

LES GLUCIDES

1. Introduction

Les glucides sont des **composants importants** des organismes vivants. Ils existent sous différentes formes :

- Des structures très simple : les **monosaccharides**
- Des structures plus complexes : les **holosides** et les **hétérosides** incluant les glycoprotéines, les protéoglycannes et les glycolipides.

Rôle énergétique : Ils apportent **40-50% des calories par l'alimentation** et ont un **rôle de réserve** (très limité) avec le glycogène stocké dans le foie et les muscles. Ce qui ne peut pas être stocké sous forme de glycogène, va être transformé sous forme de graisse.

Chez les **animaux**, ils sont stockés sous forme de **glycogène**

Chez les **végétaux** sous forme **d'amidon**.

Ils ont aussi d'autres fonctions :

- **Élément de soutien**, de **structure** de **protection** et de **reconnaissance** dans la cellule
- **Rôle d'adressage** des protéines dans les cellules
- **Constituants des molécules fondamentales** : acides nucléiques et coenzymes
- **Signaux de reconnaissance** et **d'adhésion**
- **Déterminants antigéniques**

2. Définitions

Isomères	Composés de même formule chimique mais possédant une structure différente (ex : glucose, fructose, mannose, galactose)
Stéréoisomère	Des stéréoisomères sont des composés ayant la même formule de constitution (formule semi-développée) mais qui diffèrent par l'agencement spatial (ou configuration spatiale) de leurs atomes
Isomères de fonction	Composés de même formule chimique avec des fonctions différentes aldéhyde/cétone (glucose et fructose)
Énantiomères	2 stéréoisomères image l'une de l'autre dans un miroir et non superposables . Les deux membres sont associés soit série D ou série L (D-glucose et L-glucose)
Epimères	Composés de même formule chimique mais qui diffèrent par la configuration d'un C asymétrique (glucose et galactose en C4)
Anomères	Composés de même formule chimique mais diffèrent par la position dans l'espace du (OH) du C anomérique (bêta D glucopyranose et alpha D glucopyranose)

Sucres très simples

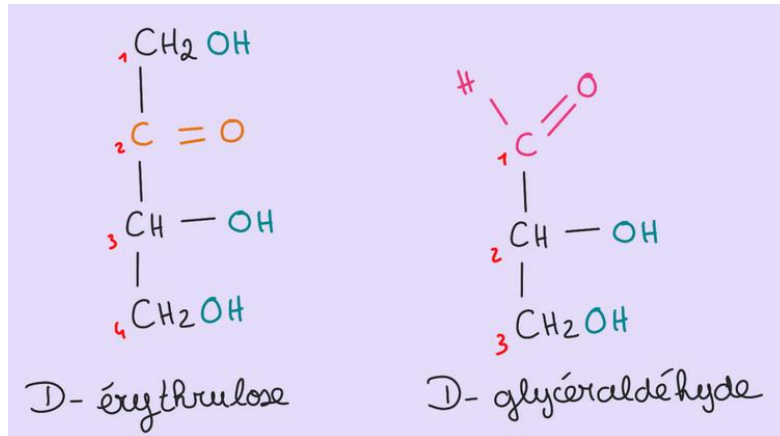
1. Les oses ou monosaccharides

Ce sont des **glucides simples** (ex : **ribose**, **glucose**, **fructose**), **très solubles dans l'eau** et **non hydrolysables**. Ils comportent **3 à 7 atomes de carbone**.

D'un point de vue structural, les oses ont :

- Un carbone porteur soit d'un **aldéhyde** soit d'une **cétone**
- Des **fonctions alcools** sur tous les autres atomes de carbone
- Dans certains cas, on peut observer un carbone porteur d'une fonction **acide**, **amine**, **phosphate** ou **sulfate**

- Certains oses ont une fonction **réductrice** (réduction à la liqueur de **Fehling**)



2. Classification des oses

On va classer les différents oses en combinant ces **deux critères** :

- Le **nombre d'atomes de carbone**
- La **nature du groupement carbonyle** :
 - L'ose possède un **groupement aldéhyde sur C1** : série **aldose**
 - L'ose possède un **groupement cétone sur C2** : série **cétose**

Le glucose est un **aldose**, **le fructose** est un **cétose**

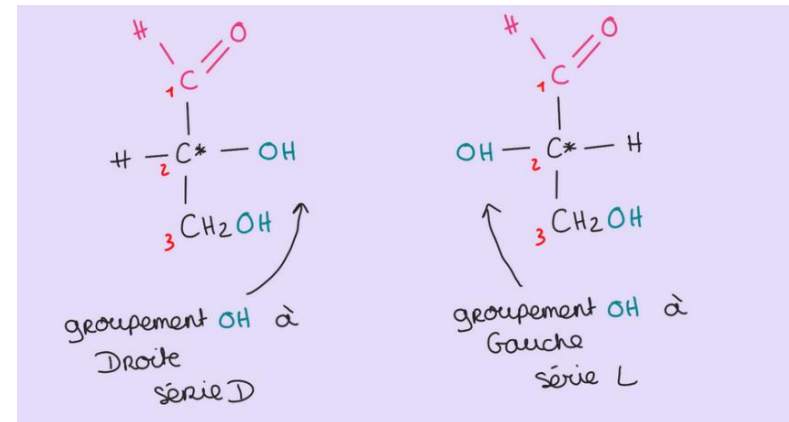
3. Structure des oses : Aldoses

Les aldoses en structure linéaire possèdent :

- Une fonction **aldéhyde sur le C1**
- Les autres carbones possèdent une **fonction alcool**.
- Ils possèdent au moins un **carbone asymétrique**
- **L'aldose le plus petit est le D-glycéraldéhyde (3C).**

Un atome de **carbone chiral** (asymétrique) se caractérise par **4 groupements différents** qui lui sont associés par **liaisons covalentes**.

La présence d'un **carbone asymétrique** donne 2 énantiomères (**série D et série L**)



Pour représenter des structures d'oses en **2 dimensions**, on fait appel à la projection de **Fisher** qui permet de différencier les deux **séries D et L**.

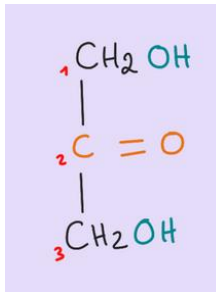
- On place la molécule d'ose avec la **fonction réductrice en haut**.
- On place la chaîne carbonée dans l'ordre de façon à avoir les **fonctions hydroxyles** soit à **droite**, soit à **gauche** de la chaîne carbonée.
- On classe ensuite les oses en fonction de la position de l'hydroxyle (OH) porté par **l'avant dernier carbone**.

La plupart des sucres naturels sont de **la série D**. +++

4. Structure des oses : Cétooses

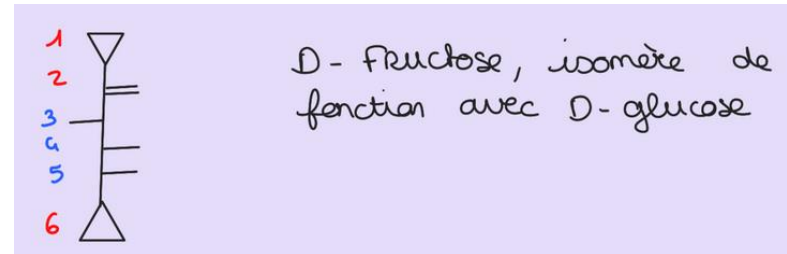
Les cétooses en **structure linéaire** possèdent :

- Une fonction **cétone**,
- Les autres C possèdent une **fonction alcool**.
- Le cétoose **le plus simple** est le cétootriose avec 3C (**dihydroxyacétone**), il n'a **pas** de carbone asymétrique donc pas de **série D ou L** ++++++
- Les autres propriétés sont identiques à celles des **aldoses**.
- Le premier cétoose à posséder deux énantiomères est **l'érythrulose (4C)** (Forme D ou L car présence d'un C asymétrique)



6. Cétohexoses

Sucres qui comportent **6 carbones** et une **fonction cétone**

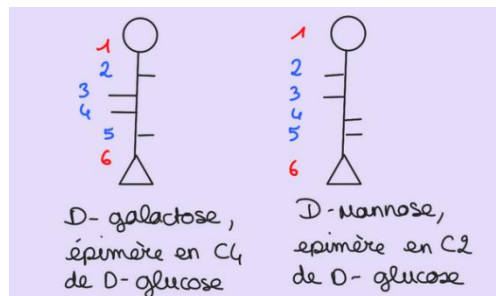
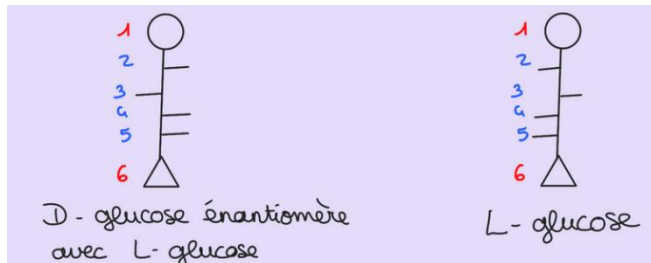


Relation d'isomérisie entre les **D-aldohexose** et les **D-cétohexose**

- Le **D-galactose** est **épipère** en **C4** avec le **D-glucose**
- Le **D-mannose** est **épipère** en **C2** avec le **D-glucose**
- Le **D-glucose** est **énantiomère** avec le **L-glucose**
- Le **D-glucose** est **isomère de fonction** avec le **D-fructose**

5. Aldohexoses

Sucres qui comportent **6 carbones** et une **fonction aldéhyde**

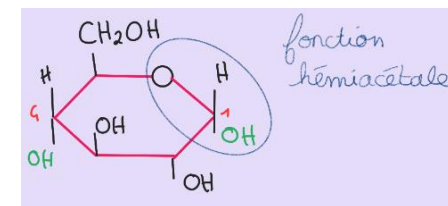


7. Structure cyclique

Les structures cycliques des monosaccharides « aldoses »

Moins de **1% des monosaccharides** avec plus de 5 carbones existent en **structure linéaire**. En solution aqueuse, l'essentiel des monosaccharides est principalement sous **formes cycliques**.

Cette cyclisation résulte de la **forte réactivité du groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone)**. La cyclisation d'un aldose donne un **hémiacétal**.



Pour la cyclisation, 2 scénarios existent : former un cycle à 5 côtés (**furanose**) ou former un cycle à 6 côtés (**pyranose**). Ici c'est du glucose.



- Le **carbonyle du C1** réagit avec **l'hydroxyde de C4** formant ainsi un cycle **furanose** (5 cotés) = **β -D-glucofuranose**
- Le **carbonyle du C1** réagit avec **l'hydroxyde de C5** formant un cycle **pyranose** (6 cotés) = **β -D-glucopyranose**

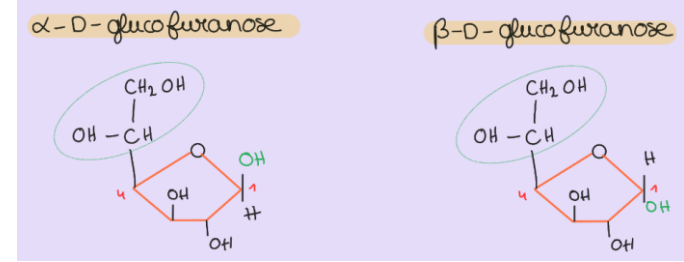
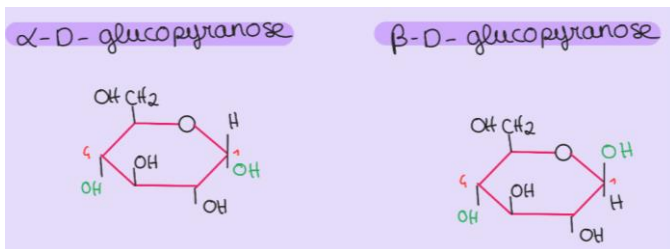
La forme **pyranose** est **majoritaire**. ++

La réaction entre un groupement **alcool** et **aldéhyde** ou **cétone** donne lieu à une structure que l'on appelle **hémiacétal**. +++

La cyclisation crée un carbone anomérique asymétrique supplémentaire ce qui génère 2 anomères : **α** et **β** .

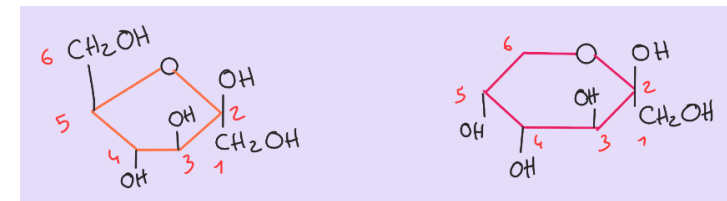
- **L'anomère α** exprime le OH hémiacétal (au niveau du C1) **du même côté** que la plus grosse fonction portée par le C4.
- **L'anomère β** exprime le OH hémiacétal (au niveau du C1) **de l'autre côté** que la plus grosse fonction portée par le C4.

Les α et β -glucopyranose sont des **anomères** et **non pas énantiomères**. En solution, il existe un **équilibre entre l'anomère α et β** . L'inter conversion entre α et β qui est une **mutarotation** passe par la **forme linéaire** de l'ose.



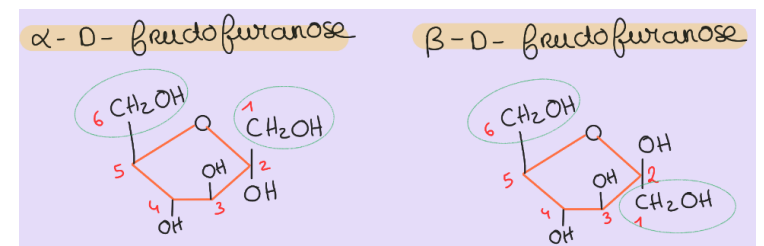
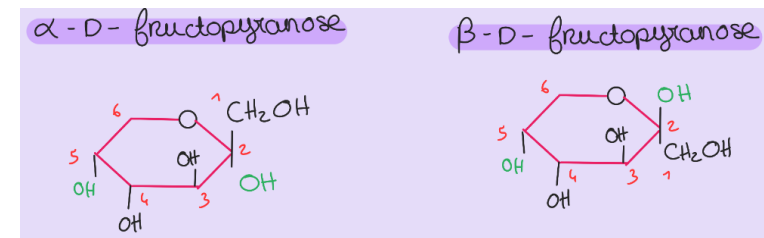
Les structures cycliques des monosaccharides « cétooses »

C'est la même chose pour les cétooses à la différence que :



- La conformation **furanose** résulte de la liaison entre **C2 et l'hydroxyle du C5**
- La conformation **pyranose** est l'union entre le **C2 et l'hydroxyle de C6**

La cyclisation crée **un carbone anomérique** (C2 du fructose) qui génère les configurations **α** et **β** . La forme la plus stable est le **béta-D-fructopyranose**.



En général les **pyranoses** sont **plus stables thermodynamiquement** que les **furanoses**. La forme bêta est **plus stable** que la forme **alpha**. +++

Les formes les plus stables sont **bêta-D-glucopyranose** et **bêta-D-fructopyranose**.

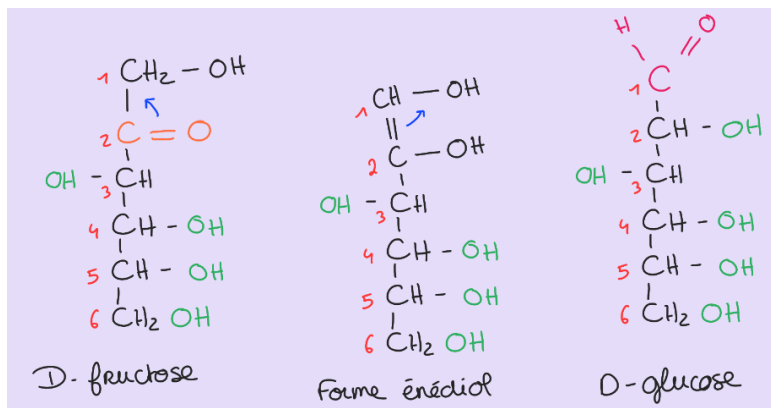
8. Propriétés associées au carbone anomérique

La présence d'une fonction **aldéhyde** libre rend les oses qui la possèdent **réducteurs**.

La fonction réductrice est exprimée uniquement si le **carbone anomérique** (C1 pour aldoses et C2 pour cétooses) n'est **pas impliqué** dans une liaison. Cette fonction réductrice s'exprime uniquement lorsque l'ose est sous forme linéaire.

Les aldoses sont réducteurs parce qu'ils ont une **fonction aldéhyde** dans leur chaîne **ouverte**.

Les cétooses seront **réducteurs** par énolisation, isomérisation : si le **carbonyle** est en C2 il y a un équilibre entre la cétone et le (OH) du C1 qui se met en place permettant l'oxydation de (OH) du C1 en **fonction carboxylique**.



Point QCM : Si on vous demande le fructose est-t-il réducteur, la réponse est **oui**

Le glucose est réducteur et le fructose l'est **indirectement** par transformation. Le fructose peut se transformer en **énediols** par **énolisation** puis en glucose et ainsi devenir **réducteur**.

Sucres plus complexes

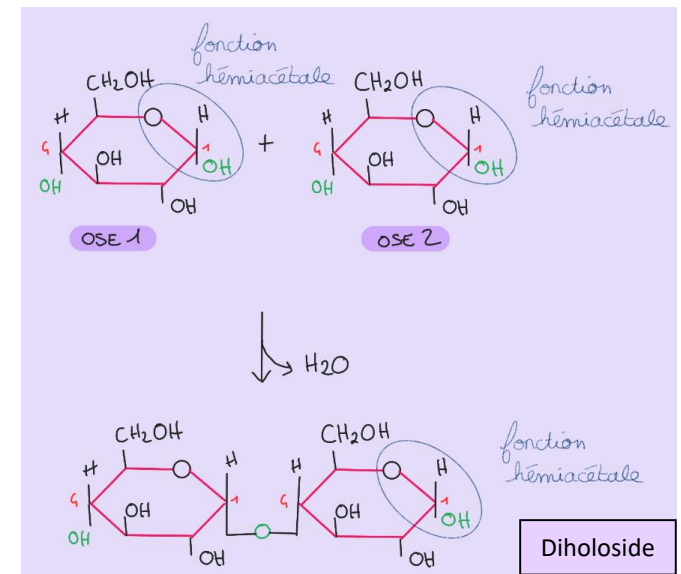
1. Les holosides

Les liaisons osidiques, glycosidique

La liaison **osidique** ou **glycosidique** est le résultat de la condensation d'une fonction **hémiacétal** d'un ose à une fonction **hydroxyle** d'un autre ose en libérant une molécule d'eau.

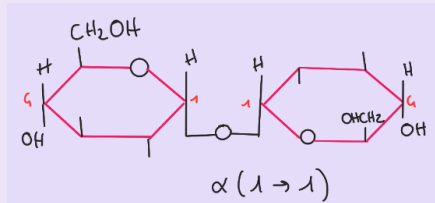
Il faut qu'au moins un des deux **hydroxyles** appartienne au carbone **anomérique**. Deux oses unis entre eux par une liaison osidique donne un **diholoside**.

Selon le mode de liaison, la fonction réductrice peut être libre ou engagée dans la **liaison osidique**. Le **diholoside** ne sera pas forcément **réducteur**.

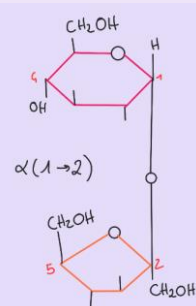


Diholoside non réducteur

Tréhalose



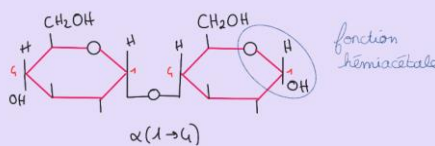
Saccharose



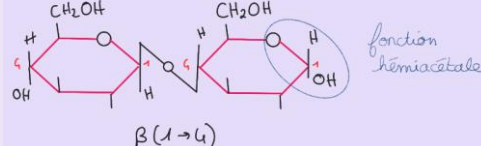
Ce sont 2 oses dont leur carbone anomérique respectif est engagé dans la **liaison osidique**. On ne peut plus repasser sous forme **linéaire** donc il reste en configuration alpha ou bêta. Induit une perte du **pouvoir réducteur**

Diholoside réducteur

Maltose



Lactose



Ce sont 2 oses dont le carbone anomérique d'un des oses n'est pas engagé dans la **liaison osidique** avec un -OH de l'autre ose. Du coup on peut repasser sous forme **linéaire**. Induit un maintien du **pouvoir réducteur**

Pour résumer ++

Si les **deux carbones anomériques** des deux oses sont impliqués dans la **liaison osidique**, alors le diholoside est **non réducteur**. Si l'un des deux carbones anomériques d'un des deux oses reste libre alors là, le **diholoside est réducteur**.

2. Les polyholosides ou polysaccharides

Définition : ce sont des **polymères** constitués de plusieurs oses liés entre eux par des **liaisons osidiques**. On différencie les polysaccharides selon leur **composition**, mais aussi selon leur **structure**.

Selon la composition :

Homopolysaccharide	Hétéropolysaccharide
1 seul type de monomère répété n fois (glycogène)	2 ou plusieurs sortes différentes de monomère

Selon la structure :

Non branchée	Branchée
Monomères associés par le même type de liaisons glycosidiques	Monomères associés par deux types de liaisons glycosidiques (glycogène)

Pour résumer ++

Les polysaccharides diffèrent les uns des autres par : La **nature** des unités monosaccharides, la **longueur** de leur chaîne, les **types** de liaisons reliant les unités et le **degré** de **ramification**.

Contrairement aux **protéines** et aux **acides nucléiques**, la masse **moléculaire** des **polyholosides n'est pas définie par le code génétique ++**. Leur programme de synthèse n'est pas codé mais **déterminé** par les **enzymes** et leurs **régulations**.

Certains **homopolysaccharides** (amidon ou glycogène) constituent des formes de stockage de **monosaccharides** utilisés à des **fins énergétiques**.

3. Les hétérosides

Ils comportent une partie **glucidique** et une partie **non glucidique**.

Ces structures jouent des rôles centraux dans le **tissu de soutien** : la matrice extracellulaire de l'organisme et de la signalisation.

Dans les hétérosides on retrouve : Les **glycolipides**, les **glycoprotéines** et les **protéoglycanes**.

Les résidus de glucidiques (**hydrophiles**) sont du côté extérieur de la membrane plasmique.

Les glycoprotéines

Définition : ce sont des **hétéroprotéines** résultant de la **fixation covalente** d'une partie **glucidique** sur une protéine.

Elles sont très diverses. Certaines sont des protéines solubles, d'autres sont des protéines membranaires.

Elles sont très répandues dans la **nature** et ont des **fonctions biologiques** variées.

Ont également un rôle biologique par leur **fraction glucidique** :

- **Interaction** cellule/cellule (utile pour le contact et le transfert d'information)
- **Repliement** des protéines (utile pour la structure tridimensionnelle)
- **Protection** des protéines contre les protéases
- Implication dans la **spécificité des groupes sanguins** (dans les globules rouges, on regarde la nature de la fraction glucidique des glycoprotéines)

La structure des glycoprotéines

Définition : ce sont des protéines ayant des **cupules glucidiques (glycanes)** associées de façon **covalente** à un acide aminé dans la séquence consensus. La partie protéique est **prédominante en taille ++**

Les glycanes comportent des chaînes courtes d'une vingtaine d'oses souvent **ramifiés** et structurellement diversifiées.

La masse des glycanes est très variable pouvant constituer moins de 4% jusqu'à 80% de la masse totale des glycoprotéines.

Dans les glycoprotéines, la **fraction glucidique** représente plus de 4% de leur structure :

- **Monosaccharides** : D-mannose, D-galactose
- **Glucosamine** et **galactosamine** (souvent acétylées)
- Acide N-Acétyleuraminique (**NANA**) : souvent en position terminale et responsable du caractère acide des glycoprotéines.

Il existe deux types de liaison covalente à la protéine

Liaison N-glycosidique	Liaison O-glycosidique
La liaison N-glycosidique est entre la fonction amide de la chaîne latérale d'une asparagine et de la fonction réductrice du 1 ^{er} ose.	La liaison O-glycosidique entre l' alcool d'une sérine ou d'une thréonine et la fonction réductrice du 1 ^{er} ose.
Sur le groupement NH2 d'une asparagine qui est obligatoirement présente dans la séquence consensus.	Sur le groupement OH d'une sérine ou d'une thréonine qui sont obligatoirement présentes dans la séquence consensus.

Les protéoglycannes

Définition : Ce sont des macromolécules de la surface cellulaire ou de la matrice extracellulaire formées par la liaison entre une protéine et un **glycosaminoglycane**.

Les cellules des mammifères peuvent produire **40 types de protéoglycannes**.

L'unité de base des **protéoglycannes** se compose d'un noyau protéique lié de façon covalente à une partie glycosaminoglycane qui prédomine en taille (jusqu'à 95% de la structure totale du **protéoglycane**).

Glycosaminoglycannes	Disaccharide
Ce sont de longues chaînes osidiques linéaires formées de répétitions de disaccharide (sucre acide-hexosamine) regroupant des milliers de sucres.	Sucre acide (souvent acide D-glucuronique) lié à hexosamine (D-glucosamine ou D-galactosamine)

Glycoprotéines	Protéoglycannes
Partie protéique prédominante	Partie glucidique prédominante
Chaîne glucidique courte ramifiée : - Mannose / Galactose - Glucosamine / Galactosamine - NANA	Chaîne glucidique longue et non ramifiée : - répétitions de disaccharides
Absence d'acide hyaluronique	Présence d'acide hyaluronique
Liaison N-glycosidique avec l'asparagine Liaison O-glycosidique avec la serine ou la thréonine	Liaison O-glycosidique avec la serine