec les alkylehalogénures. Simultanément dans la réaction entrent le groupe semi-acétalique, et les groupes hydroxylyls d'alcools. Le groupe semi-acétalique  $-\text{OH}$  est le plus réactif, c'est pourquoi la formation de l'éther simple d'après ce groupe passe plus vite et peut passer et à la réaction des

monosaccharides avec les alcools inférieurs en présence du chlorure d'hydrogène. Les monoéthers qui se forment, s'appellent O-glucosides (les pyranosides et les furanosides).



Les molécules d'éthanol ou du méthyle d'iode dans la réaction donnée jouent le rôle des nucléophiles. Analogiquement les monosaccharides coopèrent avec les amines et leurs dérivées avec la formation des N-glucosides.

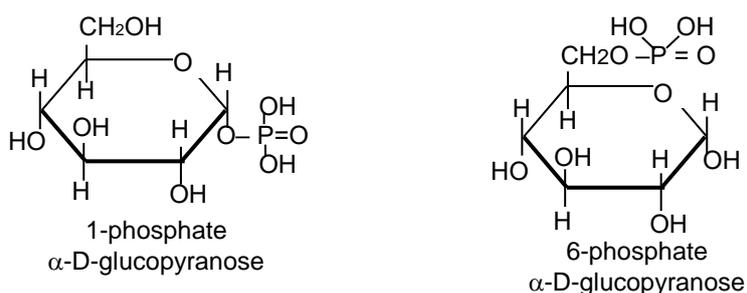
Les glucosides représentent les produits de la condensation des formes cycliques des monoholosides avec les alcools et les amines avec la formation du lien glucosique. Les glucosides subissent facilement à l'hydrolyse dans un milieu acide.

Du type des O-glucosides se forment di- et les polysaccharides, du type des N-glucosides – les nucléosides – les composants structuraux des acides nucléiques.

Les glucosides jouent un extraordinairement important rôle dans les processus biochimiques, en particulier dans les processus de la respiration et la photosynthèse. Le plus important de glucosides — adénosinotriphosphate (ATP), étant l'éther-sel de l'acide phosphorique et l'adénosine — nucléosine, étant le produit de la condensation de l'adénine avec la ribose. Les groupes phosphatés ATP jouent le rôle du dépôt original énergétique; pendant leur hydrolyse se détache l'énergie nécessaire aux cellules à la contraction musculaire.

À la coopération avec les acides et leurs anhydrides les monosaccharides forment les esters. Ainsi, à la coopération du glucose avec l'anhydride acétique se forme pentaacétylglucose.

Un exemple biologiquement important c'est la réaction de phosphorylation. Les phosphates — les éthers des monosaccharides et de l'acide phosphorique se trouvent dans tous les organismes animaux et des plantes. Ils se représentent des formes des monoholosides métaboliquement actives. Ainsi, 1-phosphate du D-glucose se forme à l'hydrolyse du glycogène; 6-phosphate du glucose — le produit du catabolisme du glucose dans l'organisme; les phosphates du D-ribose et 2-2-2-désoxyribose — les éléments structuraux des acides nucléiques.

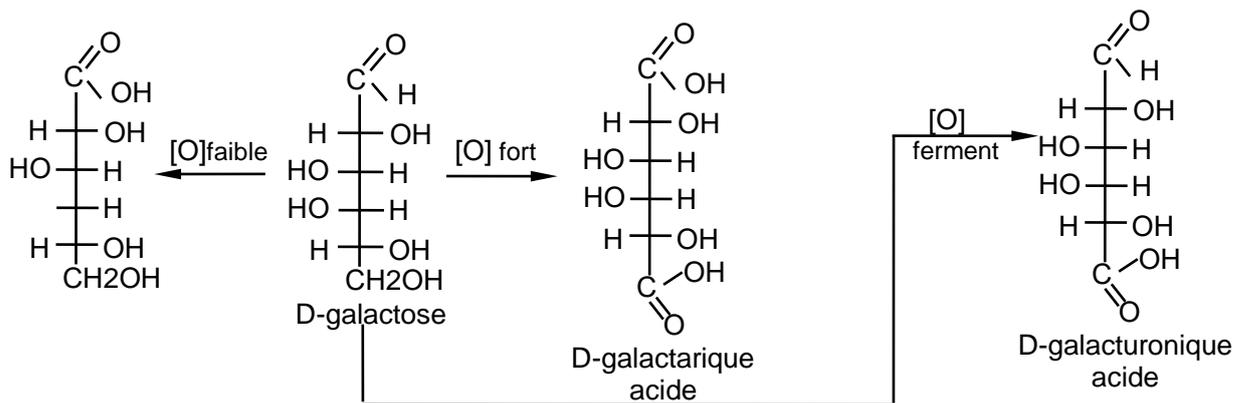


La réaction se passe au premier stade de la glycolyse (le procès de l'oxydation du glucose à pyruvate). Il est nécessaire de remarquer que tous les produits intermédiaires de la glycolyse représentent les éthers des monosaccharides et de l'acide phosphorique.

2. L'oxydation des monosaccharides dans un milieu acide et neutre amène à la formation des divers acides. L'oxydation peut subir seulement le groupe carbonique - l'oxydation «molle» avec la formation des acides – **iques** (p.ex. l'acide gluconique)

L'oxydation du groupe carbonique et du groupe primaire hydroxyle - l'oxydation «rigide», par exemple, par la solution  $\text{HNO}_3$  jusqu'` aux acides – **ariques** (p.ex. l'acide glucarique)

L'oxydation d'un seul primaire groupe hydroxyle dans les conditions molles (par exemple, à l'action des ferments) à la protection du groupe aldéhydique amène à la formation des acides – **oniques** (p.ex. l'acide glucuronique).



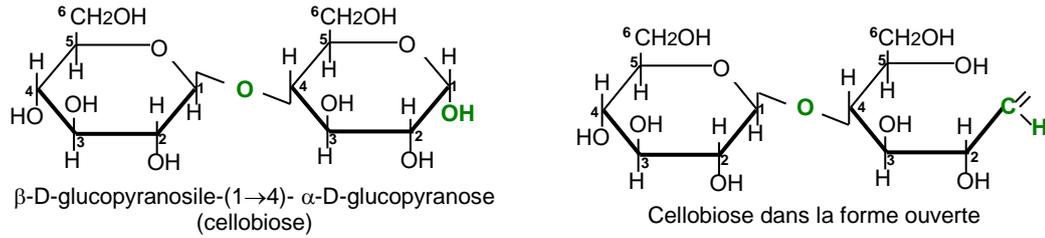
L'oxydation des cétooses est accompagnée par la rupture des liaisons C – C.

Les mono- et les disaccharides réducteurs réduisent les ions du cuivre (II) en cuproxyde (I), ainsi que les ions  $\text{Ag}^+$  en l'argent libre. On utilise ces réactions comme qualitatives à la présence des holosides réducteurs.

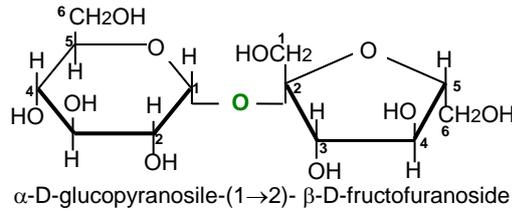
3. Les monosaccharides subissent à la désoxydation (la restitution, la réduction) chimique ou biologique. La réduction des monosaccharides amène à la transformation des groupes carboniques en groupes d'alcool; se forment de plus les alcools polyatomiques.

À la réduction des aldoses se forme un alcool, et à la réduction des cétooses on reçoit deux alcools polyatomiques stéréo-isomères, car le 2-ème atome du carbone non-asymétrique dans la cétoose (l'atome du céto groupe) après la restitution devient asymétrique et les deux orientations du groupe hydroxylé, lié à lui, sont possibles.





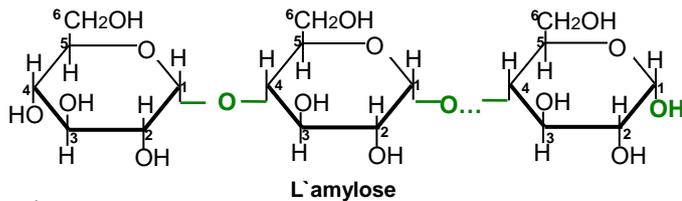
La saccharose - c'est le disaccharide non-réducteur, elle se trouve dans la canne à sucre, la betterave à sucre, différents légumes et fruits.



Les produits de la condensation de quelques (jusqu'à 12) les molécules des monosaccharides s'appellent **les oligosaccharides**; de plus grand nombre des monoholosides – **les polysaccharides (les polyholosides)**.

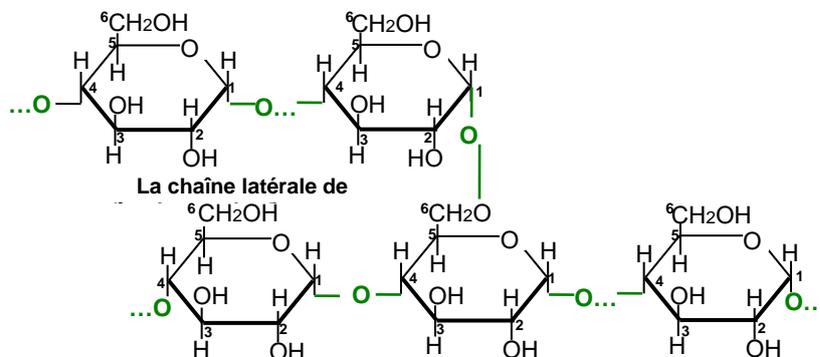
Si les macromolécules sont construites des restes d'un monoholoside, tels polyholosides s'appellent **des homopolysaccharides**. Parmi les homopolysaccharides les plus biologiquement importants sont poly-D-glucopyranoses : l'amidon (l'amylose et l'amylopectine), et la cellulose.

L'amylose est un polymère de la structure non ramifiée (le polymère linéaire) à la masse moléculaire près de 60000; au chauffage elle se dissout dans l'eau, en formant la solution lyophile colloïdale; elle interagit avec l'iode avec la formation du composé complexe de la couleur bleue.



À l'hydrolyse enzymatique par le  $\beta$ -amylase, qui se détache par le pancréas et se trouve dans la salive, l'amylose se désagrège en glucose et la maltose; l'hydrolyse commence par le terminal non-réducteur de l'amylose et se réalise par l'élimination successive des molécules de la maltose.

L'amylopectine a la structure ramifiée et comprend à côté des  $\alpha(1\rightarrow4)$  - liaisons les  $\alpha(1\rightarrow6)$ -liaisons osidiques. À l'aide de ces-derniers se forment les ramifications dans la structure:



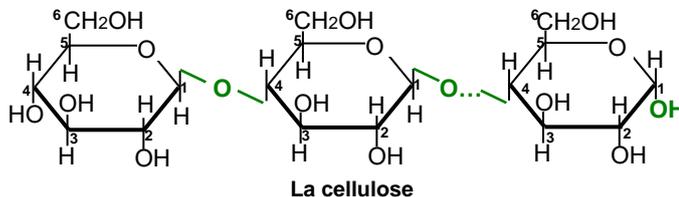
À la dissolution dans l'eau l'amylopectine gonfle, en formant le système fixe dispersé - le gel. Avec l'iode l'amylopectine forme la liaison de la couleur rouge violet.

Le mélange de l'amylose (20-25 %) et de l'amylopectine (75-80 %) représente le polyholoside de l'origine naturelle - l'amidon. Au chaud avec les acides l'amidon s'hydrolyse selon la place des liaisons glycoside-glycosidiques, en donnant successivement les dextrines, la maltose et le glucose.

Le glycogène («l'amidon animal») selon la structure et les propriétés est ressemble à l'amylopectine, mais il a la chaîne encore plus ramifiée polymérique et il est le polyholoside de réserve des animaux, stocké dans le foie et le tissu musculaire. La macromolécule du glycogène à cause d'un grand montant ne passe pas par la membrane et elle reste à l'intérieur de la cellule, jusqu'aux besoins énergétiques. Dans les intervalles entre les repas le glycogène se désagrège peu à peu jusqu'au glucose, qui entre au sang et puis est utilisé par les cellules de l'organisme. Chez une personne adulte les stocks du glycogène atteignent 0,5 kg.

L'un des polyholosides les plus importants est la cellulose. Elle forme un principal composant des parois des cellules végétales. La cellulose représente le polymère comprenant entièrement les séquences de  $\beta$ -D-glucopyranose, qui sont liés par des liaisons osidiques  $\beta(1\rightarrow4)$ .

La cellulose - le polymère linéaire, dont les chaînes peuvent contenir plus de 10000 séquences:



**Les hétéropolysaccharides** (dont les macromolécules sont construites des restes de plus, qu'un monoholoside) sont répandus aussi assez largement dans la nature.

Le tissu conjonctif est distribué par tout l'organisme et conditionne la solidité et l'élasticité des organes, l'élasticité de leur combinaison, la résistance à la pénétration des infections. Les polysaccharides du tissu conjonctif sont liés aux protéines.

Les chondroïtine-sulfates sont étudiés le plus complètement (la peau, les cartilages, les tendons), l'acide hyaluronique (le corps vitré de l'oeil, le cordon ombilical, les cartilages, le liquide articulaire), l'héparine (le foie). Ces polysaccharides possèdent les traits communs dans la structure : leurs chaînes non ramifiées sont construites des restes des disaccharides, dans la composition desquels entrent les acides uroniques (D- acide glucuronique, D - acide galacturonique, L-acide iduronique) et N- acétylhexoamines (N -

acétylglucoseamine, N-acétylgalactoseamine). Certains contiennent les restes de l'acide sulfurique.