

LES GLUCIDES

I/ Introduction

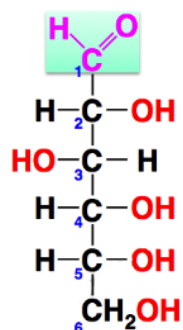
Les glucides sont d'une importance cruciale pour l'organisme :

- Δ Rôle **énergétique++**, 40 à 50% des calories de l'organisme
- Δ Rôle de **réserve** énergétique (foie et muscle surtout) sous forme **glycogène**
- Δ Rôle de **protection**, de **soutien** des cellules et de **reconnaissance** (communication cellulaire via glucides)
- Δ Constituant des molécules comme les **acides nucléiques**, les coenzymes...

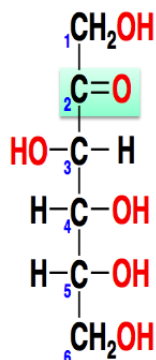
II/ Les oses ou monosaccharides

Oses= Monosaccharides = glucides simples **solubles dans l'eau** et **NON hydrolysables** composés de **3 à 7 atomes de carbones**

- Δ 1 carbone porteur d'une fonction **aldéhyde** ou **cétone**
- Δ 1 fonction **alcool** sur tous les autres carbones
- Δ 1 fonction **réductrice** pour certains oses
- Δ Formule chimique $(CH_2O)_n$



Aldoses : fonction Aldéhyde sur le premier carbone (C1)



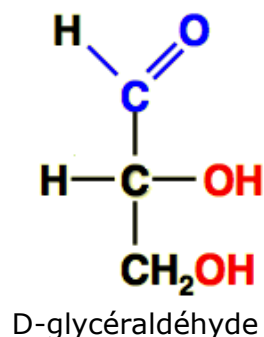
Cétose : fonction Cétone sur le deuxième carbone (C2)

a) Classification des oses

Les oses sont classés selon leur nombre de carbones et selon leur fonction aldéhyde ou cétone

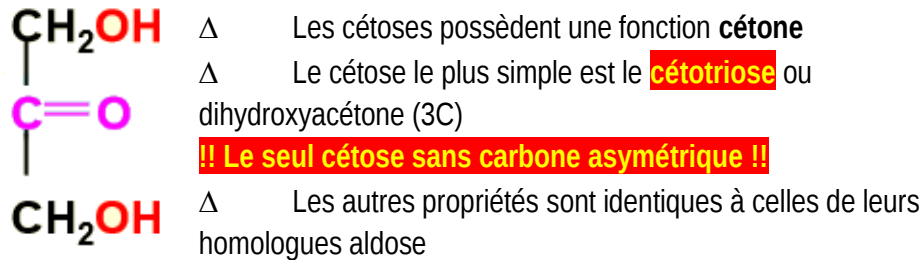
Nombre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	Triose	Aldotriose	Cétotriose
4	Tétrade	Aldotétrade	Cétotétrade
5	Pentose	Aldopentose	Cétopentose
6	Hexose	Aldohexose	Cétohexose

b) Les aldoses



- Δ Les Aldoses possèdent une fonction **aldéhyde**
- Δ L'aldose le plus simple est le **glycéraldéhyde** (3C) possédant déjà un carbone asymétrique
- Δ Ils possèdent **TOUS** au moins un **carbone asymétrique** (pouvoir rotatoire de la lumière)

c) Les cétooses



Pas de carbone asymétrique pour le kétotriose → Pas de série L ou D

III/ Isomérisation et filiation chimique des oses

Définitions !! à bien connaître !!

Isomérisation	Cause	Exemple
Isomères	Même formule chimique mais possédant une <u>structure</u> différente	Glucose, fructose, mannose, galactose
Isomères de fonction	Même formule chimique avec des <u>fonctions</u> différentes (aldéhyde/cétone)	Glucose et fructose
Enantiomères	2 stéréo-isomères image l'un de l'autre dans un miroir et non superposables. Les deux membres sont associés soit série D soit série L	D-glucose et L-glucose
Epimères	Même formule chimique mais qui diffèrent par la configuration d'un C asymétrique	Glucose et galactose (épimères en C4)
Anomères	Même formule chimique mais différent par la position dans l'espace du [-OH] du C anomérique	β -D-glucopyranose et α -D-glucopyranose

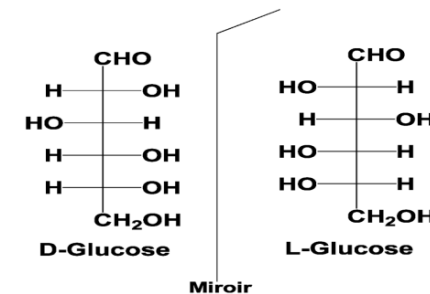
a) Les énantiomères

Un carbone asymétrique (C*) est un carbone relié à 4 résidus différents :

- Δ Les **aldoses** possèdent N-2 carbones asymétriques
- Δ Les **cétooses** possèdent N-3 carbones asymétriques

N = nombre d'atomes de carbones de la molécule

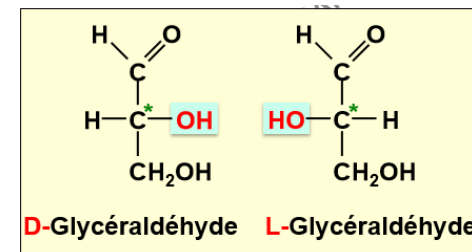
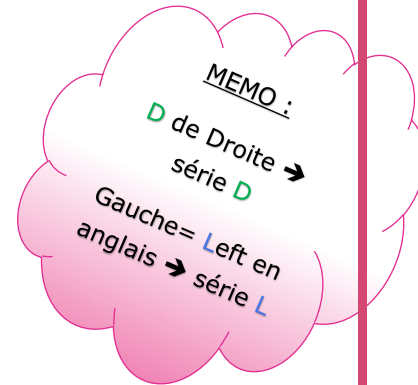
Les carbones asymétriques permettent de différencier des **énantiomères** de séries L et D (comme pour les Acides Aminés)



Pour différencier les séries L et D on fait appel à la représentation **Fisher**. C'est le **dernier carbone asymétrique** qui définit la série :

Groupe hydroxyle à Droite > série **D**

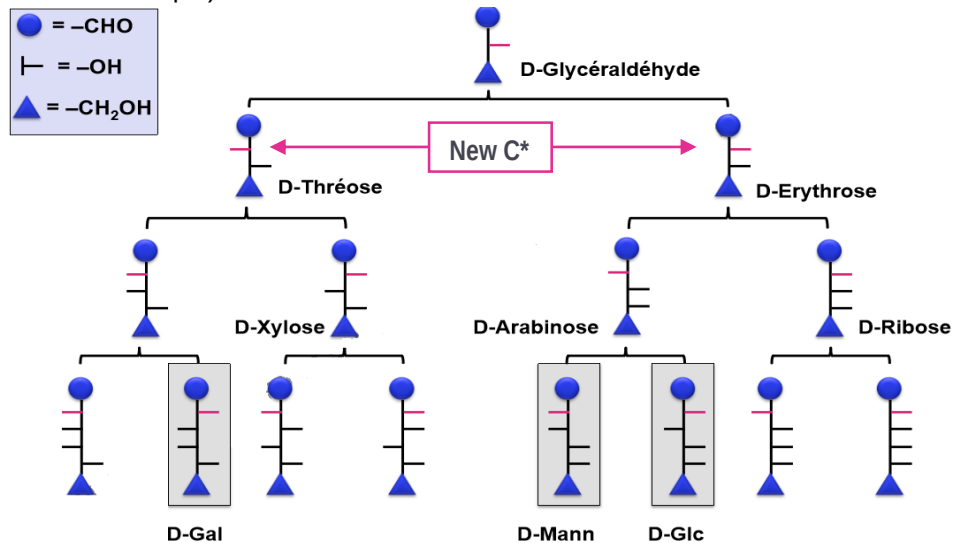
Groupe hydroxyle à gauche > série **L**



Les **sucres** naturels sont majoritairement de la **série D** (≠AA où c'est l'inverse)

b) Filiation et épimères

- Lorsque l'on ajoute un carbone après la fonction réductrice (C1) du glycéraldéhyde, on obtient un **nouveau carbone asymétrique** qui donne naissance à **deux épimères** et ainsi de suite
- Les épimères ne diffèrent que par la configuration d'un seul C*, ce sont des **isomères** mais **PAS** des **énantiomères** (ils ont la même formule chimique)

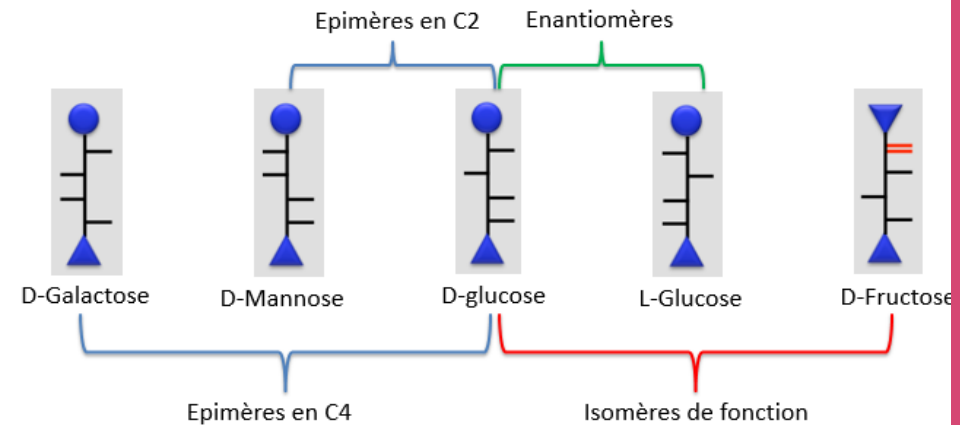


MEMO :

Mannose : « Haut les mains »

Glucose : « Doigt d'honneur »

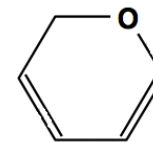
c) Exemples à connaître !!



IV/ Structure cyclique des oses

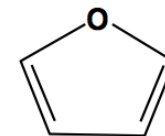
- La structure **linéaire** des oses n'est **PAS thermodynamiquement favorable** → à partir de 5C, les oses vont former des cycles grâce à la réactivité **entre l'hydroxyle et le carbonyle**.
- Moins de 1%** des oses (de + de 5C) dans la nature gardent une conformation linéaire !

On retrouve deux formes de cycles différentes :



Pyrane

Cycle à 5C



Furane

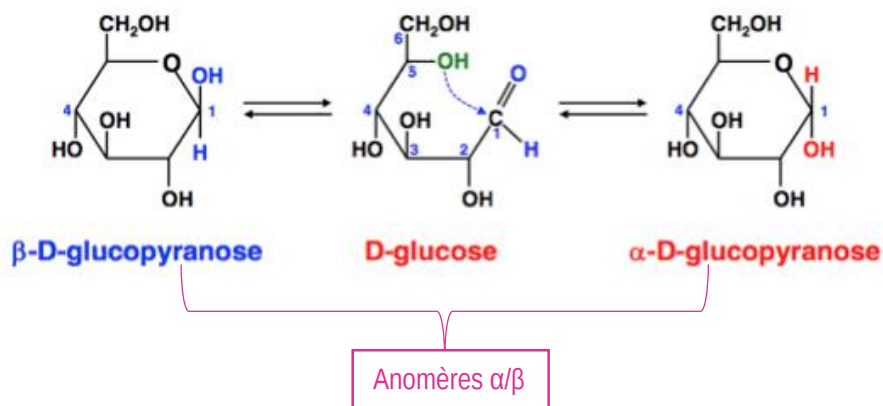
Cycle à 4C

La cyclisation entraîne (pour cétones et aldoses) : ♥

- Δ La formation d'une fonction hémiacétal, condensation des groupements **carbonyles** et hydroxyles
- Δ Un **changement de nom**
Exemple : D-glucose → D-glucopyranose OU D-glucofuranose
- Δ La formation d'un nouveau carbone asymétrique ; le carbone anomérique qui donne naissance à deux **anomères α et β**.
L'anomère **α** qui exprime le **OH** de l'hémiacétal vers le **bas**, le **β** vers le **haut**.

L'anomère est un cas particulier de l'épimérie de par une différence de **conformation du carbone anomérique**.

Lors de la cyclisation, les propriétés d'énantiomères ne sont pas modifiées (séries L et D)

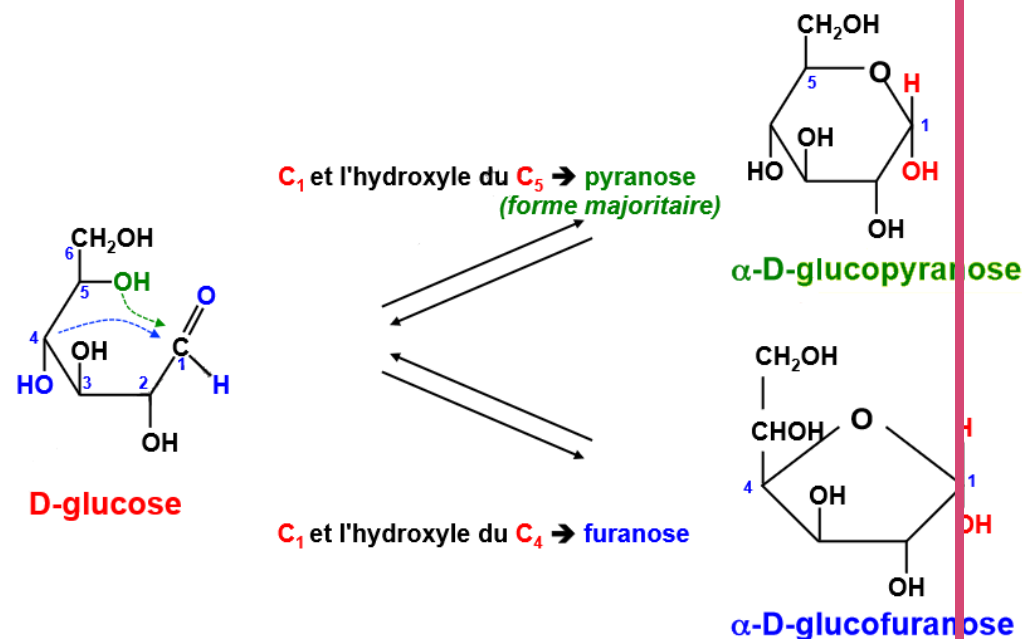


- Δ Le passage d'un anomère à l'autre est permis par le phénomène de **mutarotation** et requiert un passage par la forme **linéaire** du sucre.
- Δ En solution : **équilibre chimique** entre les deux anomères (mutarotation).
Ainsi, à Ph=7.1 pour le glucose **1/3 α** et **2/3 β (majoritaire)** (99% du glucose sous forme cycle).

Cyclisation des Aldoses : (C anomérique : C1)

C1 et C5 réagissent : **glucopyranose** (forme la plus stable)

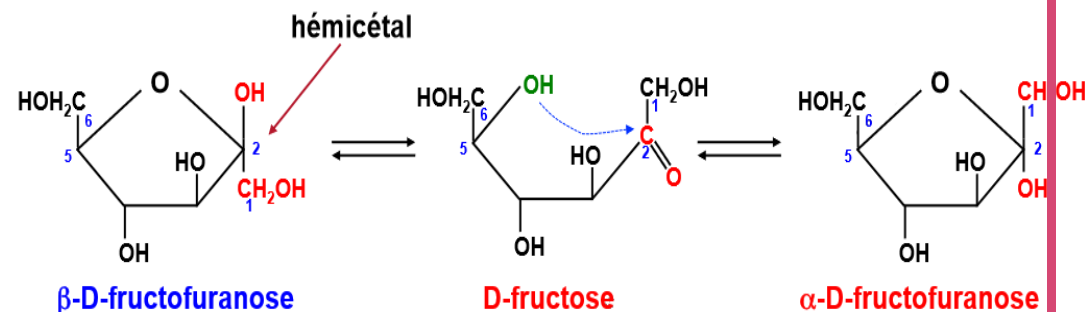
C1 et C4 réagissent : **glucofuranose**



Cyclisation des Cétones : (C anomérique C2)

C2 et C5 réagissent : **fructofuranose**

C2 et C6 réagissent : **fructopyranose**



VI/ Propriétés associées au carbone anomérique

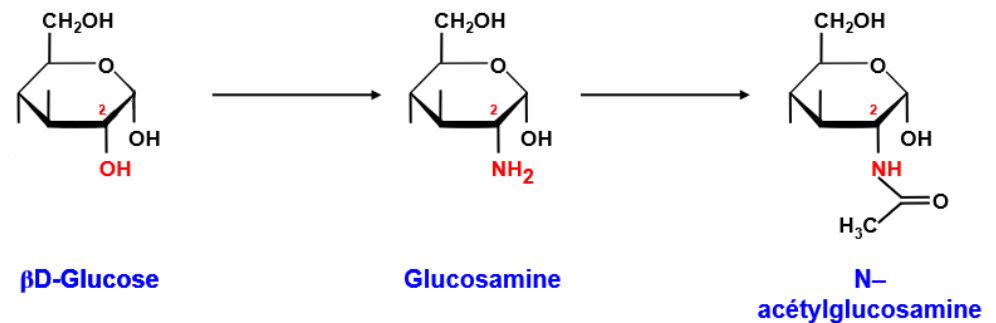
a) Propriétés associées au carbone anomérique

- La fonction **aldéhyde** des oses confèrent aux sucres des **propriétés de réducteur**, cette propriété s'exprime seulement si le carbone anomérique n'est déjà **pas engagé** dans une liaison.
- En effet l'ose doit pouvoir se **linéariser** pour faire office de réducteur ce qui n'est pas possible si une liaison est engagée
- Les **cétooses** de base ne sont **pas réducteurs**, mais le phénomène **d'énolisation** permet à l'hydroxyle de **C1** d'être oxydé.

Le test à la **liqueur de Fehling** permet de caractériser les aldoses par leurs propriétés réductrices.

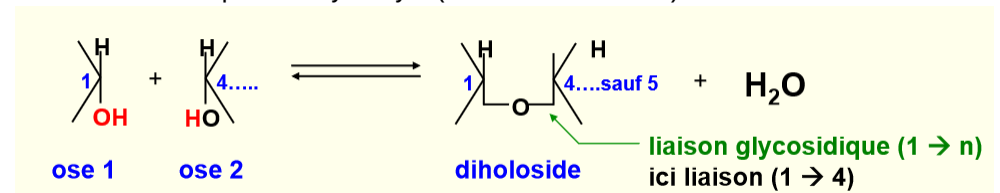
b) Réaction des monosaccharides

- Les oses peuvent s'engager dans de **nombreuses réactions** différentes : l'estérification, la réduction, l'oxydation, l'isomérisation, la mutarotation. (cf diapo)
- Ils réagissent aussi avec des groupements **amines** sur le **C1 et le C2 des aldoses**, **C2 des cétooses**. Liaison de type **N-glycosidique** (OH remplacé par NH₂) avec possible **acétylation**.
- On forme des **osamines**, constituants des **hétérosides**, la glucosamine et le **galactosamine** sont essentiels et peuvent s'acétyler
Exemple : N-acétylglucosamine



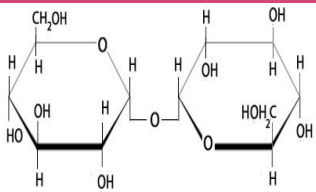
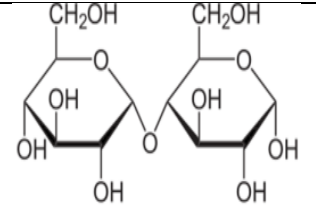
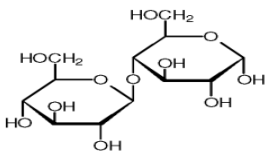
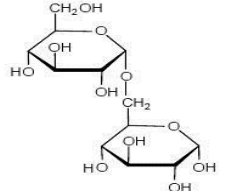
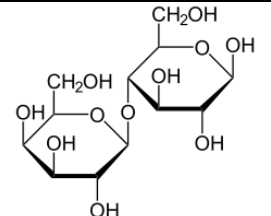
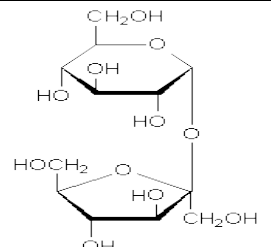
c) Liaison osidique ou glycosidique

- Condensation de la fonction **hémiacétal** d'un ose avec la fonction **alcool** ou la fonction **hémiacétal** d'un autre ose aboutissant à un **diholoside** ou **disaccharide**.
- Au moins un de ces 2 carbones anomériques++** doit être impliqué dans la liaison par son hydroxyle (fonction hémiacétal).



- Si les fonctions réductrices (hémiacétals) des 2 oses sont engagées dans une liaison osidique : le diholoside n'est pas réducteur
- Si l'une des fonctions réductrices est disponible : le diholoside est réducteur
- Etat du 1^{er} carbone anomérique de la liaison signalée par α ou β

La liaison osidique est aux glucides ce que la liaison peptidique est aux protéines.

	Structure des disaccharides	Compo°	Liaison	Réducteur	Remarques
Tréhalose		α -D-glucose + α -D-glucose	$\alpha(1 \rightarrow 1)$	NON	Condensation de la fonction hémiacétalique de chacun des oses
Maltose		α -D-glucose + β -D-glucose	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	Oui	Peu abondant à l'état libre. Obtenue lors de la digestion des polyholosides (amidon) par action des amylases. En condition physio, peut s'hydrolyser en 2 glucose par la maltase
Cellobios		α -D-glucose + β -D-glucose	$\beta(1 \rightarrow 4)$	Oui	Non hydrolysé dans l'organisme par la maltase en raison de sa liaison
Isomaltose		α -D-glucose + β -D-glucose	$\alpha(1 \rightarrow 6)$	Oui	
Lactose		β -D-galactose + D-glucose	$\beta(1 \rightarrow 4)$	Oui	Présent dans le lait des mammifères Hydrolysé par la lactase en glu + galac L'intolérance au lactose est liée à un déficit en lactase
Saccharose		α -D-glucose + β -D-fructose	$\alpha(1 \rightarrow 2)$	NON	Sucre alimentaire provenant de la canne à sucre ou de la betterave

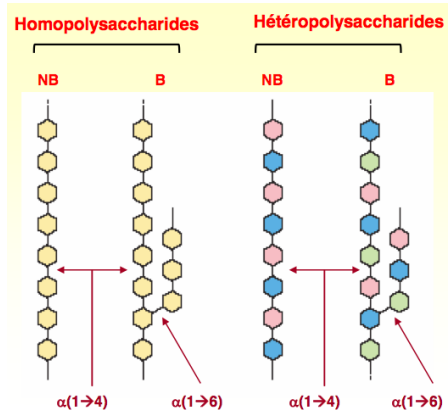
VI/ Les holosides

a) Les principaux holosides à connaître

b) Les Polyholosides ou polysaccharides

Les sucres se retrouvent majoritairement sous forme polymérique à l'état naturel, ce sont les polysaccharides, strictement glucidique.

2 formes possibles :



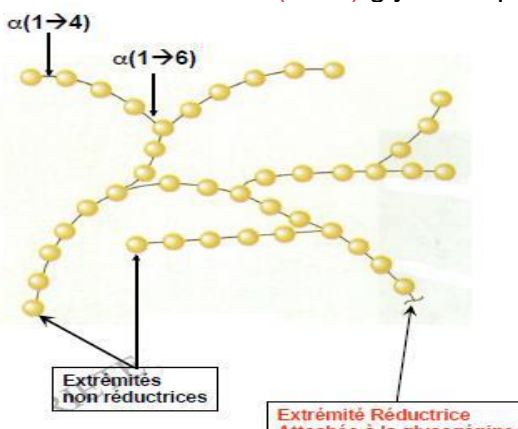
- Δ Les homopolysaccharides : un seul monomère répété n fois
Exemple : amidon/glycogène
- Δ Les hétéropolysaccharides : deux ou plusieurs sortes de monomères
- Δ Lorsque les monomères sont toujours associés par la même liaison osidique : structure non branchée : $\alpha(1 \rightarrow 4)$
- Δ Si plusieurs types de liaison : structure branchée $\alpha(1 \rightarrow 4) + \alpha(1 \rightarrow 6)$

Les polysaccharides ou glycanes diffèrent par :

- Δ La nature des monomères
- Δ Les liaisons qui les unissent
- Δ La longueur de la chaîne
- Δ Le degré de ramification

L'ensemble ne dépend pas directement du code génétique (\neq protéines) mais des enzymes et de leur régulation.

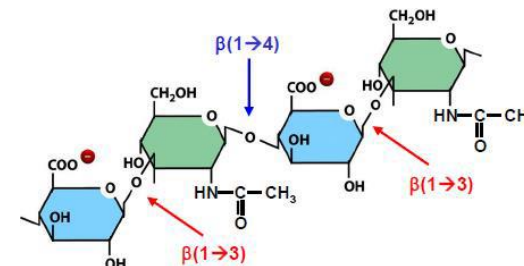
Certains polysaccharides servent de réserve énergétique :

Nom	Composition	Remarque
Amidon	Mélange d' amylose (non ramifiée) et d' amylopectine (ramifiée) <ul style="list-style-type: none"> - Amylose : résidus glucose unis par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$ - Amylopectine : résidus glucoses unis par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$ et des ramifications de type $\alpha(1 \rightarrow 6)$ tous les <u>24 à 30 glucoses</u> 	<ul style="list-style-type: none"> - Polyholoside végétal le plus souvent abondant. Sa masse moléculaire est variable selon l'espèce végétale. Elle peut atteindre plusieurs millions. - Moins ramifié que le glycogène
Glycogène	Constitué de résidus de glucoses unis par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glycosidiques avec des ramifications tous les <u>8 à 10 résidus</u> résultant de liaisons $\alpha(1 \rightarrow 6)$ glycosidique 	<ul style="list-style-type: none"> - Forme de stockage du glucose dans le FOIE et les MUSCLES - Une seule extrémité réductrice liée à la glycogénine - De nombreuses extrémités NON réductrices (reconnues par les enzymes dégradant le glycogène ou permettant son allongement)

VII/ Les hétérosides

	Composition	Rôle
Glycoprotéine (GP)	<p>Il s'agit d'hétéroprotéines résultant de la fixation covalente d'une fraction glucidique (=glycane) sur une protéine</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'enchaînement glucidique est court (=20 oses), souvent ramifié et structurellement diversifié. - Les GP peuvent posséder 5% des glucides → confère un environnement fortement hydrophile à la protéine 	<p>Les fractions (=cupule) glucidique est composée de plusieurs groupe d'osides :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Monosaccharide - Glucosamine et galactosamine souvent acétylées - Acide-N-acétylneuraminique (NANA) souvent en pos° terminale et responsable de caractère acide des GP <p>Très répandues dans la nature, elles possèdent des fonctions biologiques très variées :</p>
	<p>Protéines et glycanes sont associés par des liaisons covalentes de 2 types :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) N-glucosidique établie : <ul style="list-style-type: none"> - Entre fct amide de la chaîne latérale de l'asparine +++ - Et la fct réductrice du 1^{er} ose (=Canomérique) qui est le N-acétylglucosamine 2) Liaison O-glycosidique (=osidique) établie : <ul style="list-style-type: none"> - Entre OH de la chaîne lat de la SERINE +++ ou de la THREONINE+++ - Et la fct réductrice du 1^{er} ose qui est le 	<ul style="list-style-type: none"> - Repliement des prot - Interact° cellule-cellule <p>⇒ Contact, transfert d'info°</p> <ul style="list-style-type: none"> - Protect° des prot par la cupule glucidique - Implicat° dans la spécificité des groupes sanguins

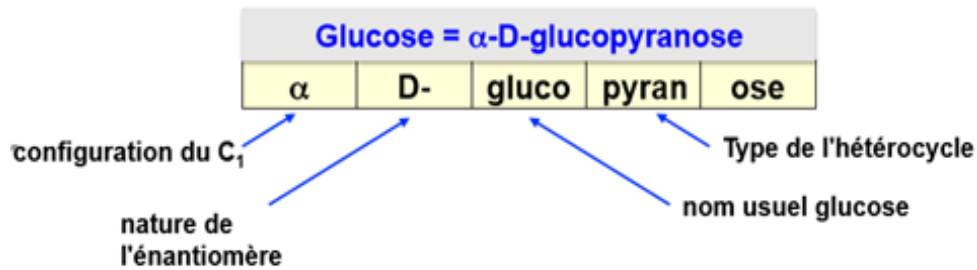
		<p>N-acétylgalatosamine</p> <p>→ Les AA impliqués sont localisés dans des séquences consensus (de 3-4 AA)+++</p>	
Glycolipides	<p>Lipides membranaires où les parties hydrophiles sont constituées par des oligosaccharides+++, localisés sur le feuillet externe de la memb plasmique. L'enchainement glucidique est court.</p> <p><u>Exemple</u> : galactocérébroside= AG+ 1 galactose Ganglioside= AG + glucose + galactose + Nac-galactosamine + NANA</p>	<p>Le cerveau et les neurones en sont riches → aident à la conduction nerveuse et à la formation de myéline</p> <ul style="list-style-type: none">- Rôle dans la transduction du signal dans les cellules	
Protéoglycane	<p>L'unité de base des protéoglycanes se compose d'une protéine de base liée de façon covalente avec des glysaminoglycane (GAG) +++ La partie glucidique est beaucoup plus importante que dans les glycoprotéines. Le point d'attache sur la protéine est une SERINE (liaison covalente)</p> <p><u>Exemple</u> : de GAG non estérifié : l'acide hyaluronique Il est composé :</p> <ul style="list-style-type: none">- D'une séquence disaccharide répétitive : Ac glucuronique + Nac glucosamine liée par la liaison β(1 → 3)- Les séquences disaccharides sont liées entre elles par liaison β(1 → 4)	<p>Les cellules des mammifères peuvent produire 40 types de protéoglycanes</p>	



Précisions et détails :

Le carbone C5 des hexoaldoses ne peut pas s'engager dans une liaison osidique puisque son hydroxyle est condensé dans la fonction hémiacétal

Nomenclature :



Classification des Glucides

