

# Cours n°4

## Les glucides

### I\_ Classification

Un glucide est un enchaînement linéaire ou ramifié de glucides ( aussi appelés des oses ).

On les classe en fonction de leur réaction à l'hydrolyse et aussi par leur taille :

- q Les oses ( ou sucres simples ), non hydrolysables, constituent des unités de 3 à 7 atomes de carbone ( de triose à heptose )
- q Les osides, hydrolysables :
  - | Les **holosides** à leur hydrolyse ne libère que des **oses**
  - | Les **hétérosides** à leur hydrolyse libère des oses plus des **composés aglycones**
  
  - | Les **oligosides** à leur nombre d'unités est **petit** ( de 2 à 10 )
  - | Les **polyosides** à leur nombre d'unités est **très grand** ( de 100 à 1000 )

Ex : le saccharose est un diholoside et la cellulose et l'amidon sont des polyosides

Dans les polyosides, on distingue :

- \_ Les **polyosides homogènes** ( = homopolyosides ) : polymère d'un même ose
- \_ Les **polyosides mixtes** ( = hétéropolyosides ) : polymère d'unités différentes

Des unités ou des chaînes glucidiques peuvent être fixées par voie enzymatique ou chimique sur des lipides ou des protéines.

è Ce sont des glycoconjugués

### II\_ Les oses : structure et isoméries

#### 1. Définition et isomères de constitution

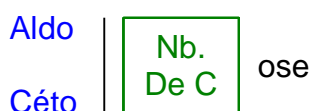
Les oses sont des **polyalcools aliphatiques** portant un **groupement carbonyle**.

- à Avec une fonction aldéhyde : ce sont des aldoses
- à Avec une fonction cétone en position 2 : ce sont des cétooses

Pour un même nombre de carbones, la formule brute des deux types est identiques et est  $C_nH_{2n}O_n$  et correspond à des isomères de constitution différant par leur groupement fonctionnel.

j Le nb. de C est : tri, tetr, pent, hex, hept

Nomenclature :



Ex : aldohexose = glucose et cétohexose = fructose

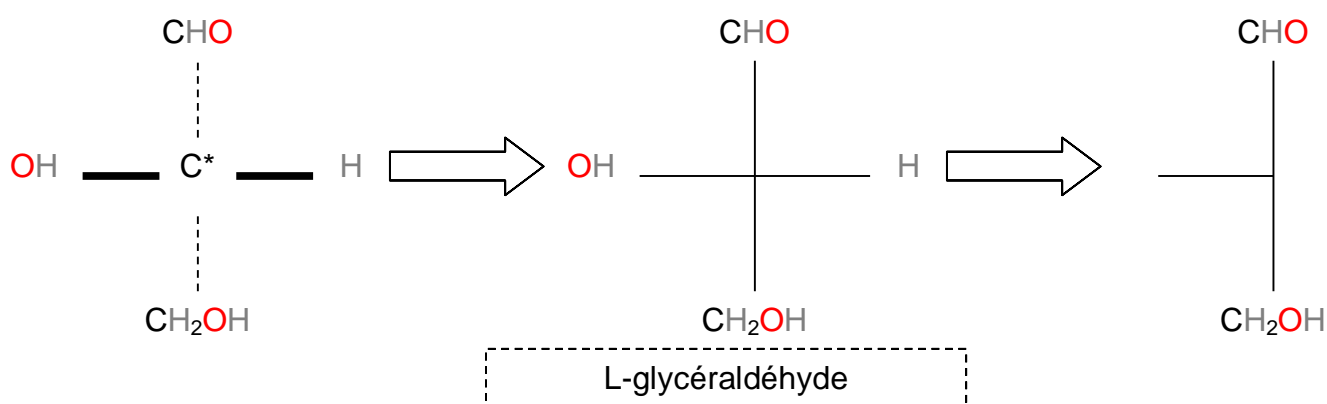
## 2. Centres de chiralité et isomères de configuration

À partir de trois carbones pour les aldoses et quatre carbones pour les cétooses, tous les oses présentent des propriétés optiques dues à l'existence de carbones asymétriques.

Projection de Fischer :

à Chaîne carbonée avec le groupement le plus oxydé vers le haut

à orientation semblable à celle du glycéraldéhyde



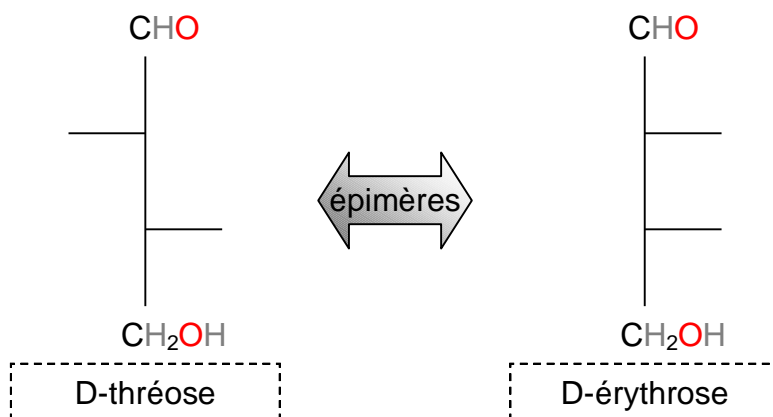
Nomenclature CIP ( Cahn-Ingold-Prelog ) :

à Regarder de manière à cacher le plus petit groupement ( souvent -H )

à Compter par ordre de priorité

## 3. La filiation des oses : des familles de stéréoisomères

Des épimères sont des diastéréoisomères qui n'ont qu'une seule différence au niveau des -OH.



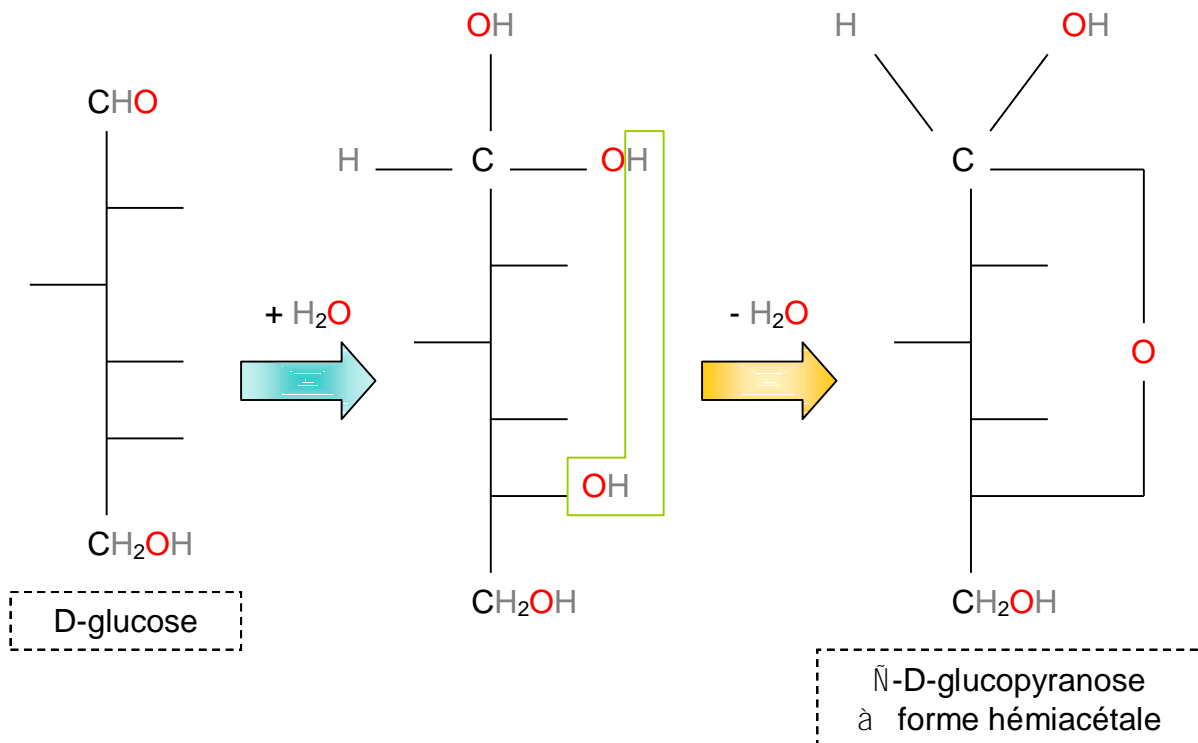
Ex : Le D-mannose et le D-galactose sont des épimères du D-glucose

## 4. La structure cyclique : origine d'isoméries supplémentaires

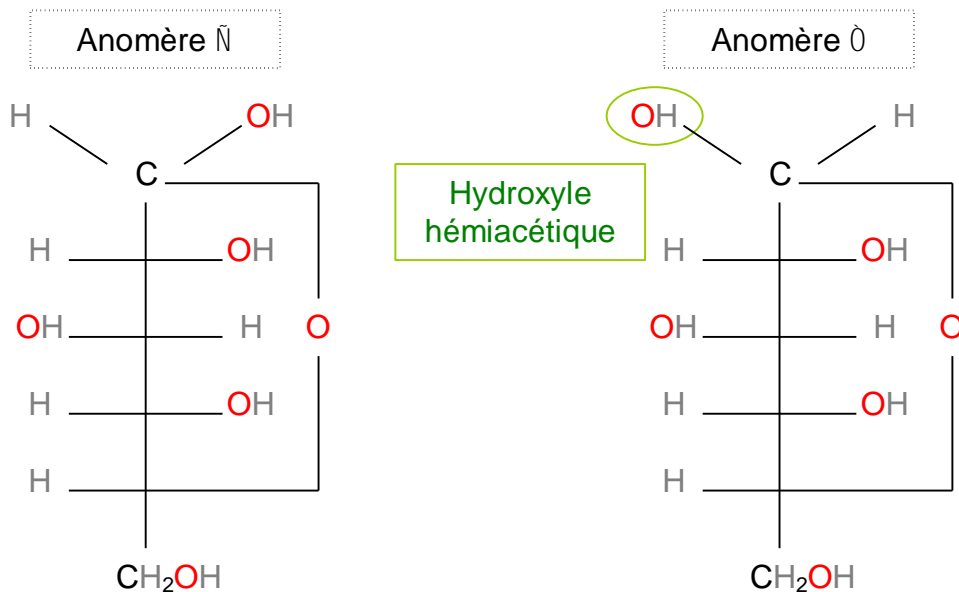
La cristallisation du D-glucose donne deux produits de pouvoirs rotatoires de  $+112^\circ$  et de  $+11^\circ$  ; on les appelle les formes  $\tilde{N}$  et  $\tilde{O}$ .

à Une fois en solution, le pouvoir rotatoire se stabilise à  $+52,5^\circ$ . C'est le phénomène de maturation.

è Une cyclisation interne fait apparaître un nouveau centre chiral au niveau du carbone portant la fonction carbonyle.

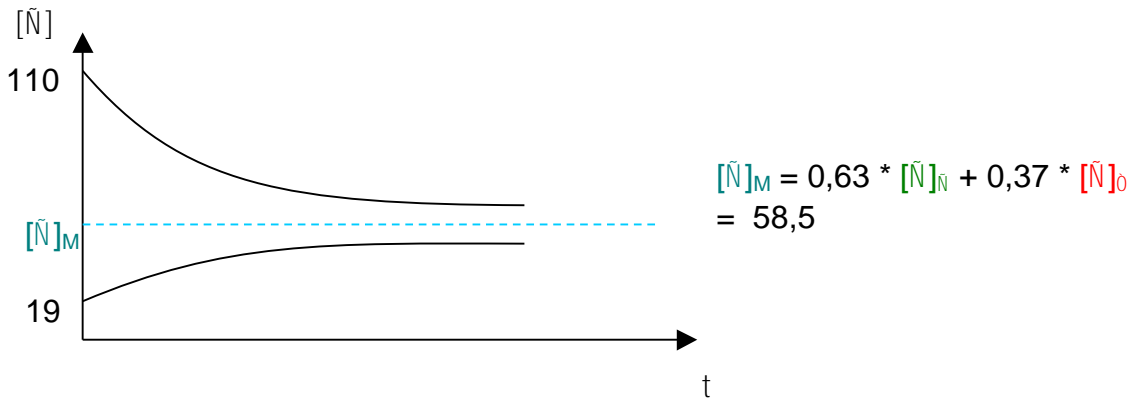
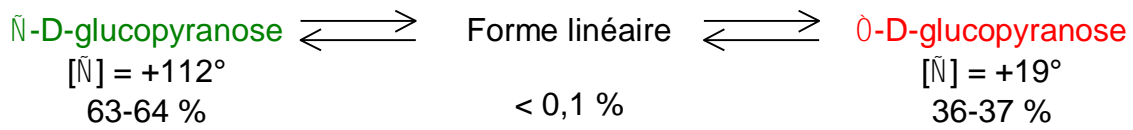


C'est la représentation de Tollens :



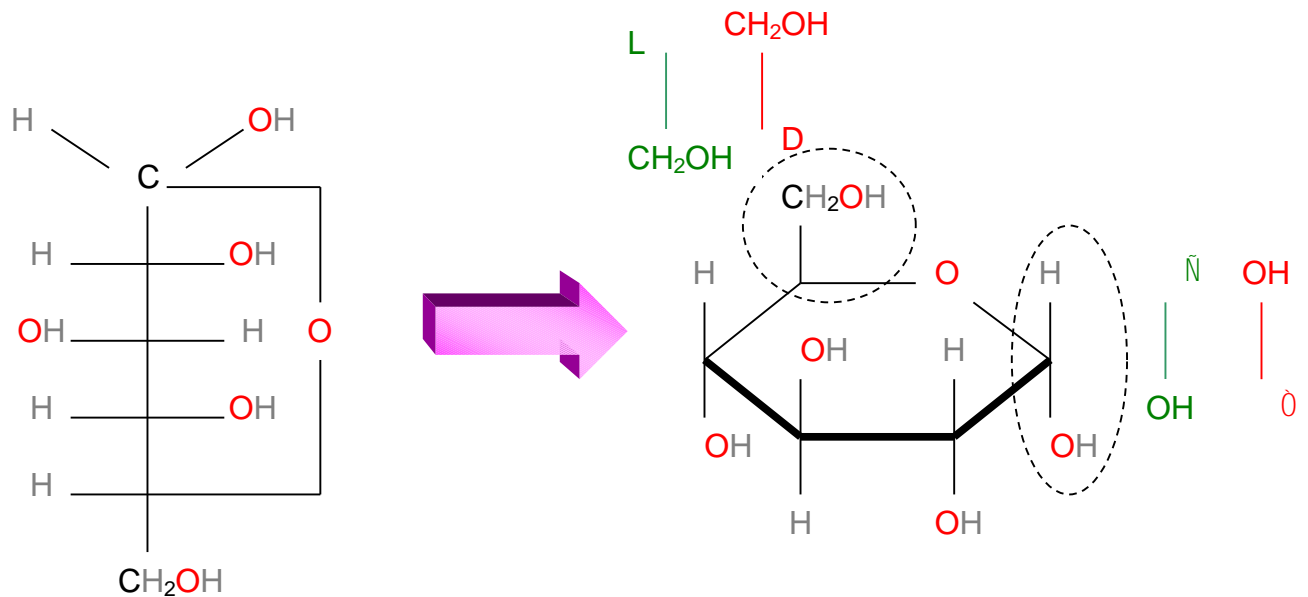
Un cycle de 5 carbones et un oxygène donne une forme furane ( ex : glucofuranose ) tandis qu'un cycle de 4 carbones et un oxygène donne une forme pyrane ( ex : glucopyranose ).

En solution, il y a un équilibre entre formes linéaire et cycliques :



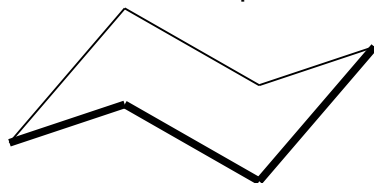
La représentation de Tollens est éloignée de la structure spatiale de la molécule. On utilise à la place la représentation d'Haworth.

- | Les  $-OH$  à droite en Tollens se retrouvent en dessous en Haworth et inversement
- | Pour des ramifications  $-C\dots$ etc, on les place au-dessus si le pont oxydique est placé à droite en Tollens, et inversement

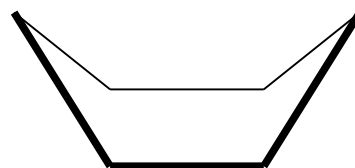


Conformation des oses :

La représentation d'Haworth ne donne pas la disposition spatiale exacte de chaque carbone tétraédrique. On a en fait deux conformères privilégiés :



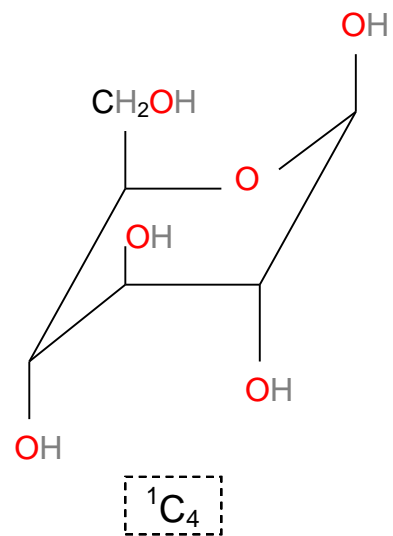
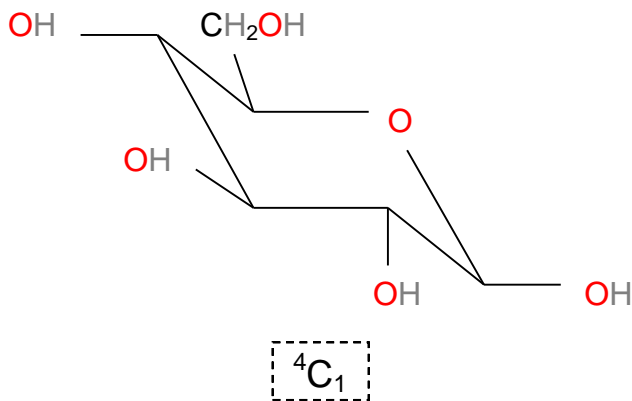
Conformation chaise



Conformation bateau

Cycles pyranoses :

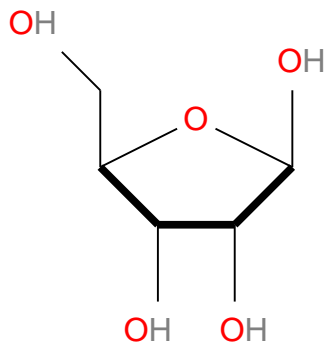
Ex : conformations chaises du  $\beta$ -D-glucopyranose



La gêne stérique des constituants lourds (  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ) est plus importante en position axiale qu'en position équatoriale. La configuration  ${}^4\text{C}_1$  est plus favorable. Pour une série L, la position inverse du  $\text{CH}_2\text{OH}$  favorise au contraire  ${}^1\text{C}_4$ .

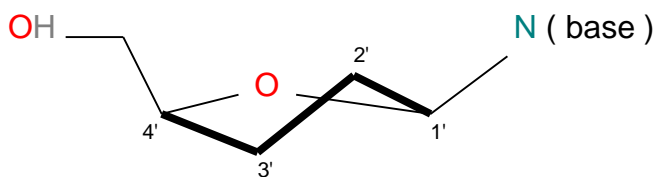
Cycles furanoses :

Ex :  $\beta$ -D-ribofuranose



à deux conformations privilégiées :

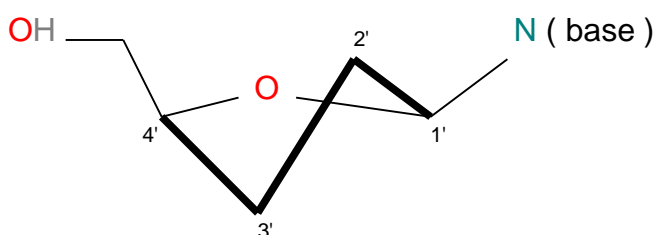
\_ Enveloppe : un seul atome hors du plan défini par les quatre autres



Conformation enveloppe

(  $\text{C}_2$  - endo )

\_ Twist : deux atomes adjacents respectivement au dessus et en dessous du plan défini par les trois autres atomes



Conformation Twist

(  $\text{C}_3$  - exo )

La conformation est endo si le C hors du plan est du même côté que le  $\text{CH}_2\text{OH}$  et exo s'il lui est opposé.

Nomenclature : T ou E + n° des C exoplanaires

### III\_ Propriétés des oses

#### A. Propriétés physiques

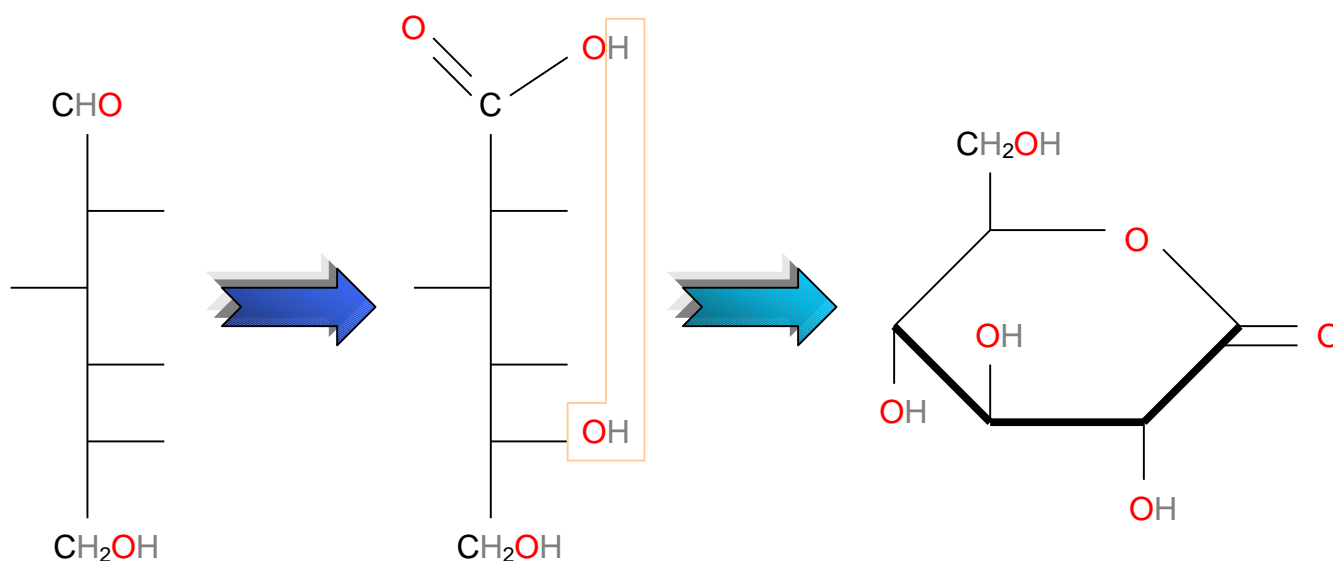
- Z Propriétés optiques : modification de l'indice de réfraction, du pouvoir rotatoire
- Z Corps polaires capables de multiplier les premiers H via les groupement OH
- Z Thermodégradables ( ex : caramel )
- Z Saveur sucrée

#### B. Propriétés chimiques et dérivés des oses

1) Propriétés dues au carbonyle

Oxydoréduction :

Les oses sont oxydables en acides aldoniques qui se transforment en lactone en solution.



Cette réaction constitue une des voies de dégradation enzymatique oxydante des oses. Tous les oses sont réducteurs.

Comme les aldéhydes, les aldoses réduisent les complexes métalliques du  $\text{Cu}^{3+}$  ( ex : liqueur de Fehling ) du  $\text{Fe}^{3+}$  surtout en milieu alcalin et chaud.

Les cétooses également contrairement aux cétones. Ce fut une réaction longtemps utilisée pour la détection du glucose et son dosage ( mais problème de fiabilité ).

Aldoses et cétooses peuvent subir des réductions chimiques ou enzymatiques.

- à Polyalcools appelés alditols ( à partir de 4 C )
- à Les trioses donnent le glycérol

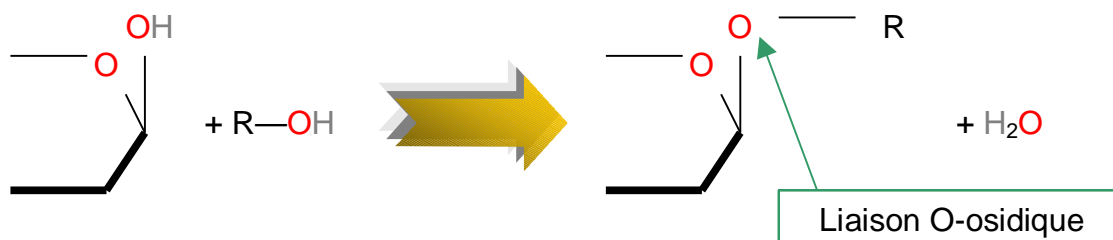
à Les plantes produisent des polyols de pentoses ( les xylitols ) et d'hexoses.

Un même polyol peut provenir de différents oses ( ex : D-glucose et D-fructose donnent du D-glucitol aussi appelé sorbitol ).

Les condensations :

Le carbone anomérique des oses ( C1 pour aldoses et C2 pour cétooses après hémiacétalisation ) est réactif vis-à-vis de toute une variété de fonctions.

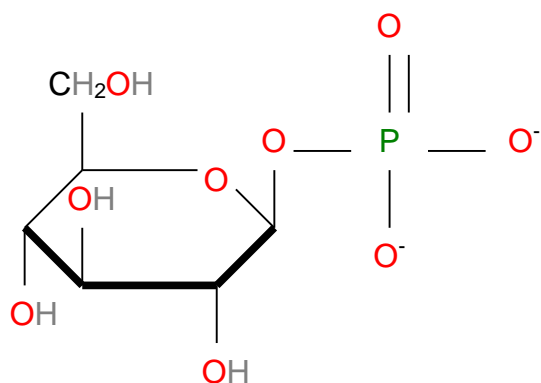
q Condensation avec les groupements d'alcools et de phénols :



La formation d'une liaison osidique fait disparaître le pouvoir réducteur et bloque la configuration anomérique ( un  $\bar{O}$  reste  $\bar{O}$  ).

Cette liaison est assez stable en milieu basique, mais elle est hydrolysable en milieu acide ou par des enzymes, les glycosidases, stéréospécifiques de l'ose et de la liaison  $\bar{N}$  ou  $\bar{O}$ .

q Condensation du carbone anomérique avec l'acide phosphorique :



è Formation d'hétérosides-phosphates

$\alpha$ -D-glucopyranose-1-phosphate

à On peut remarquer que cette étape sert à la formation du glycogène.

q Les liaisons N— et S— glycosidiques :

Ex : N-hétérosides ( cf. acides nucléiques )

2) Propriétés dues aux groupements -OH

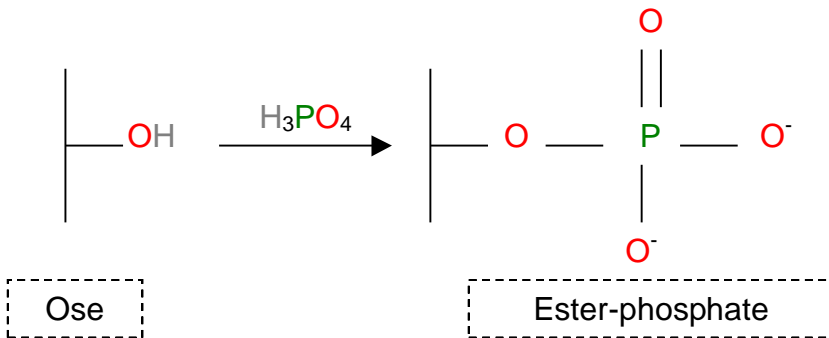
Oxydations et réductions :

L'oxydation de l'alcool primaire donne des acides uroniques. La cyclisation et l'anomérisation ne sont pas mis en cause.

La réduction des alcools primaires ou secondaires est possible ( ex : le désoxy-ribose des nucléotides de l'ADN ).

Estérifications et éthérifications :

q Les acides estérifient les fonctions -OH

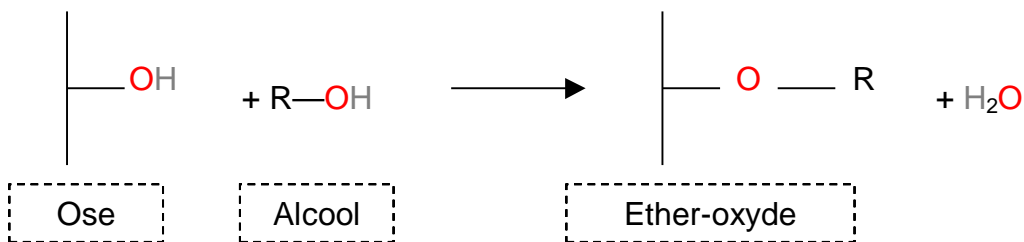


à L'ose passe à une forme anionique.

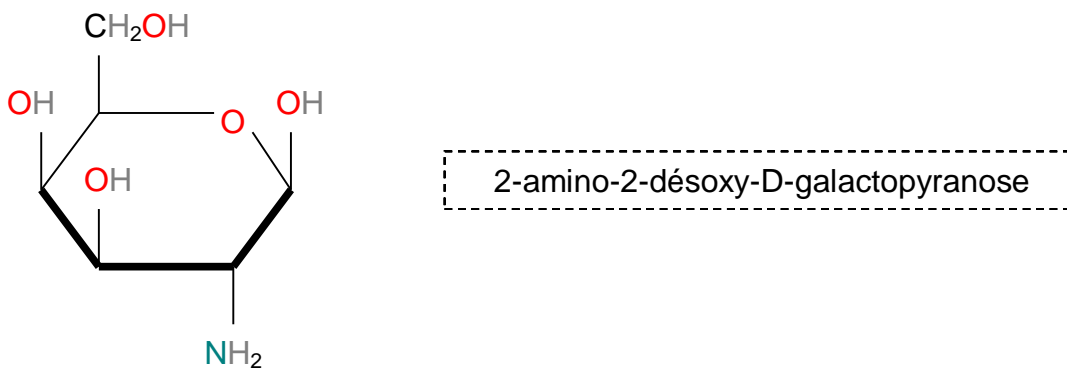
Conséquences :

- | Rétention dans les cellules qui ont capté le glucose ( impossible de traverser la bicouche lipidique )
- | Possibilité de liaisons ioniques avec les sites enzymatiques è métabolisation ( ex : glycolyse )

q Formation d'ether-oxydes



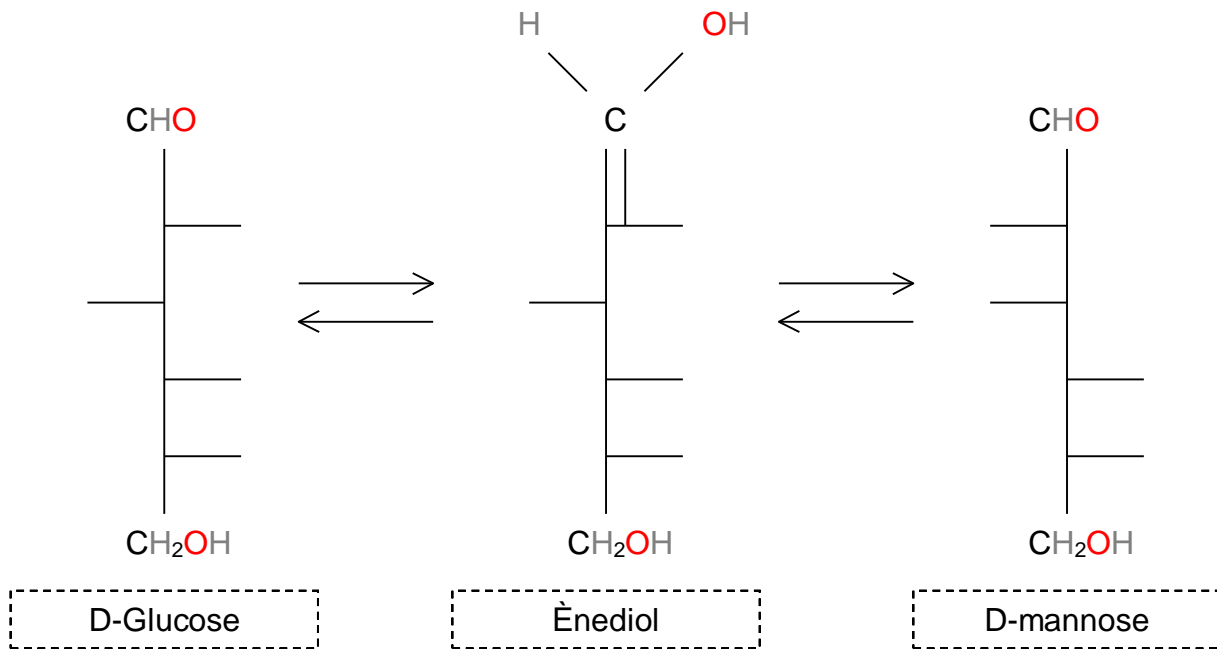
3) L'hydroxyde est substituable par une amine



4) Propriétés dues à la présence de types de fonctions

En milieu alcalin, les oses s'épimérisent.





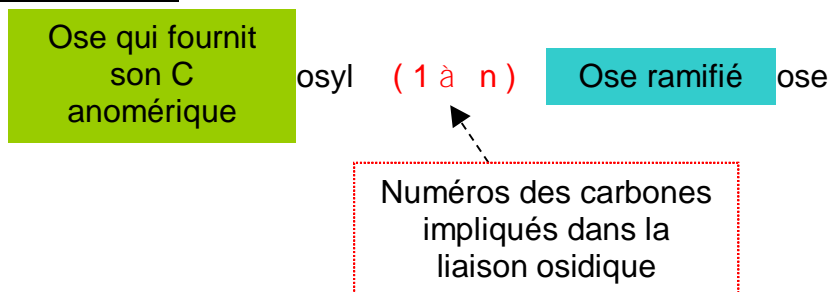
## IV\_ Les oligosides

C'est le produit de la condensation d'un petit nombre d'oses ( 2 à 10 ).  
 La liaison osidique s'établit entre l'hydroxyle réducteur ( du carbone anomérique ) et un groupement hydroxyle d'un autre ose.

q Le deuxième -OH est celui d'un alcool : un carbone hémiacétalique reste libre donc le pouvoir réducteur et l'anomérie son conservés.

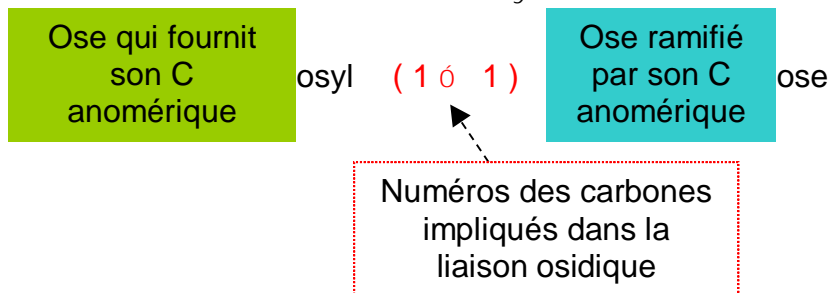
à Le diose s'appelle osylose :

Nomenclature :



q Le deuxième -OH est lui aussi hémiacétalique : l'anomérie est perdue.

à On obtient alors un osyloside :



### A. Les diholosides

Seuls trois diholosides existent à l'état libre. Ils résultent de la condensation, avec élimination d'une molécule d'eau, de deux hexoses ; leur formule brute est  $C_{12}H_{22}O_{11}$  :

- | lactose ( origine animale )
- | saccharose ( origine végétale )
- | tréhalose ( chez les insectes ou les champignons )

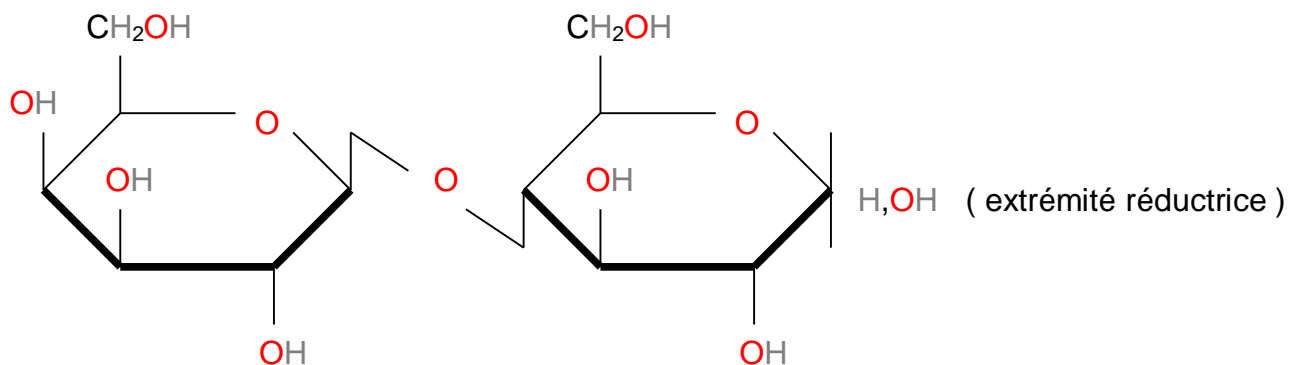
### 1) Le lactose

C'est le sucré du lait des mammifères ( 50 g.L<sup>-1</sup> dans le lait de vache ). Il donne des solutions dextrogyres et peu sucrées.

Au niveau chimique, c'est une liaison osidique établie entre le carbone aldéhydique du galactose et un groupement  $-OH$  du glucose. Il y a conservation du pouvoir réducteur et de l'anomérie.

Formule :  $\beta$ -D-galactopyranosyl ( 1 à 4 ) D-glucoyranoside

Ou Gal (  $\beta$  1 à 4 ) Glc



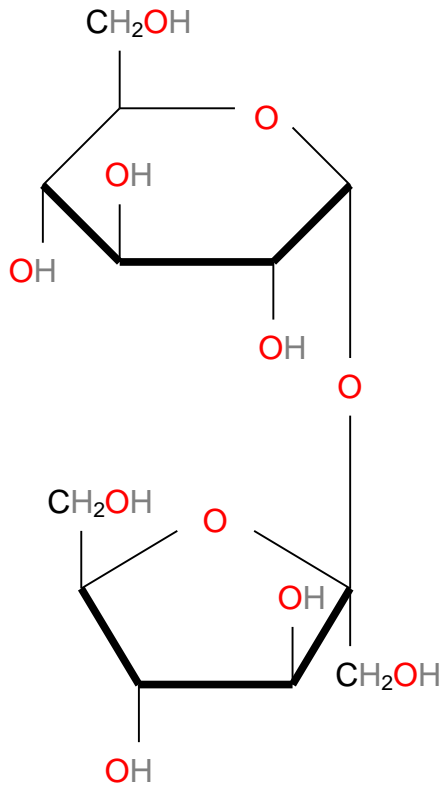
### 2) Le saccharose ou sucrose

Il a un pouvoir sucrant très élevé et est très soluble dans l'eau. Il est dextrogyre, mais son activité optique s'inverse lors d'un traitement acide ou enzymatique.

L'hydrolyse de la liaison osidique libère de fructose à fort pouvoir rotatoire négatif : saccharose (+ 66,5°) + eau à glucose (+ 52,5°) + fructose (- 93°)

La liaison osidique s'établit entre les deux carbones hémicétaliques : il y a perte du pouvoir réducteur et de l'anomérie.

Formule :  $\alpha$ -D-glucoyranosyl ( 1 à 2 )  $\beta$ -D-fructofuranoside

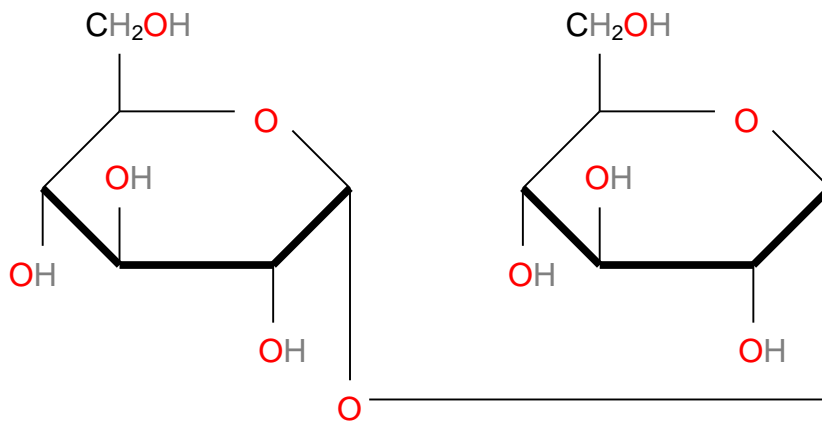


### 3) Le tréhalose

Constitue une réserve énergétique ( pour les insectes et les champignons ).  
De nombreux organismes l'accumulent dans des conditions extrêmes ( les bactéries ).

Il y a perte du pouvoir réducteur et de l'anomérie.

Formule :  $\alpha\text{-D-glucopyranosyl ( 1 \acute{o} 1 ) \alpha\text{-D-glucopyranoside}$



## B. Les autres oligosides

Triosides du saccharose :

- q Raffinose : Gal ( 1 \acute{o} 6 ) Sac
- q Gentianose : Glc ( 1 \acute{o} 6 ) Sac

Aucun des carbones anomériques n'est libre è non réducteurs

## V\_ Les polyosides ou glycannes

L'enchaînement des oses, toujours par liaison O-osidique, dépasse dix unités pour atteindre plusieurs centaines ou milliers formant de grands polymères.

q Ils diffèrent par :

- à la configuration des oses et le type de liaison
- à la présence de chaînes latérales branchées
- à le nombre d'unités polymérisées qui est souvent variable, y compris pour un même polyoside, sa masse moléculaire n'est donc pas définie.

q Ils ont deux rôles :

- Z Celui de réserve d'oses énergétique mobilisables ( amidon, glycogène )
- Z Celui de matériau de structure et de soutien ( cellulose, chitine ), de protection ou de cohésion tissulaire ( pectines, protéoglycanes )
  - q Ces polymères doivent être stables et résistants contrairement aux précédents

q Deux classes de polyosides selon les produits de leur hydrolyse totale :

- \_ Polyosides homogènes : un seul type d'ose
- \_ Polyosides hétérogènes : différents oses ou dérivés

## A. Les polyosides homogènes

Condensation répétitive d'un ose par liaison O-osidique.

Principaux homopolyosides :

- \_ configuration  $\bar{N}$  pour les **réserves**
- \_ configuration  $\bar{O}$  pour les **structures**

### 1) Les polyosides de réserve

e **Amidon** : forme condensée sous laquelle les végétaux accumulent les glucides polysynthétisés :

- q Dans les feuilles à Utilisation rapide
- q Dans les graines ( céréales ) ou les tubercules ( pomme de terre ) à Germination

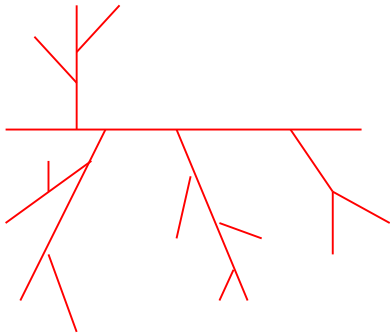
Ce haut polymère insoluble dans l'eau froide est composé de deux fractions.

à L'amylose, soluble dans l'eau tiède, enchaînement linéaire parfaitement répétitif de quelques centaines à quelques milliers d'unités de *glucose* liés par des liaisons  $\bar{N}$  ( 1 à 4 ).

À cause de la conformation chaise des oses, la molécule a une forme d'hélice.



à L'amylopectine, qui donne un empis visqueux à chaud, nombreuses unités de *glucose*, mais surtout, structure ramifiée. C'est le branchement de chaînes latérales par des liaisons N ( 1 à 6 ).



L'amylose et l'amylopectine n'ont pas de pouvoir réducteur car la densité moléculaire des fonctions réductrices est trop faible. Si l'amidon est hydrolysé, les chaînes peuvent devenir réductrices.

Par hydrolyse totale, on peut obtenir différents produits en fonction du catalyseur :

- \_ avec un acide minéral à chaud ( HCl ) : On obtient du D-glucose
- \_ avec une enzyme ( amylase ) : On obtient du maltose ( = dioside de glucose )

⊖ **Glycogène** : *Polyglucose* stocké dans le cytosol des hépatocytes pour les distribuer à tout l'organisme si besoin est.

Sa structure est comparable à celle de l'amylopectine, mais comporte un nombre supérieur d'unités glucose condensées et de branchements ( tous les 8 à 12 résidus et 3 à 5 au centre de la molécule ) avec une longueur moyenne des chaînes latérales plus faible.

è molécule encore plus compactée

*Pourquoi stocker le glycogène plutôt que le glucose ?*

- \_ Concentration de l'ose sans modification de la pression osmotique du cytosol, capture du glucose extracellulaire toujours possible
- \_ Permet une libération du glucose rapide et importante par un phosphorylase ( très contrôlée ) qui détache la glucose à partir des extrémités non réduites pour générer la forme activée glucose—1—P.

Bien que compactée, son encombrement limite rapidement sa capacité. Il existe pour cela une réserve énergétique à long terme : les triglycérides.

⊖ **Les dextrans** : réserves des bactéries et des levures.

C'est un polymère d' N-D-glucopyranose avec des *liaisons N ( 1 à 6 )* plus des branchements occasionnels au niveau des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>.

Ils sont un des composants de la plaque dentaire. Leur intérêt réside dans leur utilisation :

- \_ comme substituts du plasma en thérapeutique
- \_ comme supports pour la chromatographie liquide

#### b) Les polyosides de structure

Ils sont presque exclusivement extracellulaires, ils constituent les armatures des cytosquelettes d'algues et de végétaux et d'animaux.

Polymères formés par des *liaisons* ( 1 à 4 )

- à Propriétés physiques et biologiques totalement différentes qui reposent sur :
- \_ L'absence de ramification
  - \_ L'anomérie 0

### e La cellulose : constituant majeur des fibres des parois végétales

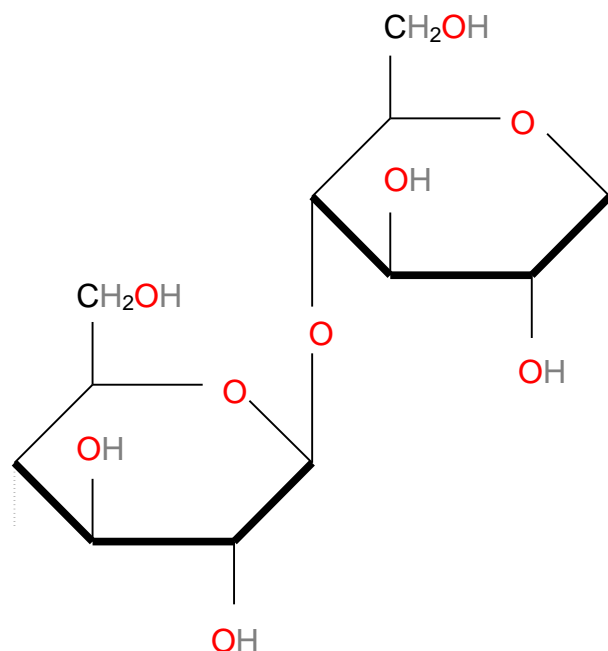
Il prend la forme de longues chaînes linéaires de 5 à 15000 unités *de 0-D-glucopyranose*, *liaisons 0 ( 1 à 4 )*.

- q La rotation autour de la liaison 1 à 4 est bloquée
- q Il y a stabilisation de la conformation "tête-bêche" à cause de liaisons hydrogènes : la chaîne est droite et étirée.

La cellulose est cristalline : elles as des molécules linéaires qui s'agencent en un réseau tridimensionnel construit par des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

#### è Différents niveaux d'organisation :

- \_ feuilles
- \_ empilement des feuilles avec un décalage constant
- à microfibrilles
- \_ association des microfibrilles en fibres ou en couches croisées



La cellulose n'est pas digestible sauf s'il y a production de cellulases ( des hydrolases de liaisons 1 à 4 ), que l'on trouve par exemple dans le flore intestinale des ruminants.

Ces 0-D-glucosidases libèrent non pas le glucose, mais son diholoside : le **cellobiose : 0-D-glucopyranosyl ( 1 à 4 ) 0-D-glucopyranoside.**

### e La chitine : utilisée par les invertébrés pour la confection d'un exosquelette rigide et résistant

Elle ne diffère de la cellulose que par le C<sub>2</sub> du glucose dont le groupement -OH est remplacé par une acétylamine : —C<sub>2</sub>—NH—COCH<sub>3</sub>.

è La cellulose et la chitine ont des masses moléculaires et des structures en fibres identiques, et ont les mêmes propriétés d'insolubilité et de résistance.

Elle n'est pas digestible, à moins de fabriquer de la chitinase.

## B. Les polyosides hétérogènes

Ce sont des chaînes d'oses différents, souvent limités à deux types :

- q Les carraghénates  $\bar{U}$  et  $\bar{U}$  issus des algues rouges, épaississants et gélifiants actuellement employés dans l'industrie alimentaire.
- q Polymères linéaires  $\bar{N}$  ( 1 à 3 ) d'unités diosidiques de *galactopyranose sulfaté*, le carrabiose, les deux galactoses étant liés par une *liaison O* ( 1 à 4 ).
- q Seul le composant  $\bar{U}$  présente des propriétés de gélification par simple refroidissement de la solution chaude
  
- q Les alginates issus des algues brunes
  - q Polyuroniques linéaires, comme les pectines, formés de deux acides uroniques : *acide O-D-manuronique* et *N-L-guluronique* liés par des *liaisons N* ( 1 à 4 ).
  - q Gélification ionotropique par formation de ponts calciques entre les groupements carboxylates
  
- q L'acide hyaluronique des parois bactériennes mais surtout des liquides synoviaux et des tissus conjonctifs, est comme l'amylase ou la cellulose, la répétition d'un dioside de glucose mais modifié
  - q Prototype d'une famille de polyosides, les GAG, fonctionnellement liés à une protéine

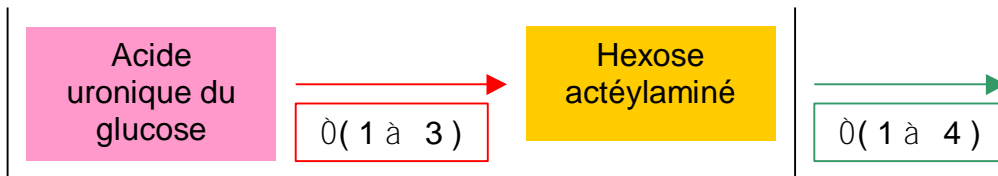
## V\_ Les glycoconjugués

Un glycoconjugué est l'association covalente de glucides à d'autres types moléculaires :

- \_ glycolipides ( membrane des cellules animales ou bactériennes )
- \_ Protéoglycannes : polyosides très longs ( GAG ) fixés à une protéine en restant très majoritaire ( + de 90 % )
- \_ glycoprotéines : protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes : oligosides ou polyosides d'une vingtaine d'oses ( 5 à 40 % )
  - à peptidoglycannes des parois bactériennes, réseau de polyoses reliés par de nombreux petits peptides
  - à protéines glyquées, produits de la fixation covalente d'une unité glucose ( cf. marqueurs du diabète : hyperglycémie permet la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques ).

### 1. Les GAGs

Polymères non branchés de diosides construits sur le schéma général suivant :



Les acides hyaluroniques dérivent du glucose et il peut y avoir entre 25 à 50000 diholosides.

- q Rigidité de la chaîne
- q Répulsion dus aux groupements  $\text{COO}^-$
- q Formation d'une pelote en solution
- à la structure occupe beaucoup de place

Cette structure confère aux matrices extracellulaires leurs propriétés biomécaniques :

- \_ molécules hydrophiles
- \_ acide hyaluronique et GAG forment un gel visqueux et poreux qui confère leur turgescence aux tissus conjonctifs et leur résistance aux compressions
- \_ ils permettent quand même le trafic de molécules
- \_ liaisons faibles multiples ( hydrogènes et électrostatiques ) avec des protéines fibreuses de ces matrices ( comme le collagène ), contribuent à l'édification du réseau macromoléculaire.

## B. Les protéoglycannes

Plusieurs chaînes osidiques se lient de façon covalente à une même protéine à protéoglycane du cartilage

Remarques : des micro-organismes invasifs sécrètent des hyaluronidases qui vont trouer les tissus conjonctifs.