

# Résumé - Glucides

## I. Caractéristiques générales

### A. Définition

Un glucide est un polyalcool aldéhydrique ou cétonique d'au moins 3 carbones, qui peut présenter des groupements phosphates, amines ou sulfates.

- Apport : via alimentation +++, dans les féculents, les céréales, les fruits, le miel, les sucres raffinés (produits transformés) mais aussi dans les laitages ;
- Apport sous forme :
  - d'amidon (50 %), forme de stockage de glucose dans les tubercules ;
  - de saccharose (30-35 %) ;
  - de fructose ;
  - de lactose.

### B. Répartitions et fonctions des glucides

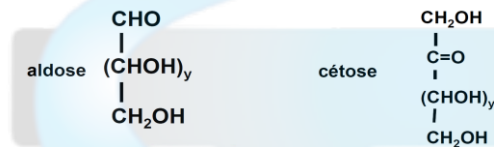
Où trouve-t-on des glucides ? → Universellement répandus dans la nature et présents dans toutes les cellules vivantes (tels quels ou sous forme de dérivés).

Fonctions :

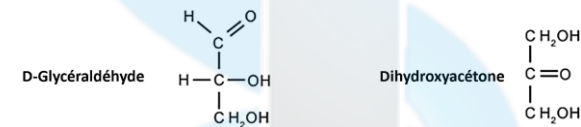
- **Rôle énergétique et nutritionnel** (amidon, glycogène, glucose, saccharose) ;
- **Rôle structural** (cellulose) ;

- Constituants de l'ADN et de l'ARN ;
- Rôle dans la signalisation (groupe sanguin).

### C. Classification



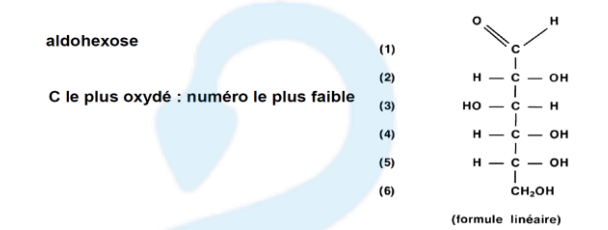
Formule semi-développée générale des aldoses et des cétones.



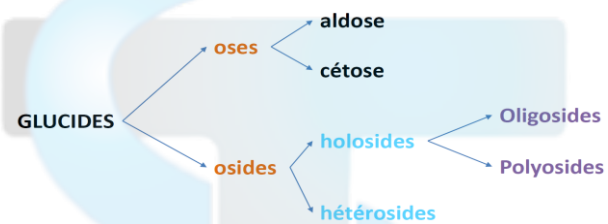
Glucides les plus simples à 3 carbones.

Numérotation :

- Aldose : le **carbone le plus oxydé** (c'est-à-dire celui lié au plus d'oxygènes) porte le **numéro le plus faible** :
  - carbone portant la fonction aldéhydrique est donc le **carbone 1** ;
- Cétose : le **carbone portant la fonction cétonique** (fonction prioritaire) doit avoir le **numéro le plus faible possible**, dans la chaîne carbonée la plus longue possible :
  - souvent, le carbone portant la fonction cétonique est le **carbone 2**.



Exemple de l'aldohexose et de sa numérotation des carbones.



Classification générale des glucides.

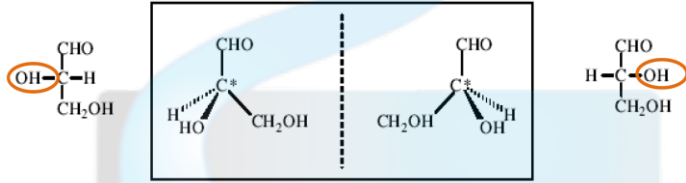
- **Oligosides** de 2 à 10 oses (ex : saccharose) ;
- **Polyosides** au-dessus de 10 oses (ex : amidon, cellulose) ;
- **Hétérosides** : combinent des oses et une molécule non glucidique = aglycone.

## II. Oses

### A. Isomérisation des oses

- Au moins un C\* par ose ;
- Seule la dihydroxyacétone ne possède pas de carbone asymétrique ;
- Ce (ou ces) carbone(s) asymétrique(s) confère(nt) des **propriétés chirales** aux molécules : **il n'existe pas de symétrie intrinsèque dans la molécule.**

Pour tous les glucides, on peut identifier s'il appartient à la famille D ou L en fonction de la configuration du C\* asymétrique le plus éloigné de la fonction carbonyle.



L- glycéraldéhyde D- glycéraldéhyde

Exemple du glycéraldéhyde représenté en Cram et en Fisher (1 C\*).

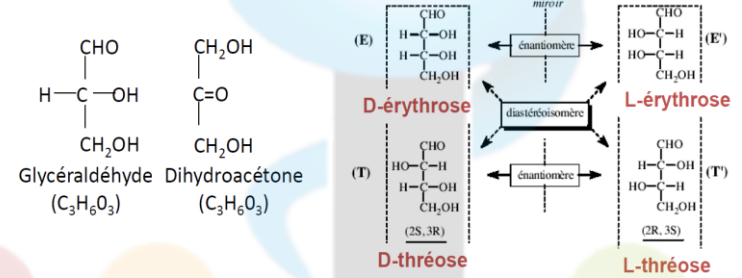
**ISOMERES**  
même Formule brute,  
mais Formule développée différentes

**Isomères de constitution** ≠

- ordre des atomes
- groupements fonctionnels

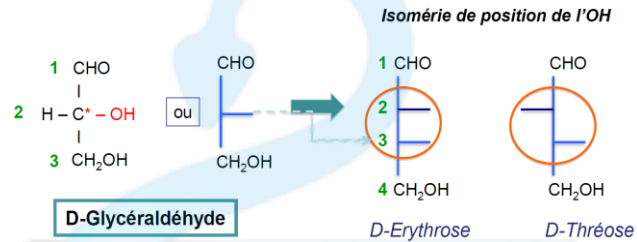
**Stéréo-isomères**

- même ordre des atomes
- orientation dans l'espace différente



Les différents types d'isomères.

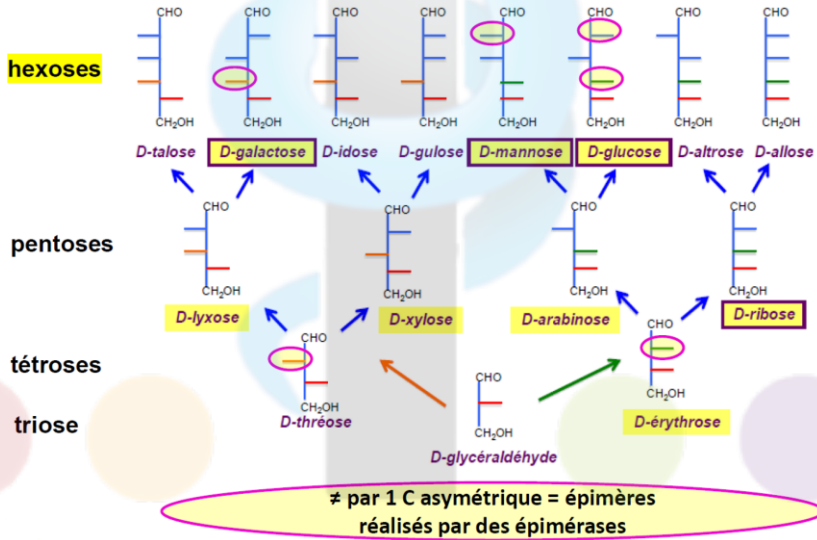
**B. Filiation des aldoses**



Filiation des aldoses : nouvelle possibilité d'isomérisie sur le carbone 2.

**Nombre de centres chiraux = nombre de C\* = n-2 C (totaux).**  
**Pour n C\* on aura 2<sup>n</sup> stéréoisomères et 2<sup>n-1</sup> couples d'énantiomères.**

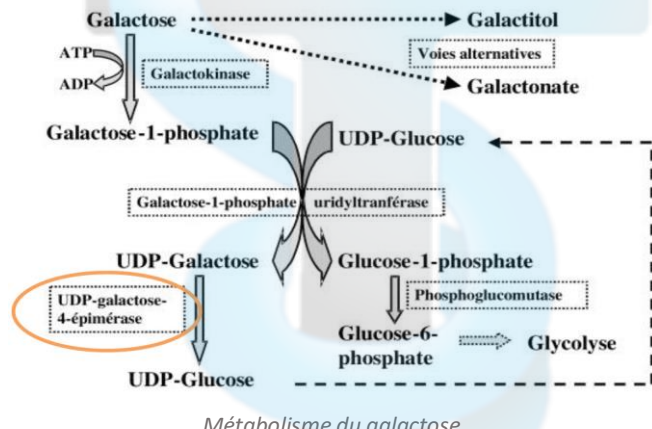
Structures des hexoses à connaître :



Filiation des aldoses (tous les glucides représentés sont de la série D).

Une **épimérase** est une enzyme permettant le passage d'un épimère à un autre par la conversion d'un seul C\*, par exemple entre le **D-mannose** et le **D-glucose**, ou entre le **D-glucose** et le **D-galactose** (donc deux épimères ne sont pas toujours issus du même ose). Cette réaction est utilisée dans le métabolisme.

**Pathologie** – la **galactosémie congénitale** → déficit de l'épimérase qui permet la conversion du galactose en glucose. Ces **patients doivent avoir une alimentation la plus pauvre en galactose possible**, notamment en évitant les laitages qui contiennent du lactose.



**C. Filiation des cétooses**

**Nombre de centres chiraux = nombre de C\* = n-3 C (totaux).**  
**Pour n C\* on aura 2<sup>n</sup> stéréoisomères.**

Structure du fructose à connaître :



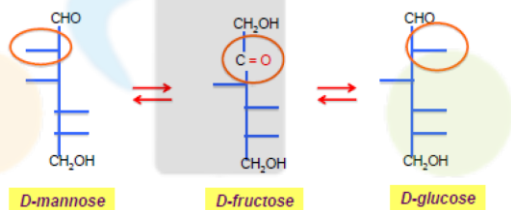
### D. Interconversion des oses

L'**interconversion** des oses est la transformation des **aldoses en cétoose** du même nombre de carbone. C'est une réaction **réversible** équilibrée réalisée par des **isomérases**.

Les oses font partie du **métabolisme intermédiaire** de la glycolyse chez l'Homme :

**Exemple** – glucose à partir du mannose.

- par le biais d'une **épimérase** ;
- soit grâce à deux **isomérases**.



Réaction d'isomérisation.

### E. Structure cyclique des oses

Forme prédominante des oses en solution : forme cyclique.

#### 1. Formation d'un héli-acétal

La **cyclisation des aldoses** revient à la formation d'un **héli-acétal**.

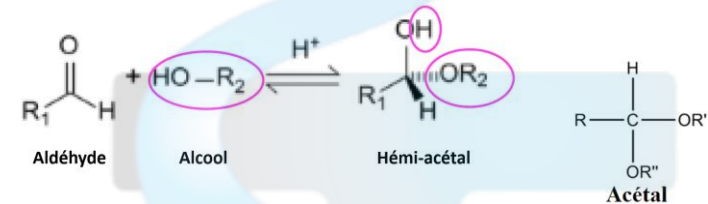
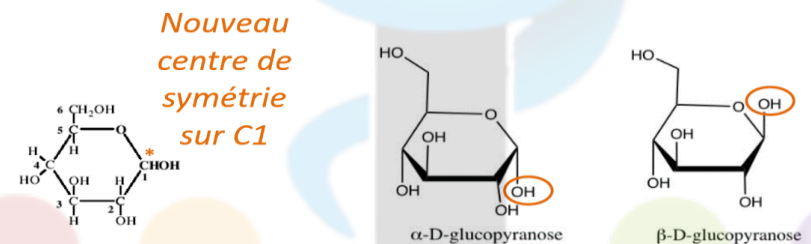


Schéma général de la formation d'un héli-acétal (aldéhyde + alcool).

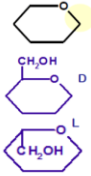
La forme cyclique habituelle stable des aldoses est la liaison **C1-C5 (pyranose)**.  
 La forme cyclique instable des aldoses est la liaison **C1-C4 (furanose)**.

La **cyclisation des aldoses** en elle-même crée un nouveau **carbone asymétrique** : le carbone 1. → Deux nouveaux isomères : les **anomères α et β**.



Cyclisation des aldoses (à gauche) et représentation des 2 anomères du D-glucopyranose (à droite).

**Représentation de Haworth** (à savoir ++++) :

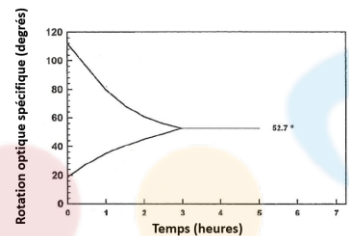
- 1) Chaîne carbonée et pont oxydique dans un plan
- 2) Oxygène orienté dans le coin en haut à droite
- 3) -CH<sub>2</sub>OH placé en haut pour les D- et en bas pour L- 
- 4) OH à droite en Fisher → en bas en Haworth  
OH à gauche en Fisher → en haut en Haworth
- 5) α-sucre ont le groupe -CH<sub>2</sub>OH et l'OH anomérique en trans
- 6) β-sucre ont le groupe -CH<sub>2</sub>OH et l'OH anomérique en cis

Diaporama du cours sur la représentation de Haworth.

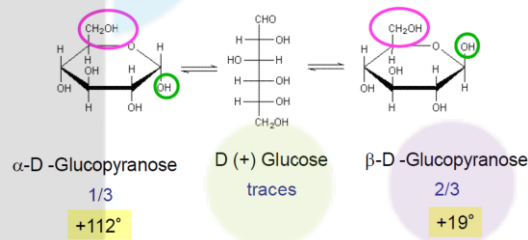
**La cyclisation des oses crée un nouveau carbone asymétrique et donc deux anomères.**  
**En représentation de Haworth, l'anomère α adopte une configuration trans et on place le OH en bas, tandis que l'anomère β adopte une configuration cis et on place le OH en haut (pour les oses de série D).**

- Équilibre entre les anomères : 1/3 d'α pour 2/3 de β ;
- Permis par **mutarotation** (le glucide repasse par la forme linéaire pour passer de α à β ou inversement).

Mais dans les structures poly-osidiques la configuration devient fixe et définitive.



Évolution des rotations optiques spécifiques de solutions aqueuses de deux formes de D-glucose (α-D-glucose : [α] = +112° et β-D-glucose : [α] = +19° au fil du temps)

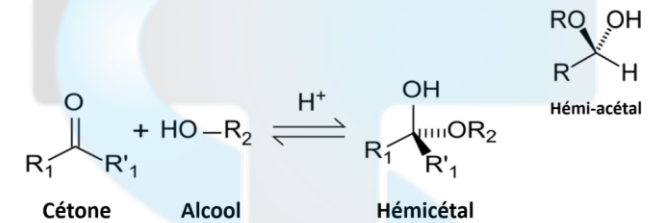


Mutarotation.

## 2. Formation d'un hémicétal

Permise par la réaction entre une cétone et un alcool.

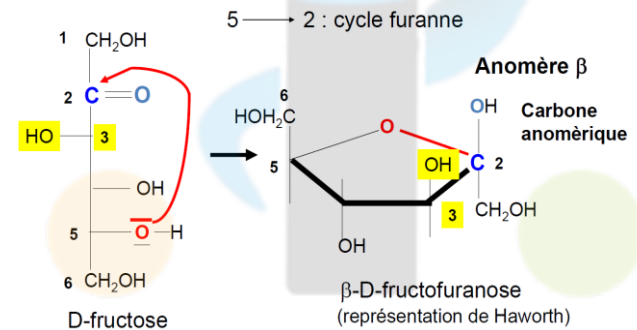
**La forme cyclique stable des cétohexoses est la liaison C2-C5 (cycle furanique).**  
**La forme cyclique instable des cétohexoses est la liaison C2-C6 (pyranose).**



Noyau à 6 sommets **pyranose** entre C2 et C6  
 Noyau à 5 sommets **furanose** entre C2 et C5

Stabilité des cycles : fonction de l'ose considéré. Schématiquement :  
 -Aldohexoses : plus stables en cycle **pyranique**  
 -Cétohexoses : plus stables en cycle **furanique**

Formation d'un hémicétal.



Cyclisation du D-fructose avec en rouge le pont oxydique.

Le carbone anomérique pour les cétooses est le C2.

En représentation de Haworth, la configuration de ce carbone permettra de déterminer si l'anomère est de forme  $\beta$  ou  $\alpha$  :

- Si la fonction OH est du même côté que le CH<sub>2</sub> OH terminal □ **configuration en cis, anomère  $\beta$**  ;
- Si la fonction OH du C2 n'est pas du même côté que le CH<sub>2</sub>OH terminal : **configuration trans, anomère  $\alpha$** .

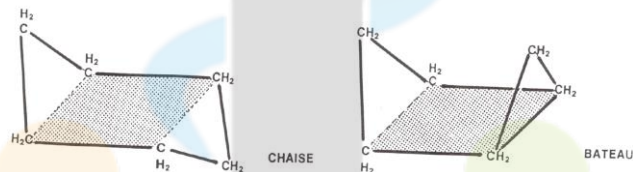
La dénomination d'un ose prendra donc en compte la **représentation cyclique** de l'ose :

$\alpha$ -	D	gluco	pyran	ose	( $\alpha$ Glcp)
$\beta$ -	D	fructo	furan	ose	( $\beta$ Fruf)
$\beta$ -	D	ribo	furan	ose	( $\beta$ Ribf)
	2	3	4	5	

Dénomination d'un ose.

### 3. conformation spatiale d'un hétérocycle pyranique

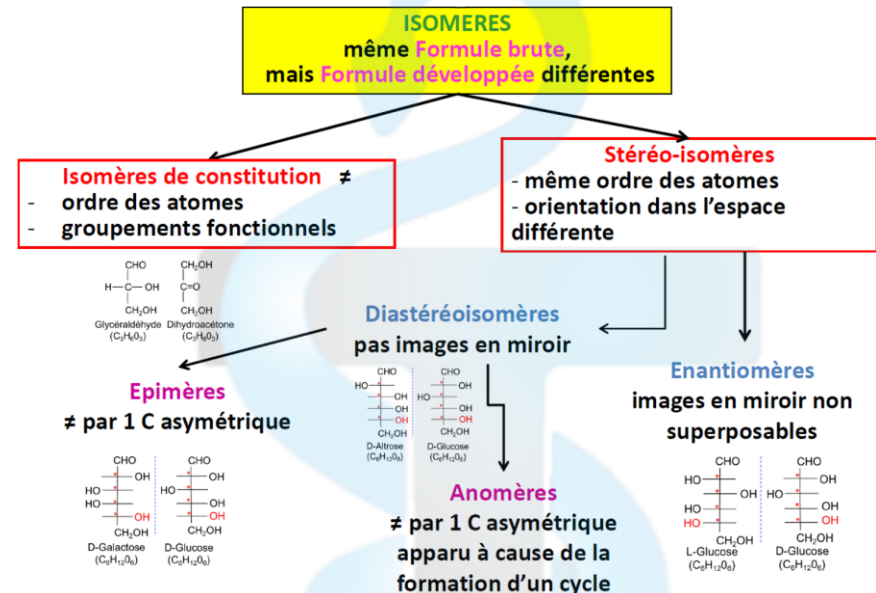
La conformation spatiale se définit par les différents arrangements spatiaux qui peuvent être obtenus par des rotations autour de simples liaisons.



Conformations spatiales des hétérocycles.

Conformation chaise : + stable, thermodynamique favorisée → conformation que prennent naturellement les hexoses.

Récapitulatif :



Résumé des différents liens d'isoméris.

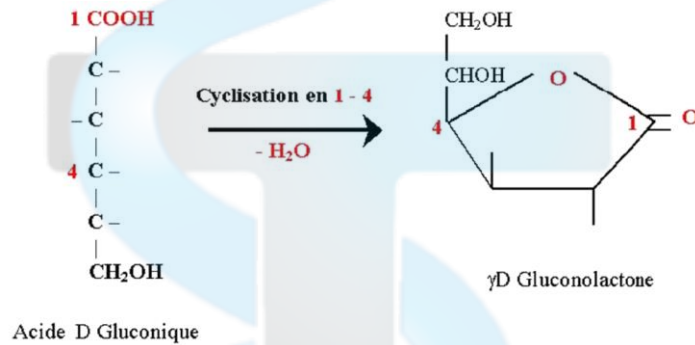
### F. Propriétés chimiques des oses

- Ils sont réducteurs en milieu alcalin :
  - ex : hémoglobine glyquée ;
- Ils peuvent former des polyalcools :
  - ex : voie du sorbitol ;
- Ils peuvent également se faire estérifier sur leurs fonctions alcool (esters de phosphate : formes métaboliquement actives des oses) ;
- Ils peuvent aussi subir des substitutions :
  - fonctions amines sur le C2, on parle alors d'hexosamine (retrouvé dans les GAG).

G. Oses particuliers

1. Acides aldoniques

- Obtenus par **oxydation de la fonction hémiacétalique** (en C1) des aldoses par les halogènes comme l'iode ;
- Suffixe « -onique ».



2. Acides uroniques

- Obtenus par **oxydation de l'alcool primaire sur le C6** ;
- Suffixe « -uronique » ;
- Rôle biologique est essentiel dans la **détoxication hépatique** par glucuroconjugaison ce qui rend les molécules plus solubles.

3. Acide N-acétyl-neuraminique NANA (acide sialique)

- Obtenus par **condensation de l'acide pyruvique et du mannosamine (N-acétyl-mannosamine)** → molécule à 9C ;
- Acétylé : donne l'acide N-acétyl-neuraminique (NANA) aussi appelé acide sialique ;
- Constituants des glycoprotéines et glycolipides de la paroi des cellules eucaryotes, composent également les mucus.

4. Vitamine C : acide L-ascorbique

- Vitamine hydrosoluble, essentielle car pas synthétisée chez l'homme ;
- Seule sa forme L est active ;
- Cofacteur indispensable de plusieurs oxydoréductases, via son pouvoir anti oxydant, du métabolisme ;
- Régénérée par le glutathion ;
- Carence : scorbut.

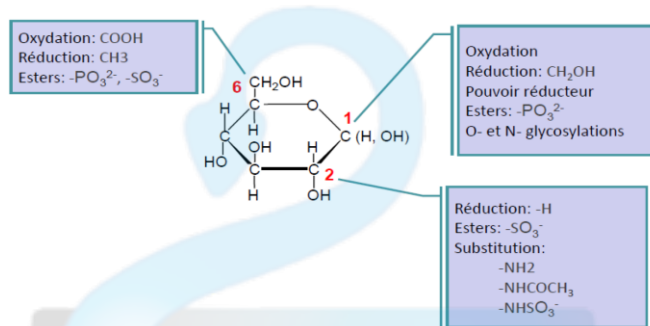
H. Liaison glycosidique

Liaisons des oses aux protéines par des liaisons N ou O-glycosidiques :

- Uniquement sur le carbone 1 de l'ose en question.



**La N-glycosylation est une modification cotraductionnelle qui a lieu dans le RE.**  
**L'O-glycosylation est une modification post-traductionnelle qui a lieu dans le golgi.**



Résumé des modifications que peut subir l'ose.

### III. Osides : les oligosides

- Osides : combinaisons d'oses → hydrolysables.



Schéma récapitulatif de la classification des glucides



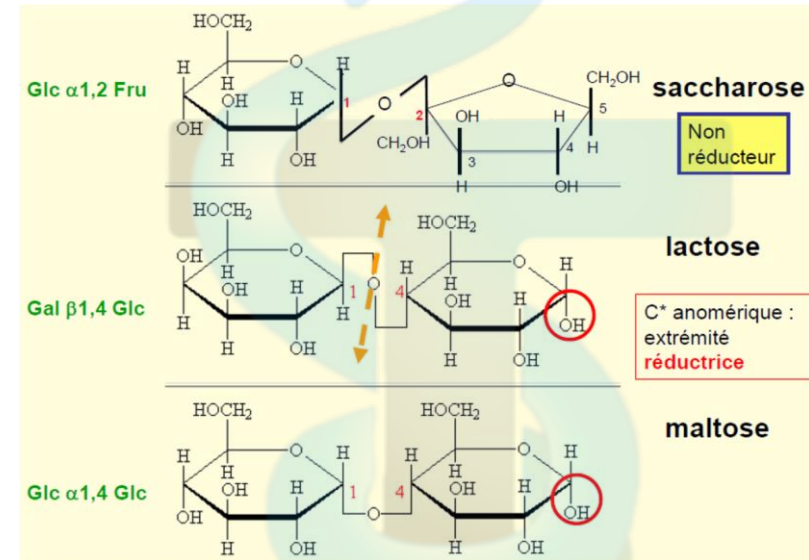
Formation d'une liaison osidique.

#### A. Oligosides particuliers : les diholosides

- Si les deux résidus sont identiques (= un seul type d'ose) : diholoside **homogène** ;
- Si les deux oses sont différents : diholoside **hétérogène**.

Un diholoside réducteur possède une fonction hémiacétalique libre.

Résumé des différents diholosides à bien connaître :



Résumé des différents diholosides à connaître.

#### B. Autres oligosides

- Triholosides (généralement du saccharose allongé d'un côté ou de l'autre par un autre résidu osidique), tétraholosides, pentaholosides etc. ;
- Certains oligosides sont des **antibiotiques** à l'image de la streptomycine qui est un antibiotique à large spectre (action sur la paroi bactérienne).



## IV. Osides : les polyosides

Polyosides : propriétés à former des gels : ils peuvent former des réseaux moléculaires qui vont pouvoir capturer l'eau, ce qui donne leur un aspect visqueux.

### A. Homopolyosides

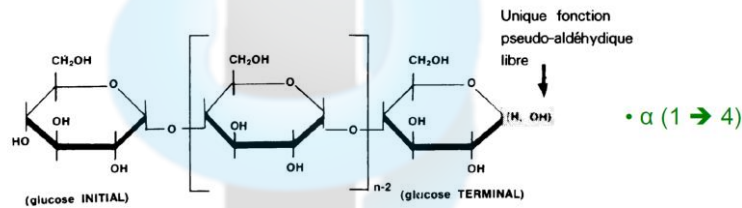
Après hydrolyse, les homopolyosides ne libèrent qu'un seul type d'ose. Les plus importants sont les **glucosanes**.

**On compte trois principaux glucosanes : l'amidon, la cellulose et le glycogène.**

#### 1. Amidon

20 % d'amylose en moyenne, **liaisons (α1-4)**.

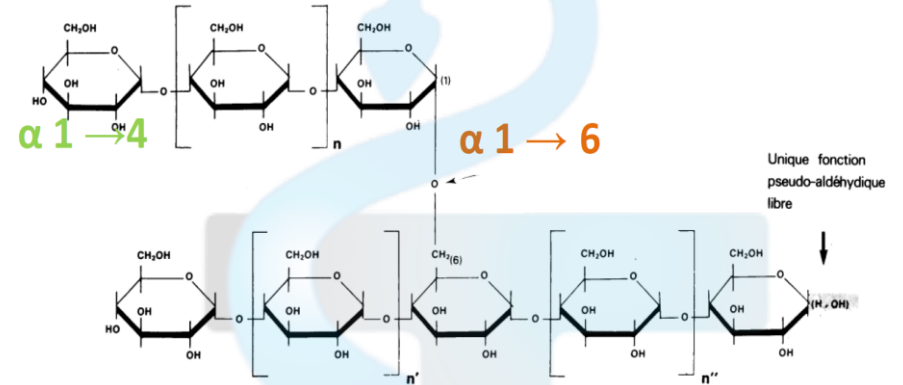
##### Amylose



Formule de l'amylose.

80% d'amylopectine en moyenne : **amylose (α1-4)** mais sur lesquelles viennent s'attacher des **chaînes latérales** par **liaison (α1-6)** glucosidique.

##### AMYLOPECTINE



Formule de l'amylopectine.

- Surtout hydrolysée par des α-glycosidases au niveau de la muqueuse intestinale ;
- La structure arborescente permet également un stockage plus important du glucose.

#### 2. Glycogène

Forme de stockage du glucose au niveau hépatique et musculaire :

- **Réserve d'énergie faible par rapport aux besoins ;**
- **Structure similaire à l'amylopectine mais plus fortement ramifiée,** possède des chaînes moins longues et plus de liaisons (α1-6) glucosidiques ;
- Iode : donne coloration brune ;
- Pour sa formation : glucose devra être sous forme active, c'est à dire sous forme d'**UDP-glucose (uracile-di-phosphate-glucose)** ;
- Possède **une seule extrémité réductrice.**

### 3. Cellulose

- Constituant fondamental des végétaux (fibres dans le langage courant), confère de la **rigidité et de la résistance** aux parois des cellules végétales.
- Condensation linéaire de molécules de D-glucopyranose unies par des liaisons osidiques ( $\beta$ 1-4) ( **$\beta$ , 1-4)-D-glucopyranose** ;

**⚠ L'homme ne possède pas d'enzyme capable d'hydrolyser !**

- Rôle dans le transit.

#### B. Glycosaminoglycanes (GAG)

Deux groupes de GAG selon leur localisation et leur rôle biologique :

- **GAG de structure** (MEC, TC) ;
- **GAG de sécrétion** (mucus) ;

Condensations d'un nombre élevé d'unités diosidiques élémentaires constituées de deux oses différents :

- Les unités diholosiques, répétées n fois, sont généralement constituées d'un **acide hexuronique** (le **D-glucuronate (GlcA)** ou bien le **L-iduronate (IdoA)**), et d'une **hexosamine**, souvent N-acétylée (glucosamine ou bien du N-acétylgalactosamine, du N-acétylglucosamine ou encore des dérivés sulfates (O-sulfatation en C2, C4 ou C6)).

Ces GAG pourront, via un site d'ancrage (invariable) composé de trois oses, s'accrocher aux protéines via une sérine appartenant à la protéine : on obtient des protéoglycanes.

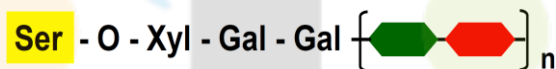


Schéma du site d'ancrage.

**La plupart des GAG sont unis à des structures protéiques, le complexe se nomme alors protéoglycane. Les protéoglycanes sont constitués à 95 % de GAG et à 5 % de protéines.**

- Polyanions : attirent ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  donc absorption eau +++ ;
- **Propriétés visco-élastiques** des tissus et des articulations.

Distinction :

- **polymères simples** : constitués d'un D-glucuronate et d'une hexosamine :
  - ex : l'acide hyaluronique et le chondroïtine sulfate ;
- **copolymères** : + complexe :
  - ex : dermatane sulfate, le kératane sulfate et l'héparine.

**Pathologie – les mucopolysaccharidoses** : déficits portant sur les enzymes de leur métabolisme. Ce sont des pathologies graves où nous retrouverons une élimination massive de GAG dans les urines.

#### C. Protéoglycanes

- Part glucidique + part protéique (part protéique minoritaire, 5%) :
  - ex : aggrecane ;
- Présente des GAG constitués de chondroïtine sulfate et de kératane sulfate ;
- Possède des charges négatives entraînant des appels d'eau □ **fonctions d'hydratation et de résistance aux forces compressives du cartilage** ;
- Architecture en sapin.

### D. Peptidoglycanes

- **Polyosides** retrouvés dans la **paroi bactérienne** ;
- Généralement constitués de N-acétylglucosamine et de N-acétylmuramate reliés entre eux par des liaisons ( $\beta$ 1-4).

### E. Hétérosides

- Structures plutôt petites tandis que les hétéroglycanes seront de taille plus importante (glycoprotéines, glycolipides, etc.).

**Les hétérosides correspondent à l'association d'un ose avec une partie aglycone (non-osidique) qui peut être un lipide ou bien une protéine (ou molécules ressemblant aux stéroïdes). Ils sont très variés et abondants dans les produits végétaux.**

#### 1. O-hétérosides

O pour **alcool ou phénol** sur la partie aglycone :

- Ex : hétérosides de stérols / flavonoïdes / phyto-œstrogènes.

#### 2. S-hétérosides

S pour le soufre du **groupement thiol** sur la partie aglycone :

- Retrouvés dans cresson et moutarde.

#### 3. N-hétérosides

N pour l'azote du **groupement aminé** sur la partie aglycone :

- Ex : nucléotides.

### F. Hétéroglycanes (font partie des hétérosides)

#### 1. Glycoprotéines

- Part protéique (+++++) avec greffe par des liaisons covalentes de chaînes d'oses ;

- Retrouvés dans les membranes, dans des sécrétions, dans le sang, constituent certains récepteurs, etc. ;
- La **glycosylation** des protéines permet de **moduler** leur **structure**, et donc leur **fonction**, sans modifier l'information génétique :
  - Ex : hormones hypophysaires LH / FSH / HCG.

#### 2. Glycolipides

Lipides membranaires :

- Jouent un **rôle important dans le cerveau** ;
- Impliqués dans la maladie de Tay-Sachs ;
- Essentiels pour déterminer le **groupe sanguin** d'un individu :
  - la présence ou l'absence de sucres particuliers qui définit les groupes sanguins A, B et O (antigène de nature glucidique) ;
  - le groupe sanguin **O** est « **donneur universel** » ;
  - le groupe sanguin **AB** est « **receveur universel** ».