

Les glucides

LAS 2023

Pr JL Carré



# LES GLUCIDES

du grec, γλυκισ = doux, sucré

➤ **Synonymes = Sucres**

= Hydrates de Carbone  $C_n (H_2O)_n$      $C_n H_{2n} O_n$

**Sucres simples (oses) + combinaisons (osides)**

➤ **Composés biologiques les + abondants sur terre :**

➤ **cellulose, chitine**



# Rôles des glucides

- **Source d'énergie :**
  - immédiate (**glucose**), de réserve (**amidon, glycogène**)
- **Rôle structural**
  - **cellulose, chitine, ac. hyaluronique ...**
- **Partie intégrante de la structure de certaines macromolécules**
  - **Ac nucléiques, coenzymes, antibiotiques...**
- **Rôle dans les signaux de reconnaissance cellulaire**
  - **glycanes des glycoprotéines et des glycolipides**  
déterminants antigéniques des bactéries ou des gr. sanguins



# Classification

## OSES

(monosaccharides)



- . Oses simples : Glucose, Galactose...
- . Dérivés d'oses : Osamines, ac. uroniques
- . Oses complexes : Ac. neuraminique

## . Holosides ( oses )

- Oligosides : saccharose, maltose... (n<10)
- Polyosides :
  - homogènes* : amidon...
  - hétérogènes* : Ac. hyaluronique.

## OSIDES

(polysaccharides)

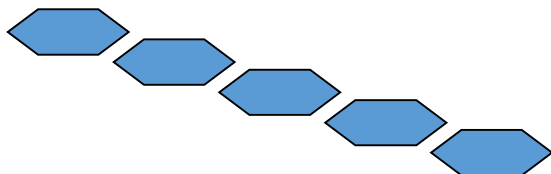
Hydrolyse



oses

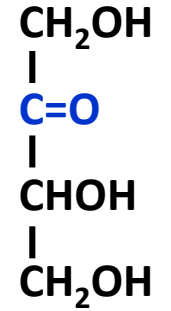
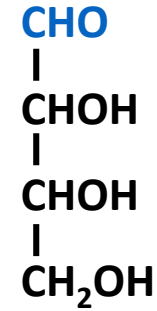
## . Hétérosides ( oses + aglycone )

- Hétérosides végétaux
- glycoprotéines, glycolipides
- nucléosides

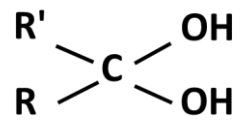


# LES OSES

**Définition :** Les oses sont des polyalcools renfermant une fonction à caractère **aldéhydrique** ou **cétonique**



Un polyalcool est une molécule ayant 2 ou + de 2 fonctions alcool sur autant de C ≠



Ceci n'est pas un C avec 2 alcools, mais la forme hydratée d'une cétone ou d'un aldéhyde



# LES OSES

Nomenclature :

Aldéhyde  
Cétone

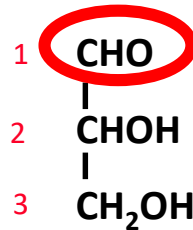
Aldose  
Cétose

Nb de C

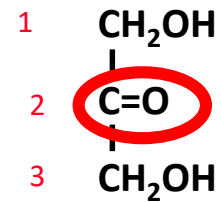
trioses  
tétroses  
pentoses  
hexoses  
heptoses .

Aldohexose, cétohexose...

Oses les plus simples = trioses

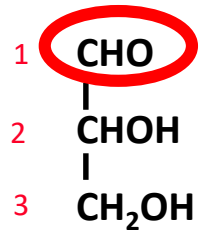


Glycéraldéhyde

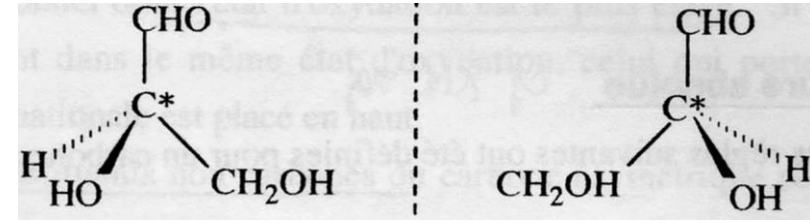


Dihydroxyacétone





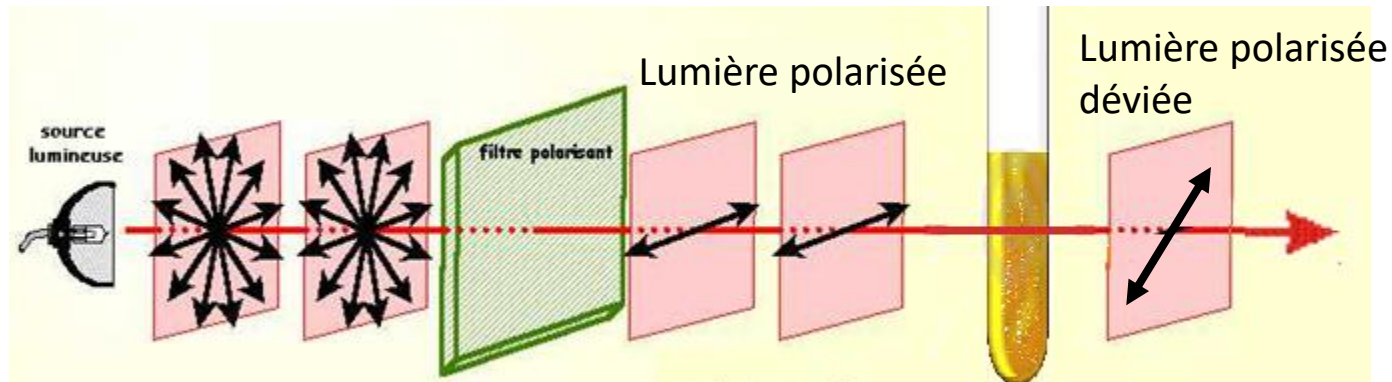
Glycéraldéhyde



Le C2 est asymétrique , cad substitué par 4 substituants différents : CHO, H, OH, et CH2OH.

Le glycéraldéhyde peut donc exister sous 2 formes, images l'une de l'autre dans un miroir, que l'on appelle **enantiomères**

Ces énantiomères sont des isomères optiques qui dévient la lumière polarisée en sens inverse

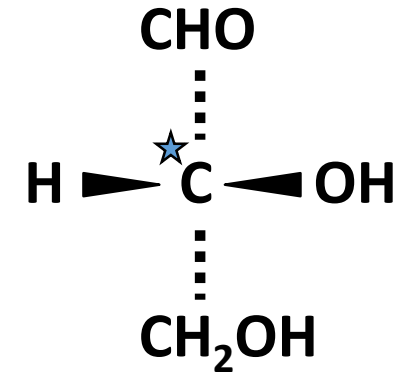
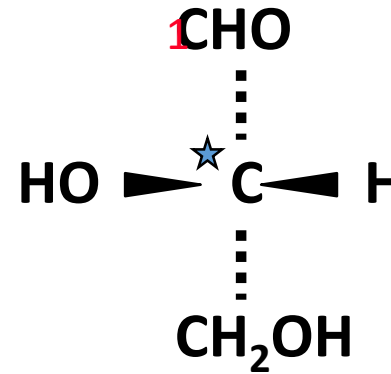
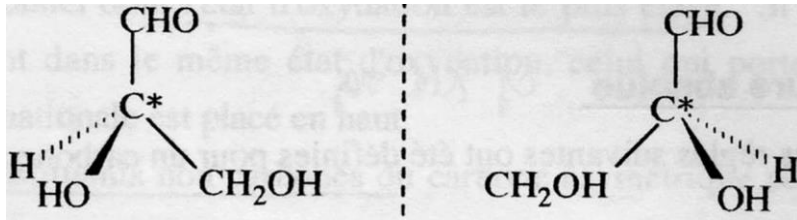


Solution contenant un des énantiomères



Comment écrire les énantiomères du glyceraldehyde ?

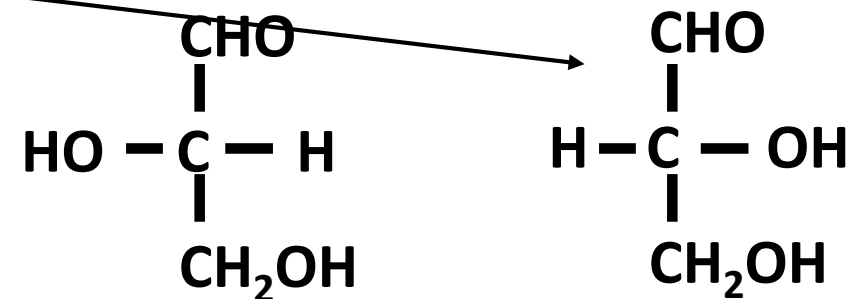
Au lieu de



Selon les conventions de Fischer (1902) : on place les atomes de C sur un axe vertical, les liaisons en arrière du plan du tableau sont en pointillés, celles en avant du plan sont les flèches noires

Si le OH est à droite, il s'agit du D-glycéraldéhyde  
S'il est à gauche, c'est le L-glycéraldéhyde

En projection de Fischer, le glycéraldéhyde sera représenté ainsi :

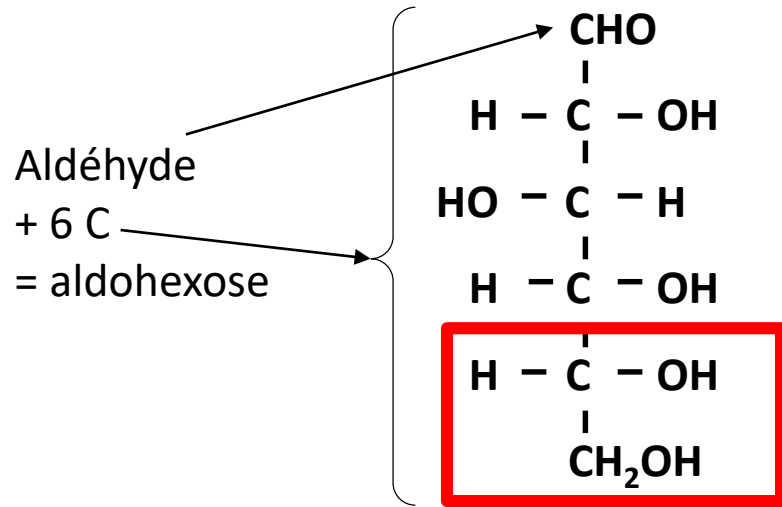


**Projection de Fischer**

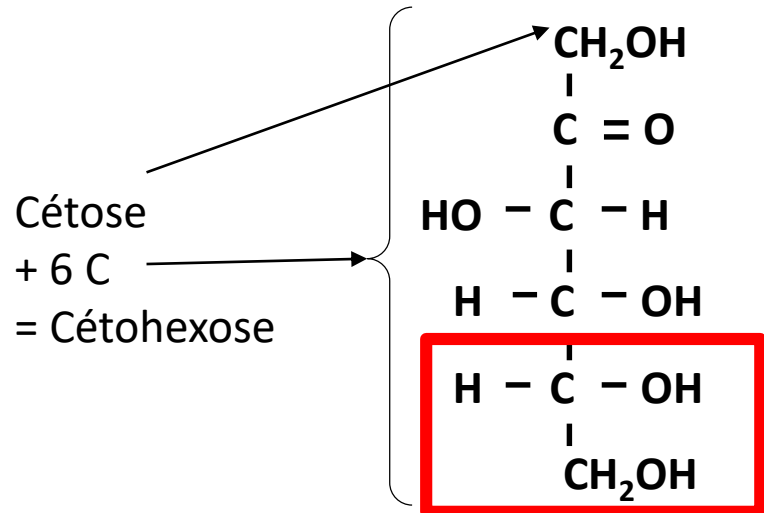
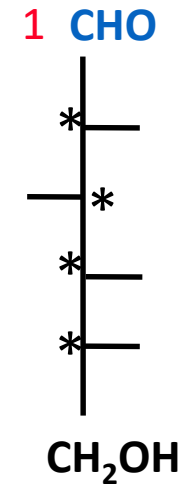




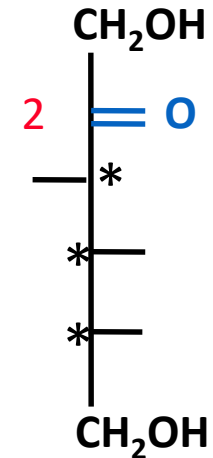
La représentation la plus souvent adoptée pour écrire les sucres dérive de la représentation de Fischer



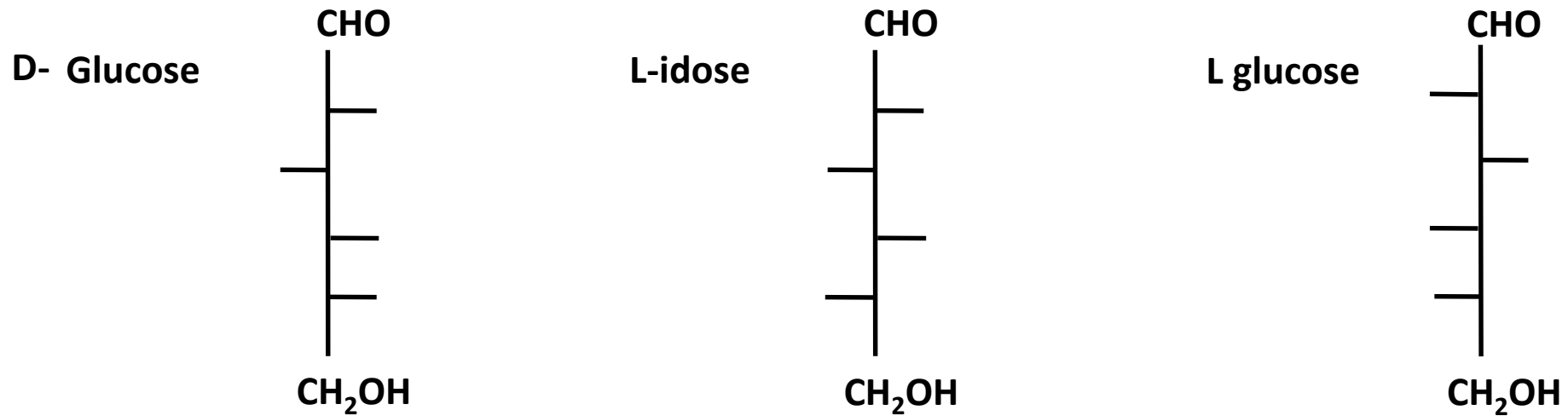
D- Glucose



D- Fructose

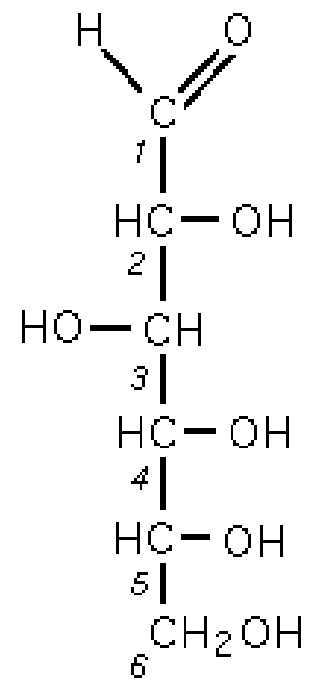


L'appartenance à une série D ou L d'un sucre est donné par la position du OH porté par l'avant-dernier C de la chaîne.

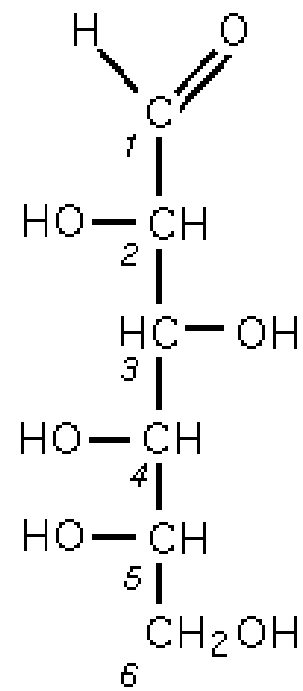
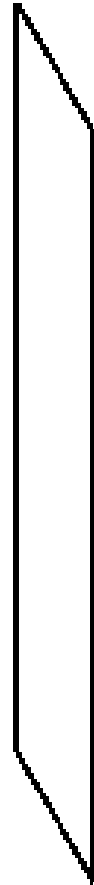


La position du OH porté par l'avant-dernier C de la chaîne ne préjuge pas du pouvoir rotatoire de l'ose.



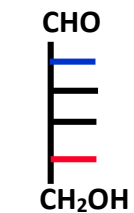


D-Glucose

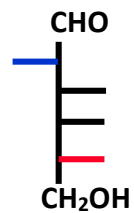


L-Glucose

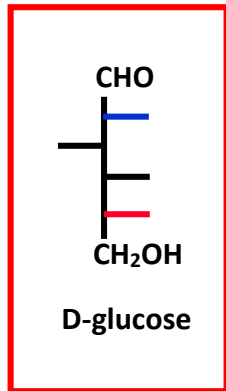




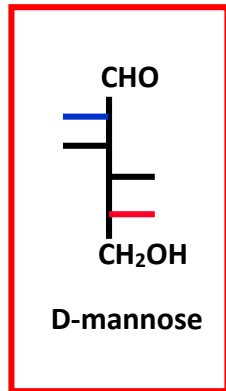
D-allose



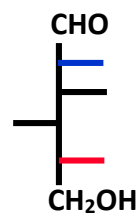
D-altrose



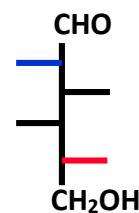
D-glucose



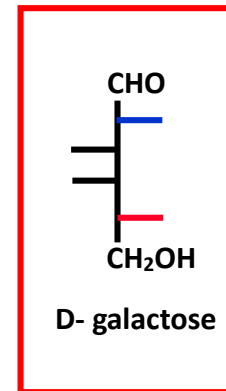
D-mannose



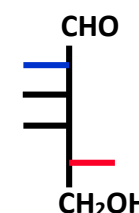
D-gulose



D-idose



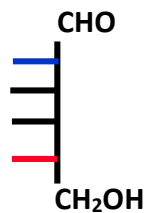
D-galactose



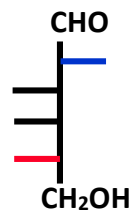
D-talose

Épimère en 2 du glucose

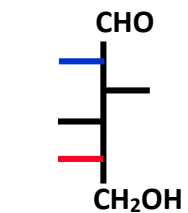
Épimère en 4 du glucose



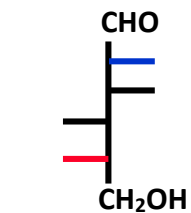
L-allose



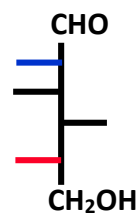
L-altrose



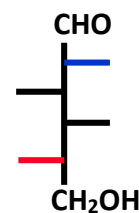
L-glucose



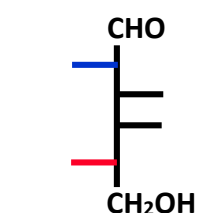
L-mannose



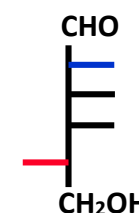
L-gulose



L-idose



L-galactose



L-talose



## Forme cycliques des sucres

- Les formes cycliques **naturelles** dérivent de la formation d'un pont oxydique entre le C de la fct aldehyde ou cétone (C1 pour les aldoses, C2 pour les cétooses ) et une fct alcool, C4 ou C5 pour les aldo hexoses, C5 ou C6 pour les cétohexoses
- La forme cyclique est **plus stable** que la forme linéaire;
- Conséquence de cette cyclisation : apparition d'un C\* supplémentaire =>

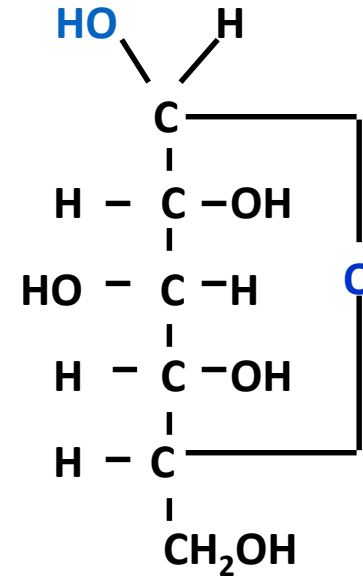
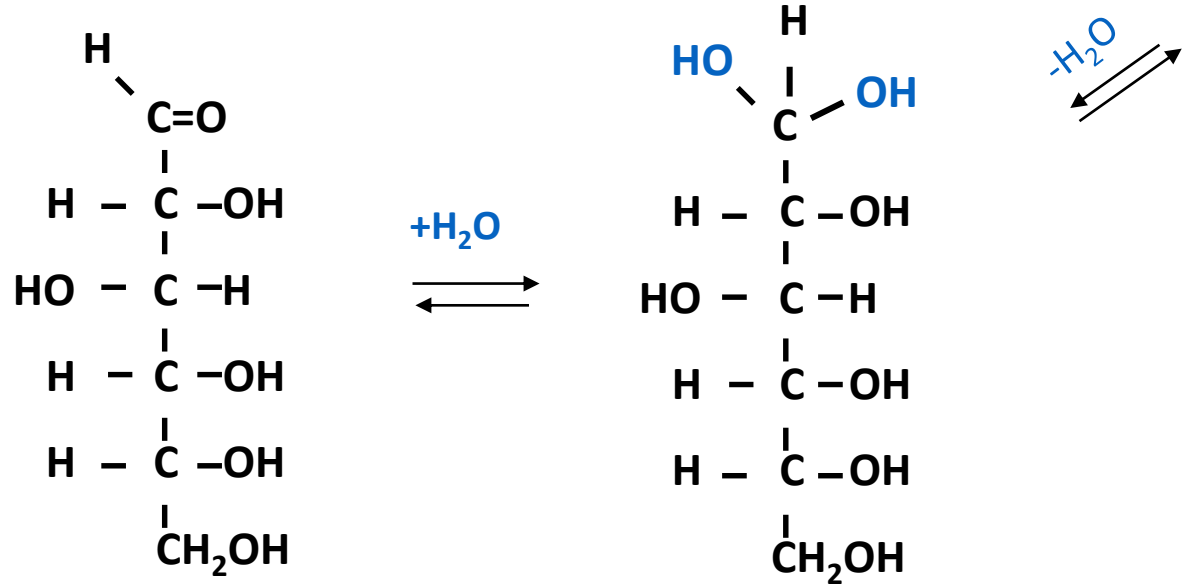
2 stéréo isomères appelés anomères



# Structure cyclique des oses

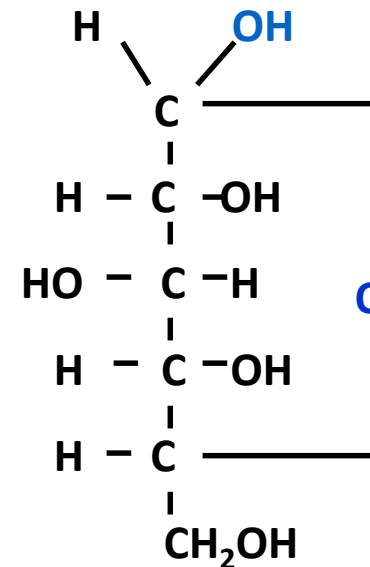
(nombre de carbone >4)

Formation d'un **hémiacétal** interne



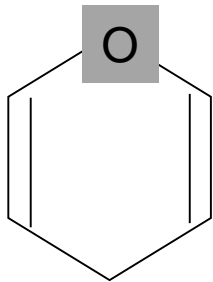
Réaction entre un des deux ols  
avec un alcool => **hémiacétal**

**Apparition d'un nouveau C\*** => 2 stéréoisomères  
appelés « **anomères  $\alpha$  et  $\beta$**  »

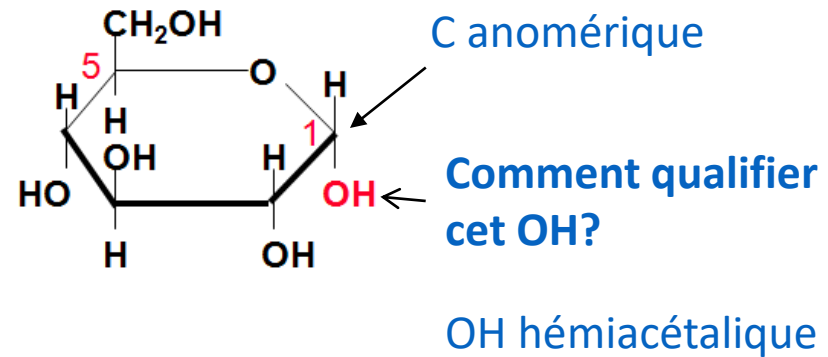
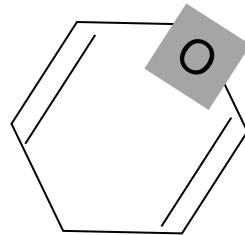


## Représentation de Haworth (1937)

Les C et l' O de l'hétérocycle sont représentés dans un plan horizontal par un cycle hexagonal ou "pyranique" par analogie avec le pyranne (Cyclisation C1-C5)

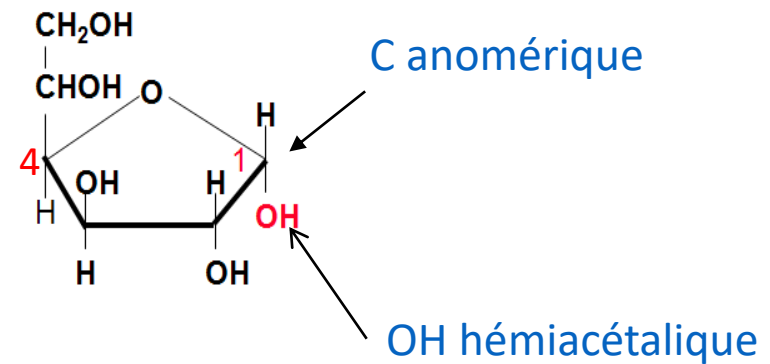
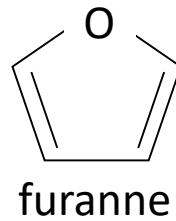


pyranne



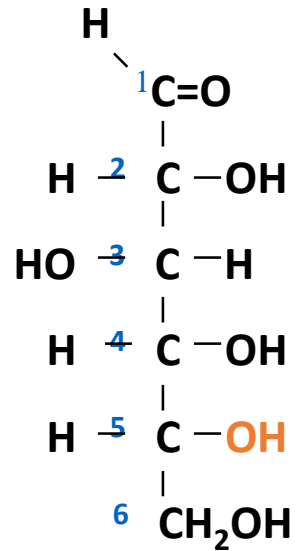
## Représentation de Haworth (1937)

par un cycle pentagonal ou "furanique" par analogie avec le furanne  
(Cyclisation C1-C4)





Comment passer de la forme linéaire à la forme cyclique ?  
Exemple du D- Glucose sous forme “pyranique” (Cyclisation C1-C5)



D-Glucose

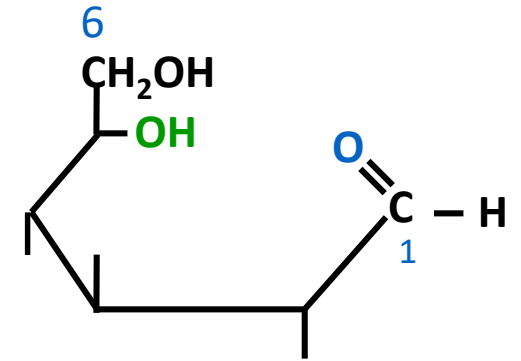
Enroulement de la molécule (sens horaire)

Rotation de l'OH porté par le C5 pour se mettre dans le plan des C => conséquence : le C6 passe au dessus du plan

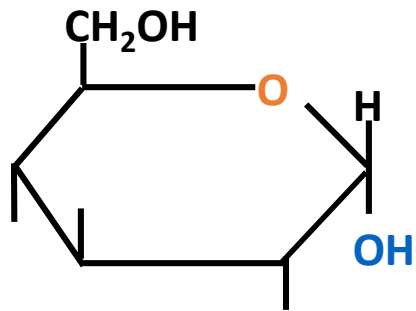
Tous les aldohexoses de la série D sous forme pyranique ...



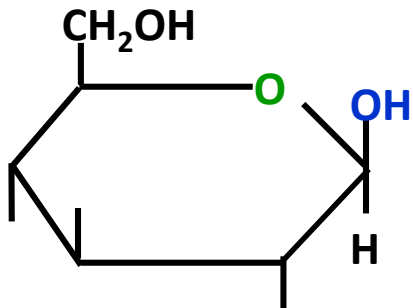
Série D: C<sub>6</sub> au-dessus du plan



- H<sub>2</sub>O



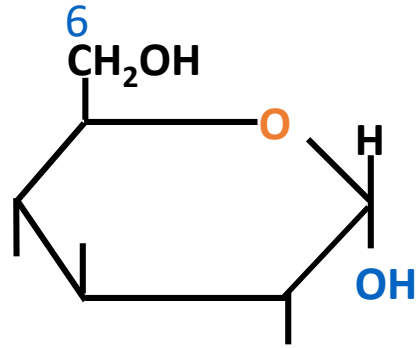
Apparition d'un nouveau  
centre d'asymétrie :  
le C anomérique



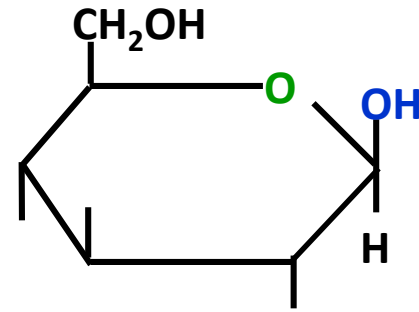
Avec deux isomères

Anomère  $\alpha$  : OH hémiacétalique au-dessous du plan  
Anomère  $\beta$  : OH hémiacétalique au-dessus du plan

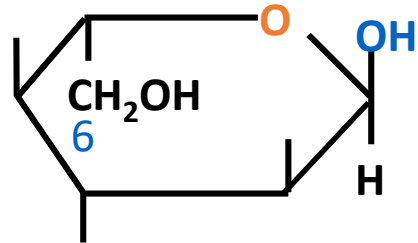




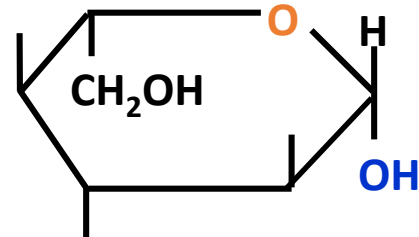
$\alpha$ -D-glucopyranose



$\beta$ -D-glucopyranose



$\alpha$ -L-glucopyranose



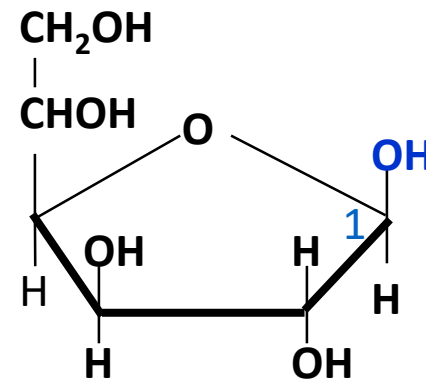
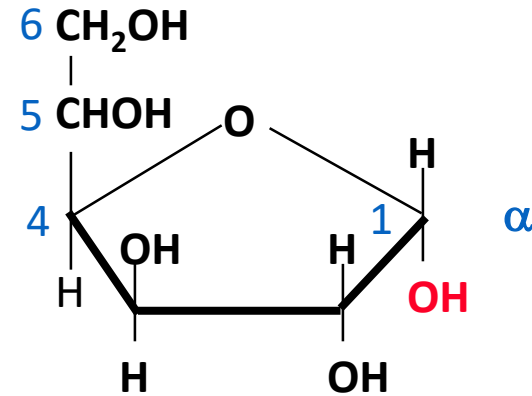
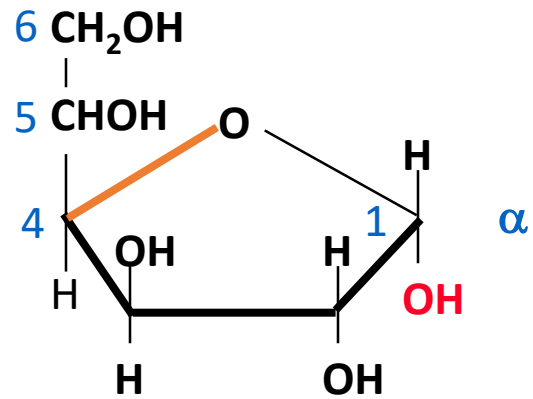
$\beta$ -L-glucopyranose

$\alpha$ -D-glu et  $\alpha$ -L-glu  
= énantiomères

$\beta$ -D-glu et  $\beta$ -L-glu  
= énantiomères



D- Glucose sous forme "furanique" (Cyclisation C1-C4)



2 anomères  
 $\alpha$  et  $\beta$

Pour la série D :

Anomère  $\alpha$  : OH hémiacétalique au-dessous du plan

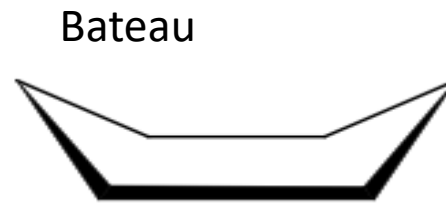
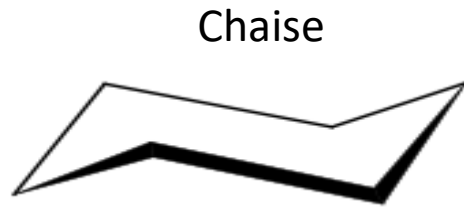
Anomère  $\beta$  : OH hémiacétalique au-dessus du plan

**D-glucofuranose**  
(C1– C4)



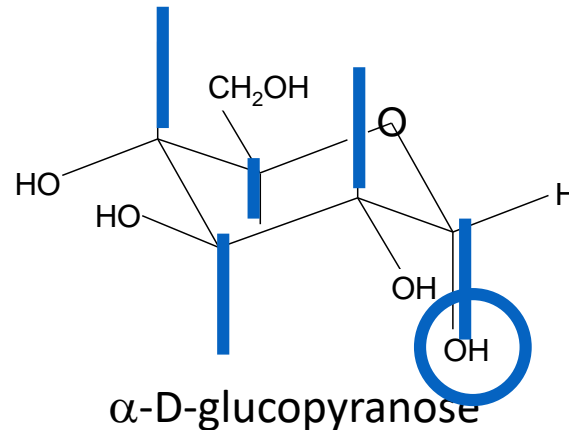
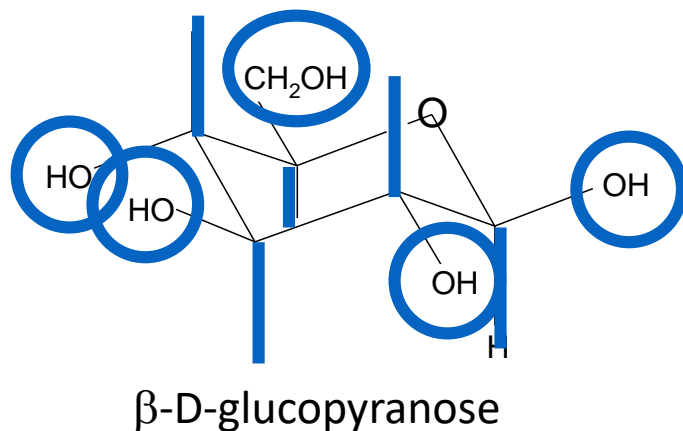
## Formes bateau et chaise du cycle pyranique

La représentation hexagonale de Haworth n'est qu'une approximation. L'hétérocycle pyranique n'est pas plan  
=> plusieurs conformations



Les substituants peuvent être dans 2 positions: axiale (perpendiculaire au plan) ou équatoriale (dans le plan moyen)

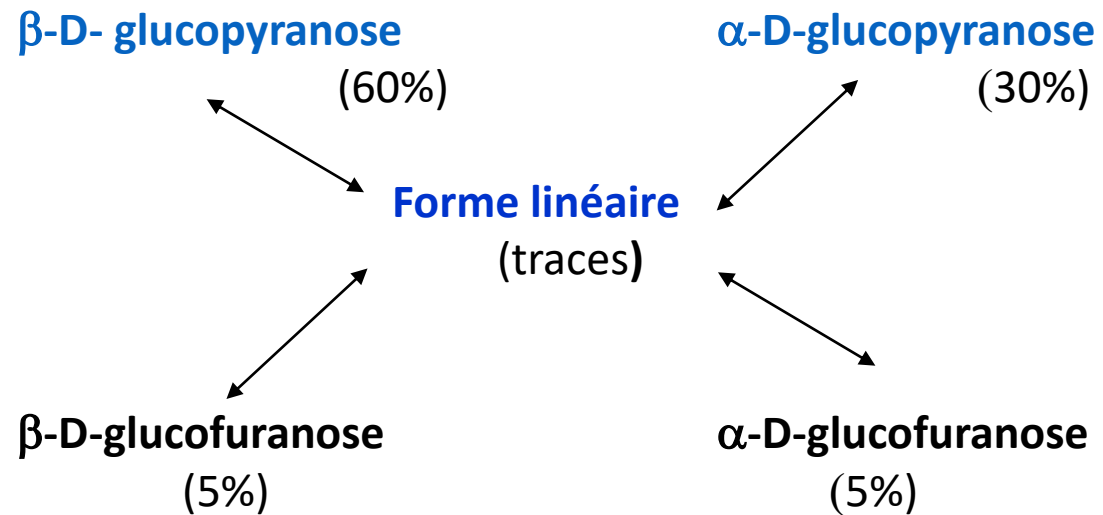
La conformation la plus stable est celle où les plus gros substituants sont en position équatoriale



D-glucopyranose : Anomères essentiellement sous forme de chaise.  
L'anomère  $\beta$ , avec 5 substituants en position équatoriale est prépondérant sur l'anomère  $\alpha$  (1 substituant en axial).



Lorsqu'on met un ose en solution => équilibre entre les formes cycliques  $\alpha$  et  $\beta$  qui ont des pouvoirs rotatoires différents



La forme cyclique thermodynamiquement la plus stable est prépondérante

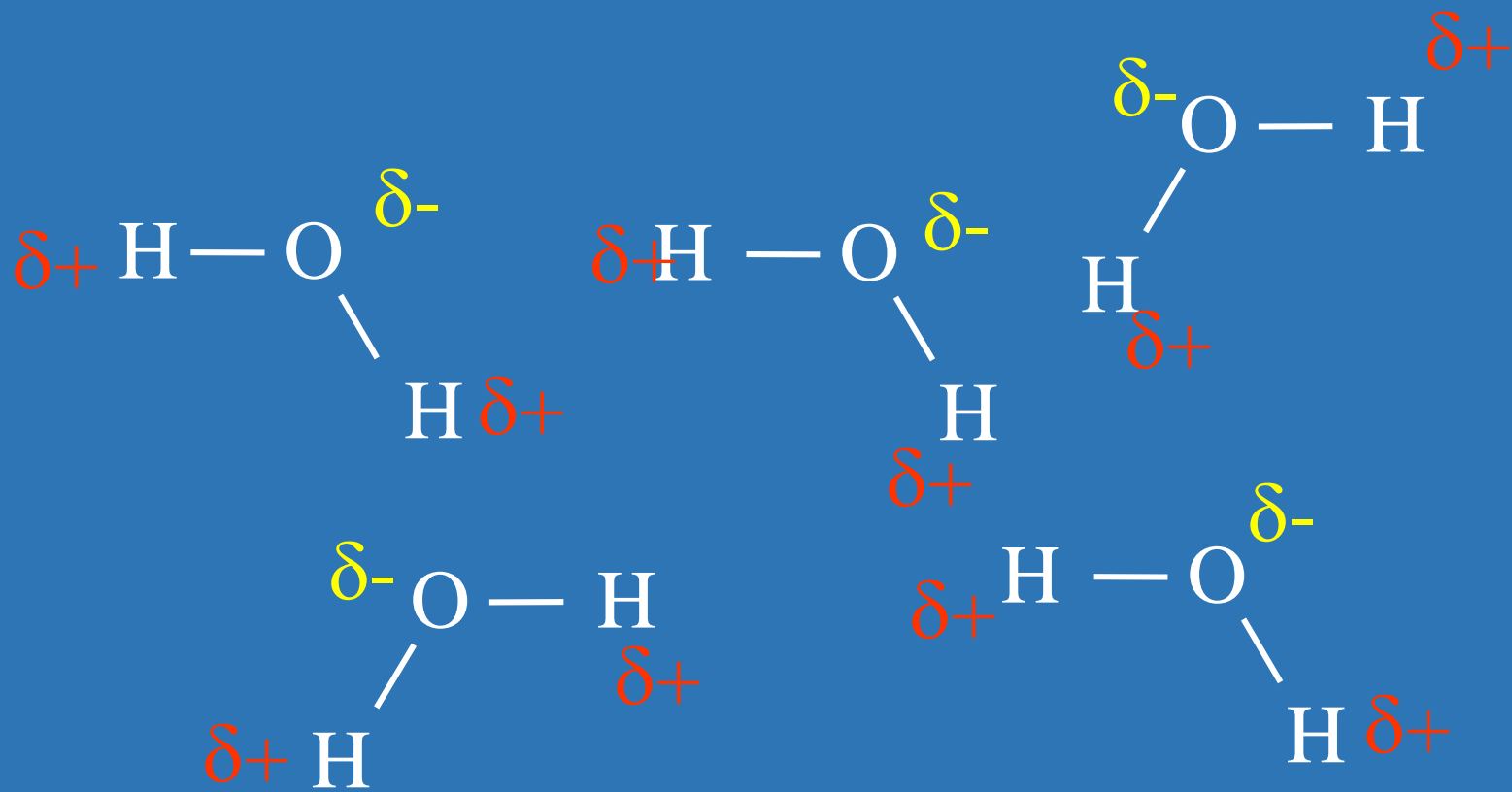


## Propriétés physiques des oses

Poudres blanches, à saveur sucrée (variable)

Solubilité : eau +++







# Propriétés physiques des oses

Poudres blanches, à saveur sucrée (variable)

Solubilité :        eau +++  
                      Alcool : faible  
                      Ether = 0  
                      Solvants orga : +/-  
=> séparation par chromatographie

Pouvoir rotatoire : identification

Spectre caractéristique en IR

Pas d'absorption en UV



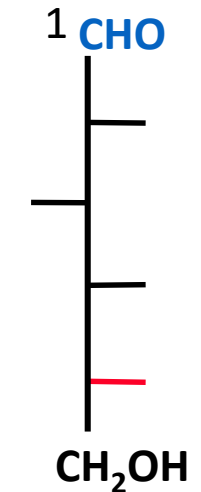
# Propriétés chimiques

## - Propriétés dues à la présence du carbonyle

- **Oxydation**

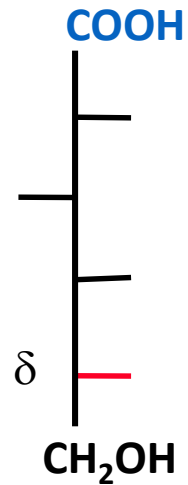
- Oxydation du C1 :

**Acide aldonique**



D- Glucose

Oxydation  
→



Ac D-gluconique

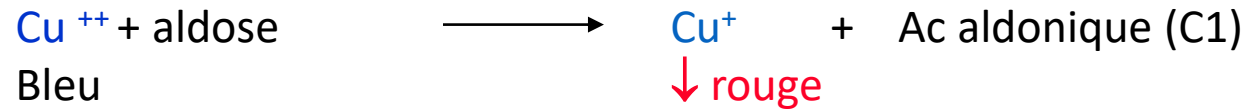
Intérêt pratique de connaître cette réaction : Détermination du glucose sanguin dans un milieu biologique par la méthode à la glucose oxydase

L'oxydation du glucose par cette enzyme libère de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui permet d'oxyder un chromogène qui devient alors mesurable en spectrophotométrie (et dont la quantité est proportionnelle à la quantité de glucose présent dans le prélèvement)



Autre intérêt pratique de connaître cette réaction :

L'utilisation de la **Liqueur de Fehling**, oxydant en milieu alcalin, à chaud, en présence d'ions métalliques (Bi, Hg, Ag, Cu)



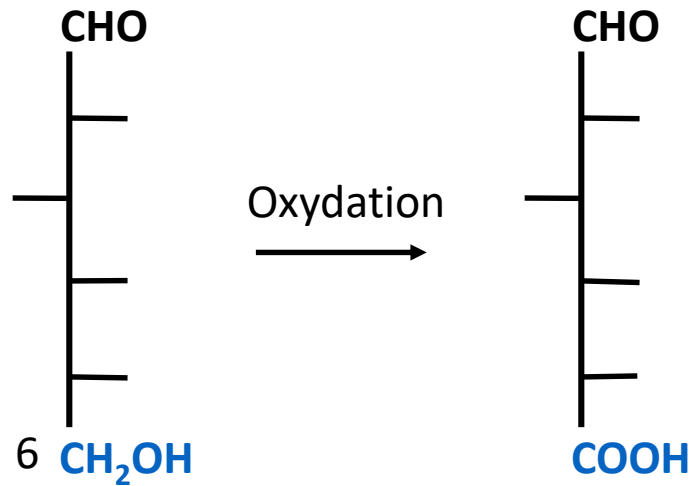
L'oxydation de l'ose s'accompagne d'une réduction de la liqueur de Fehling par les aldoses  
Pas de réduction par les cétooses

Les aldoses sont réducteurs par leur fonction aldéhydique  
qui doit être libre

La liqueur de Fehling est donc utilisée pour caractériser le pouvoir réducteur des oses



- oxydation du C6 = **acide uronique**



D- Glucose

Ac D-Glucuronique

Rôle important : la glucurono-conjugaison

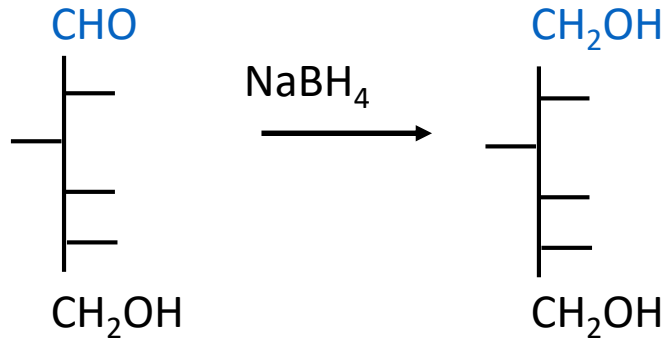
- La bilirubine libre
- Le paracétamol
- La morphine
- ...



- Réduction des oses

- Sur le carbonyle

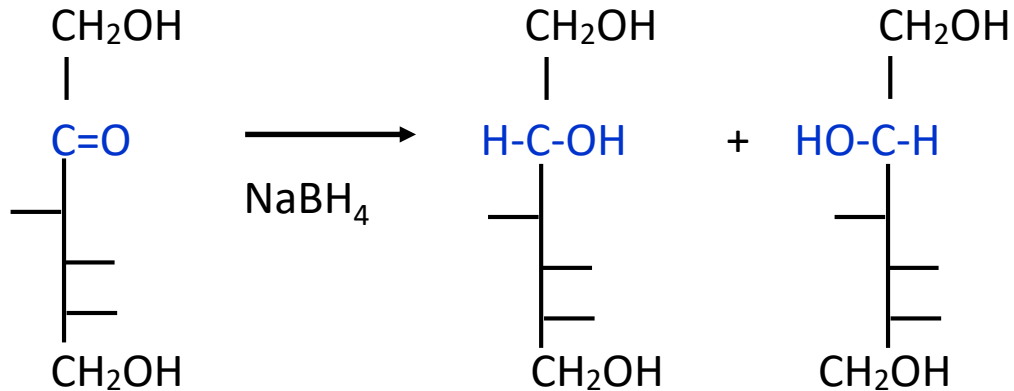
ose  $\longrightarrow$  ositol



D-glucose  $\longrightarrow$  D-glucitol

D-mannose  $\longrightarrow$  D-mannitol

### Cétose



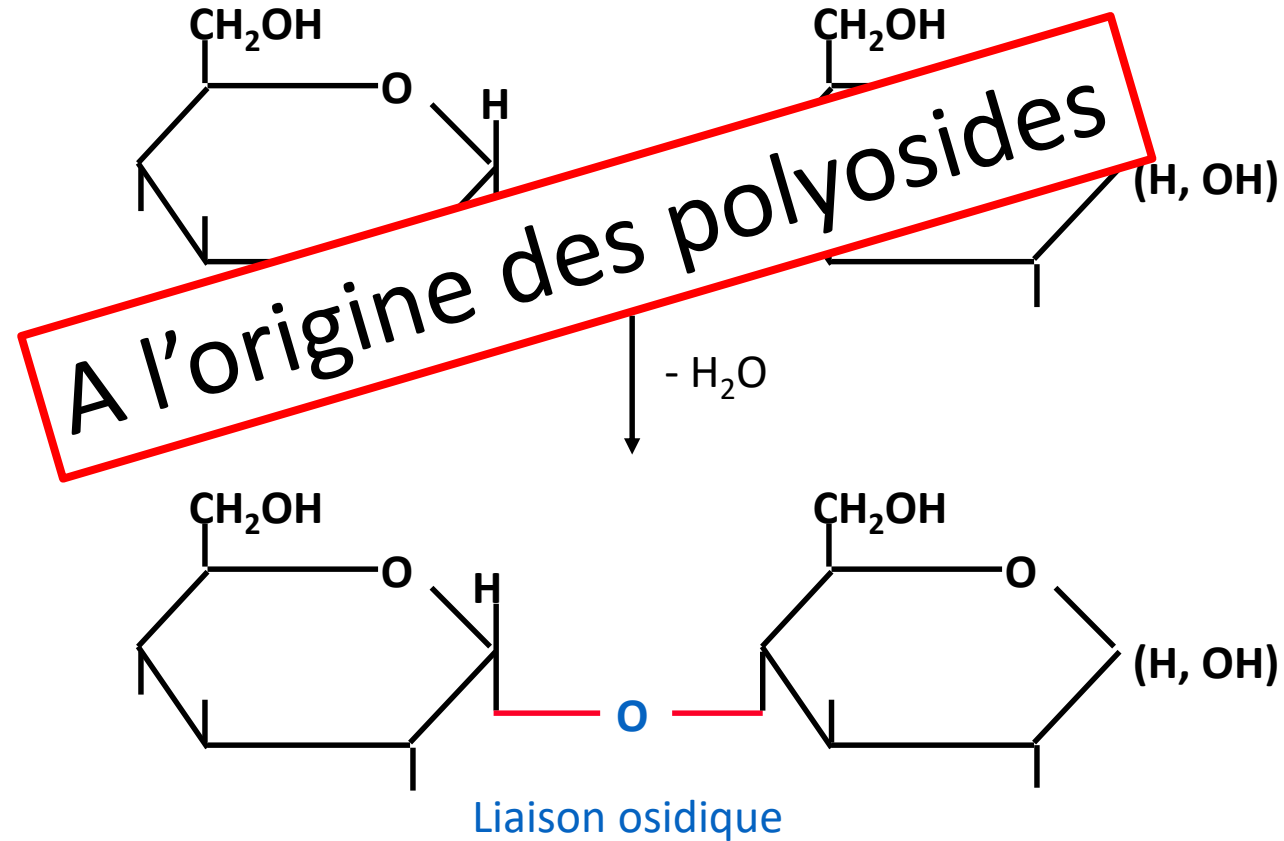
D-fructose  
 $\downarrow$   
 50%D-glucitol  
 +  
 50%D-mannitol

2 épimères



## ☐ Réaction de condensation

- Condensation de 2 oses

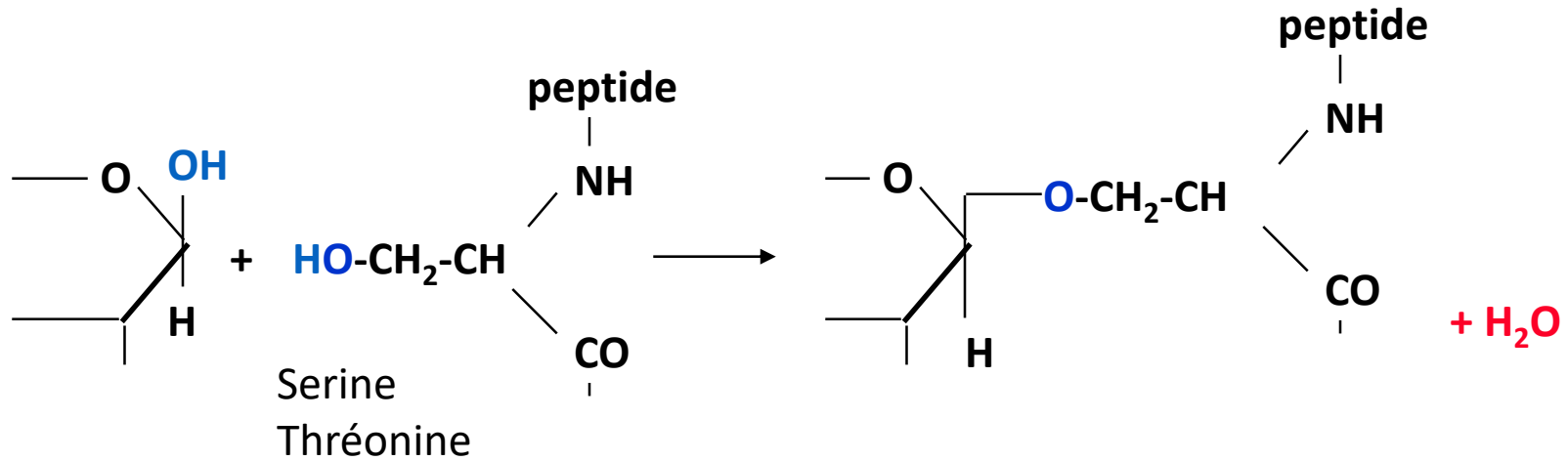


Formation d'une liaison acétalique : le 2<sup>ème</sup> OL de la fonction aldéhyde ou cétone se lie avec un alcool  
Elle fait intervenir la fonction hémiacétalique d'au moins un des 2 oses

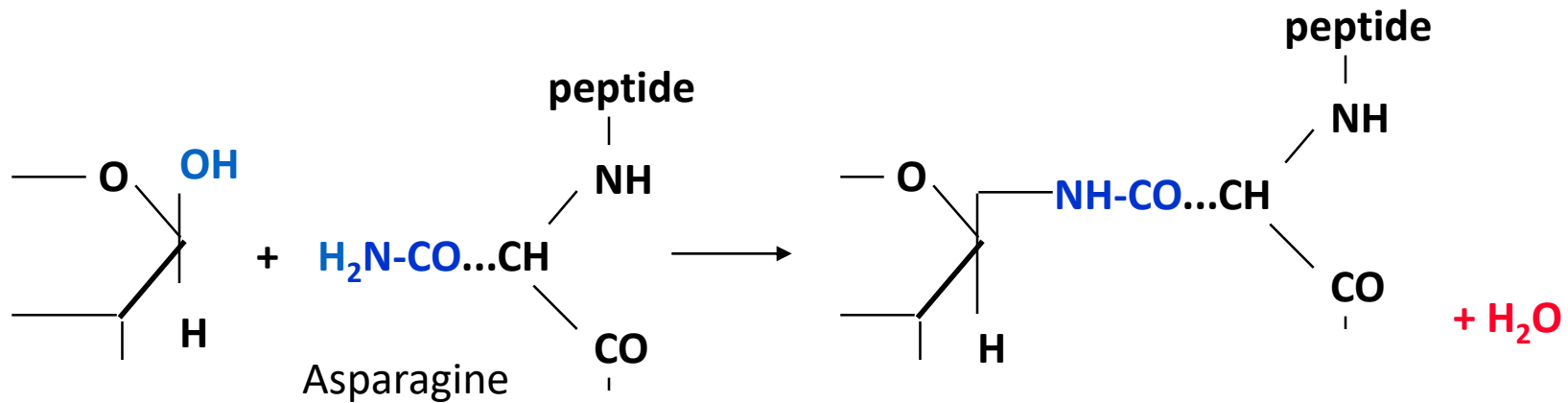


- Condensation avec des acides aminés constitutifs des protéines

### Liaison O- glycosidique

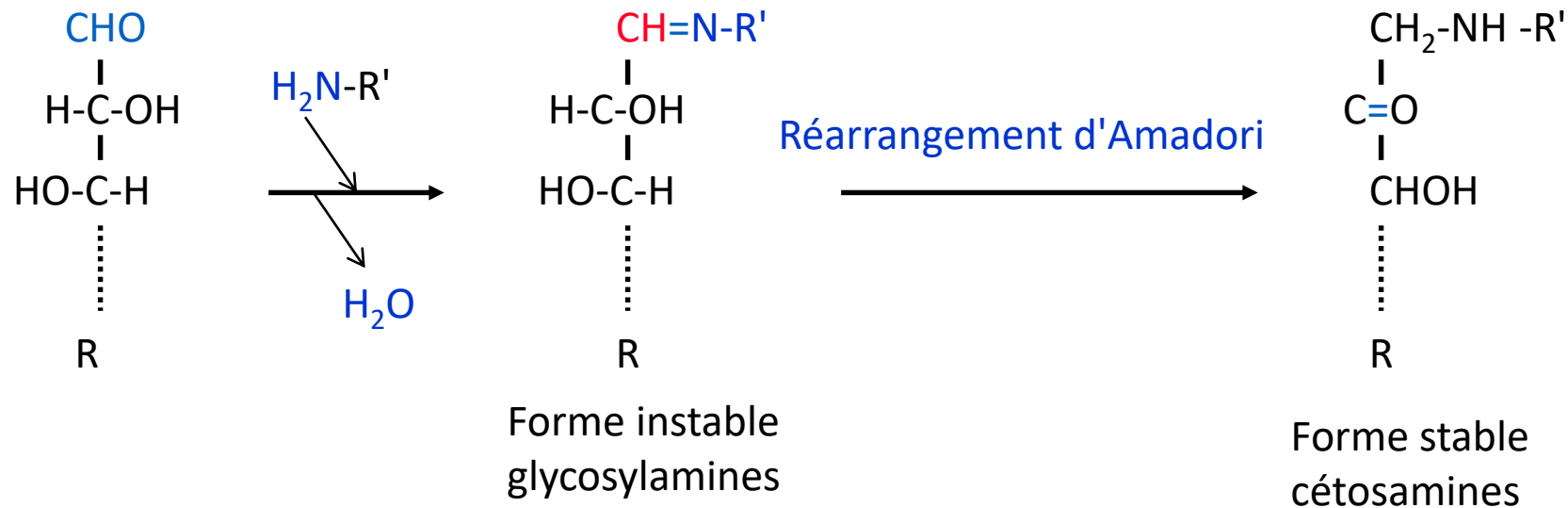


### Liaison N- glycosidique



- Réaction avec les protéines

-**Réaction de Maillard** : ose + grpt amine des protéines (à chaud, milieu anhydre)  
(phénomène non enzymatique)



- Glucose + Hb (Val N terminale)  
+ Protéines

=> **Hémoglobine glyquée**  
=> **Protéines glyquées (fructosamines)**  
**Marqueurs du diabète**

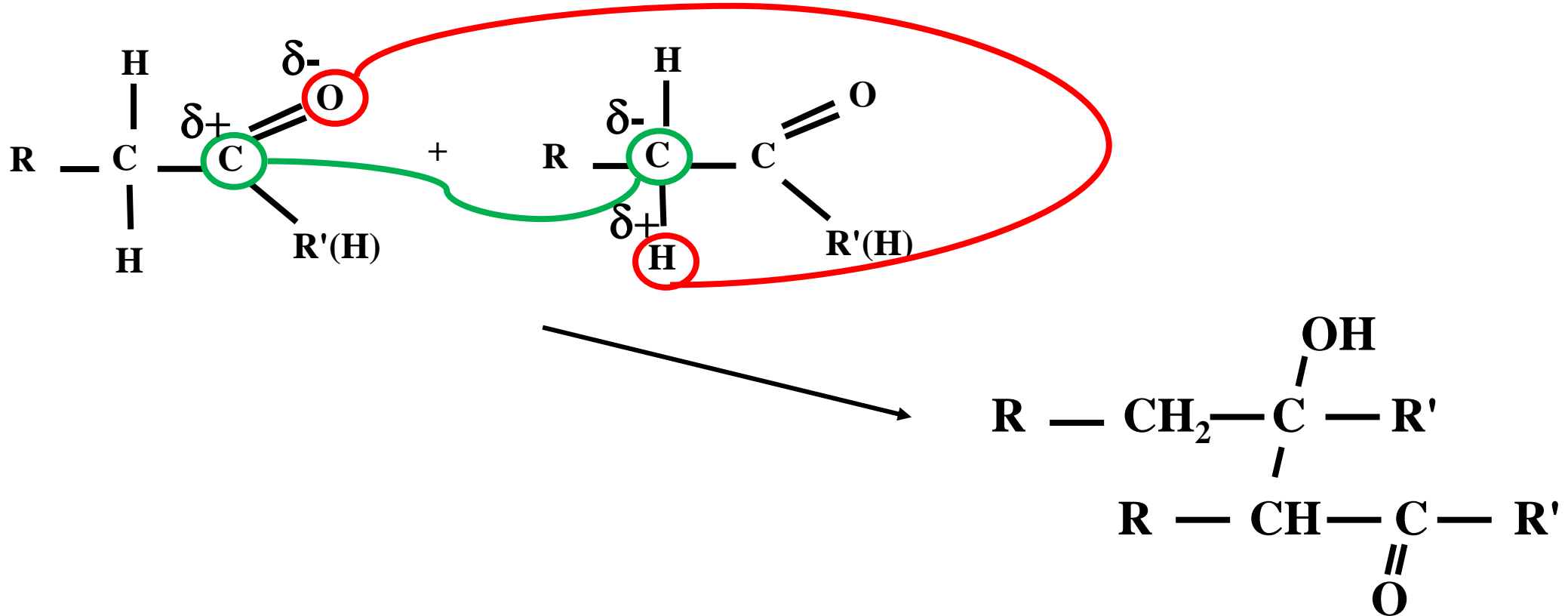


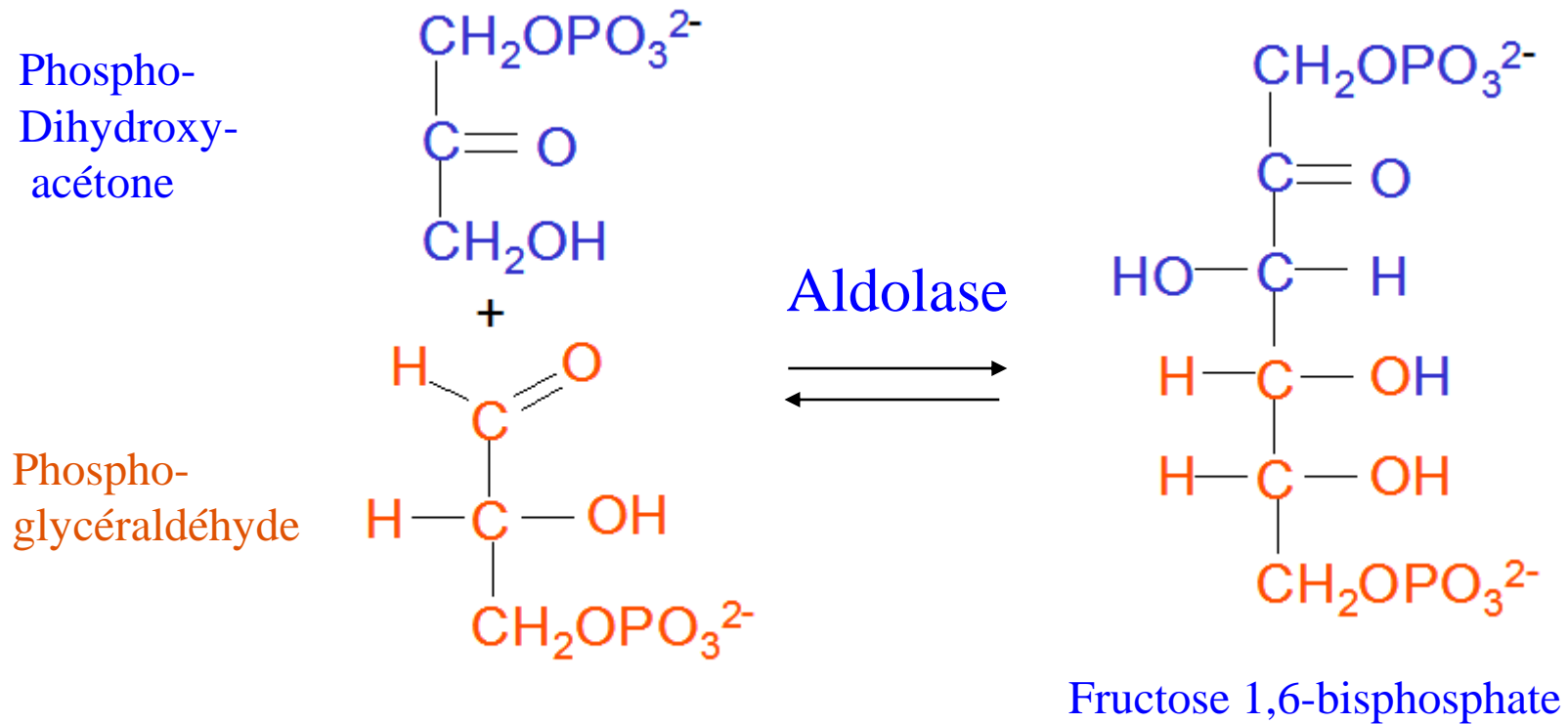


- Réaction d'aldolisation

2 molécules d'aldéhyde ou de cétone s'unissent pour donner un aldol ou un cétoal (aldéhyde alcool, cétone alcool).

Chacune des 2 molécules adopte un mécanisme de réaction  $\neq$





Importance majeure dans le métabolisme des glucides :

Scission du F1,6 biP ds la glycolyse

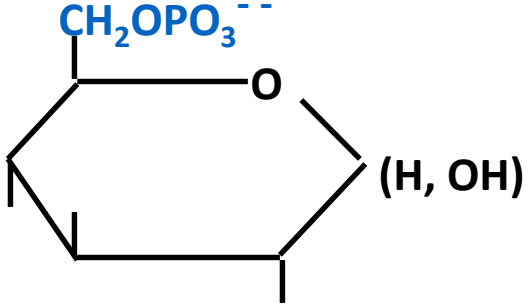
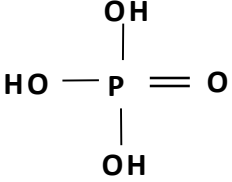
Synthèse du F1,6P ds la néoglucogénèse



# Propriétés chimiques

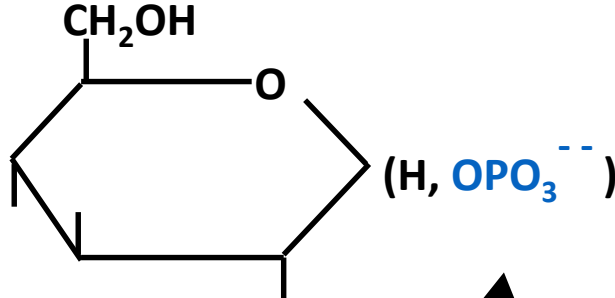
## - Propriétés dues aux fonctions alcool

- Estérification par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ )



Glucose 6-phosphate

plaque tournante du métabolisme du glucose



Glucose-1-phosphate

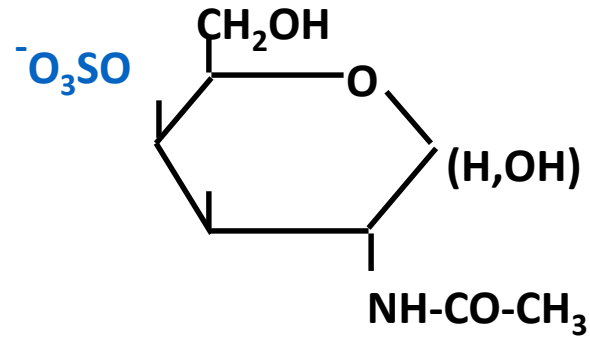
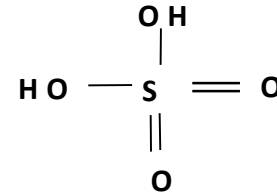
Rôle majeur dans le métabolisme du glycogène



S'agit-il d'une vraie esterification ?



□ Estérification par l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



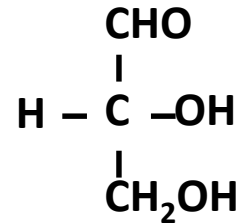
N-acetyl-galactosamine 4-sulfate (glycosaminoglycanes)

C 2, 3, 4 et 6 des oses peuvent être sulfatés

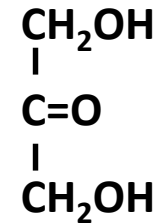


# Monographie des oses

## - Trioses



D- Glycéraldéhyde



Dihydroxyacétone

### Rencontrés sous forme d'esters phosphoriques

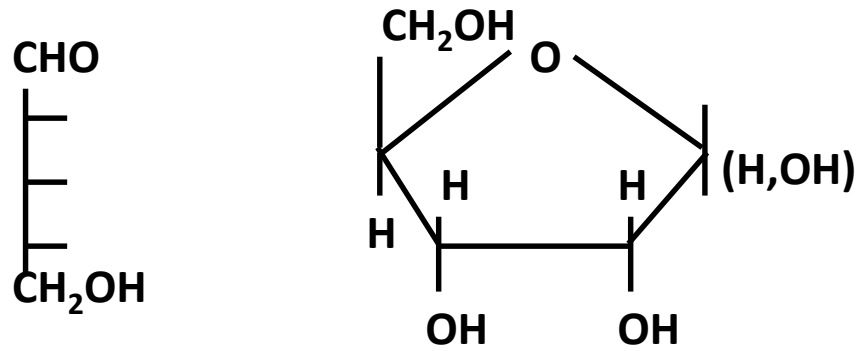
3-P-glycéraldéhyde, P-dihydroxyacétone

Glycolyse: coupure du Fru 1,6 bisP par l'aldolase

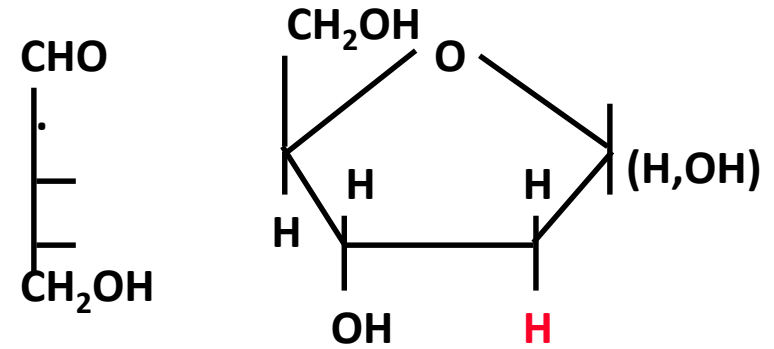


- Pentoses

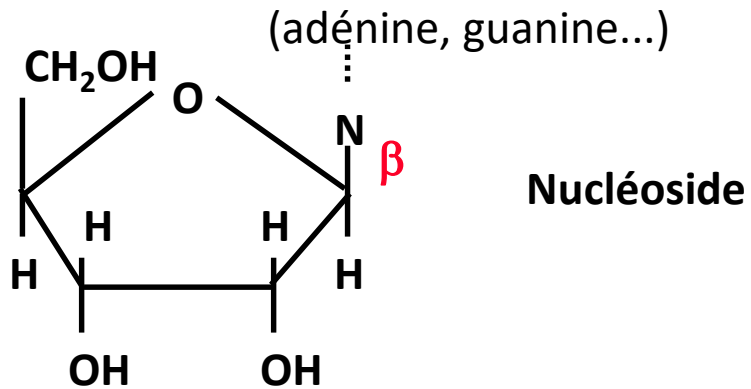
Aldopentoses



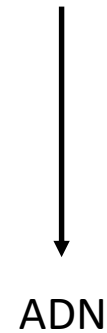
D- ribose



D- désoxyribose



Nucléoside



ADN

ARN, Nucléotides ( AMP,ADP, ATP...)

Esters phosphoriques ont une grande importance métabolique:

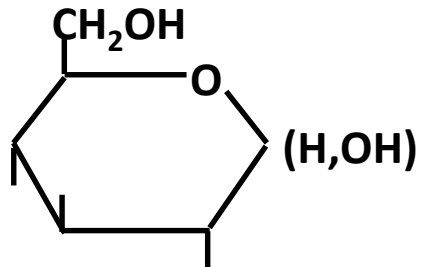
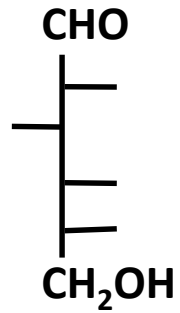
Ribose 1-P, ribose 5-P, ribose 3-P



## - Hexoses

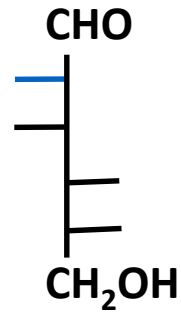
### Aldohexoses

#### D- glucose (dextrose)

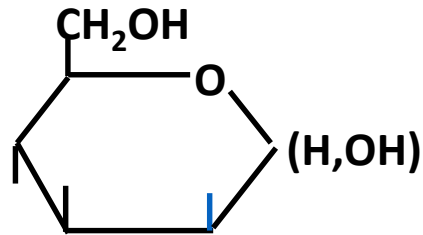


Sang: 5 mM  
Estérifié (G1P et G6P)  
Réserve: glycogène

#### D- mannose

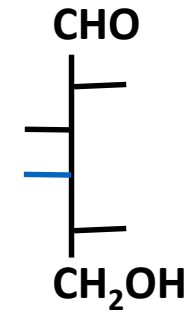


Epimère en C2

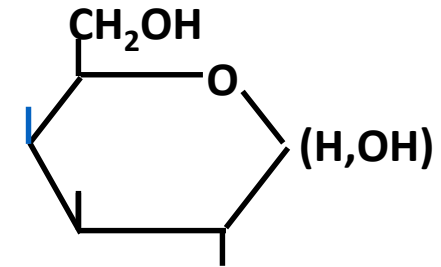


Glycoprotéines  
Glycolipides

#### D- galactose



Epimère en C4

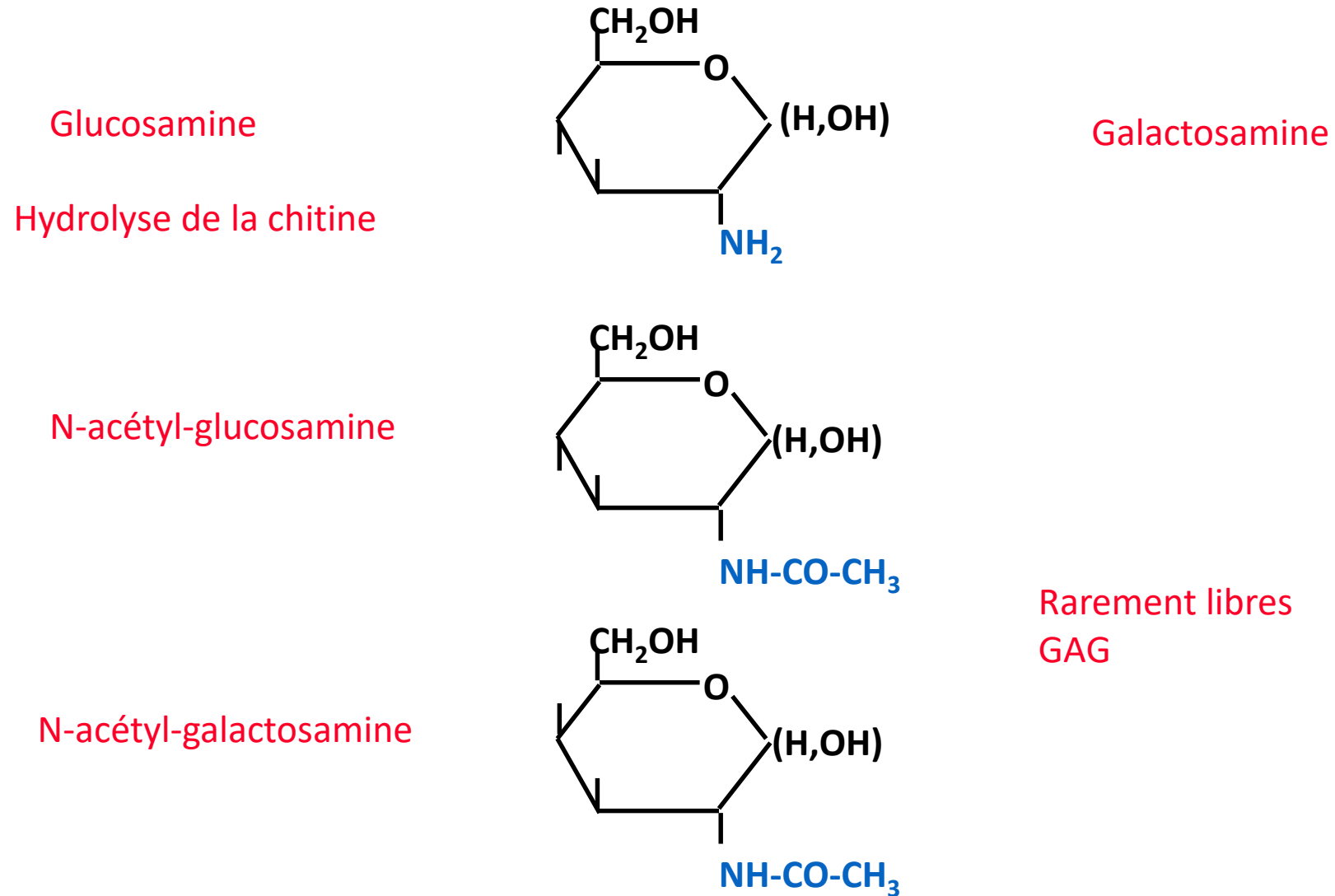


Sucre du lait  
glycolipides  
glycoprotéines  
Cérébrosides



## - Dérivés d'oses

Oses aminés : présents dans les glycosaminoglycanes ou les glycoprotéines





# LES OSIDES

**Définition :** Composés qui donnent par hydrolyse deux ou plusieurs molécules d'ose

**Holosides :** (olos = seul, unique)  
exclusivement constitués par des oses

**Hétérosides :** (heteros = différent)  
oses + aglycone

## **-HOLOSIDES :**

- Oligosides ou oligoholosides :  
< 10 oses, ou 20 oses ... ou qq dizaines d'oses)
- Polyosides ou polyholosides :  
> 10 oses, 20 ou ...  
Homogènes ou hétérogènes

## **-HETEROSIDES :**

### **Ose + aglycone**

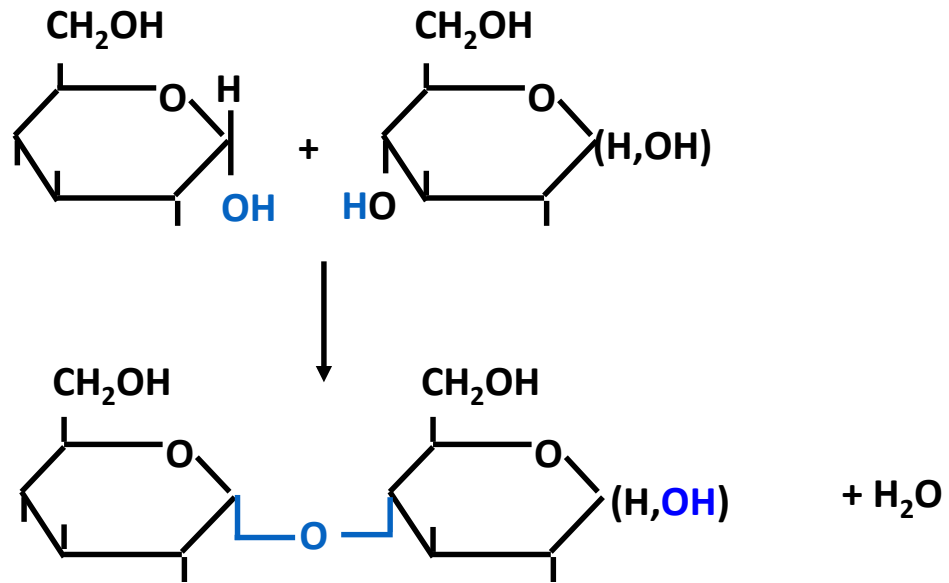
- Hétérosides des végétaux
- Glycoprotéines - protéoglycanes
- Glycolipides
- Nucléosides et nucléotides



# Oligosides

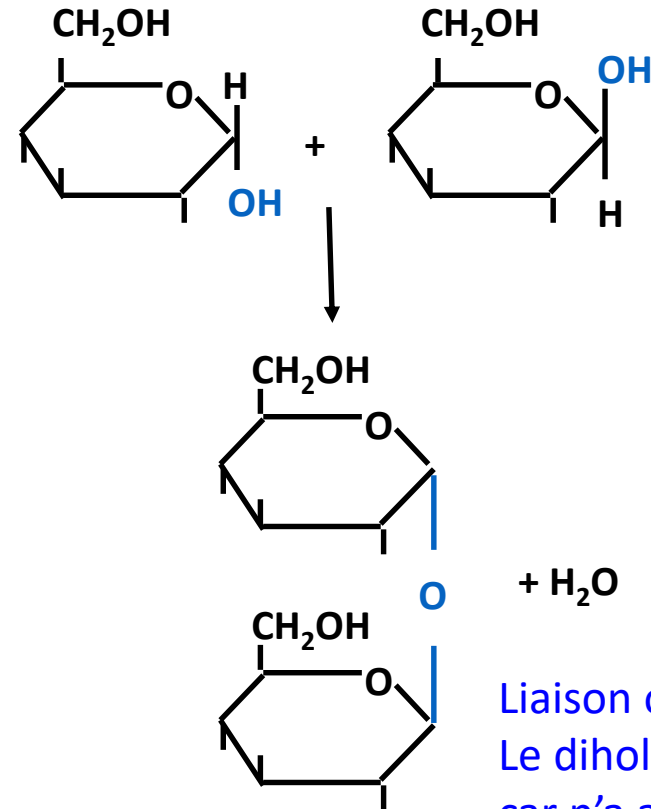
Condensation entre 2 oses => Liaison osidique (acétal)

Généralement formée par condensation de la fct hémiacétalique du 1er ose avec une fonction alcool du 2ème ose et élimination d'une molécule d'eau



Liaison oside-ose  
Ce diholoside est réducteur car possède une fct hémiacétalique libre

Mais parfois condensation entre 2 fonctions hémiacétaliques



Liaison oside-oside  
Le diholoside n'est pas réducteur car n'a aucune fonction hémiacétalique libre

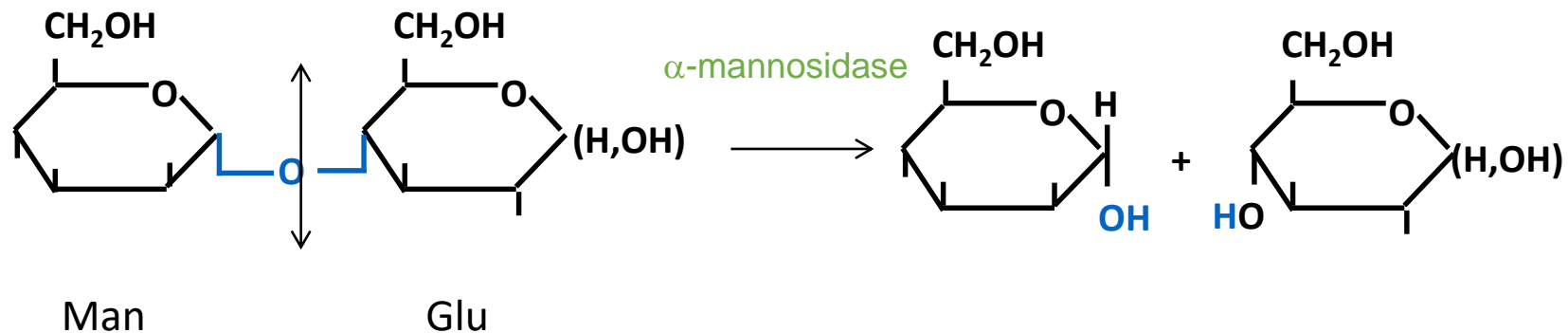


Liaison osidique : Rompue par hydrolyse acide ou enzymatique

Les osidases, enzymes **spécifiques**

- de la **structure** du sucre engagé dans la liaison osidique par son C anomérique
- de sa **configuration**  $\alpha$  ou  $\beta$

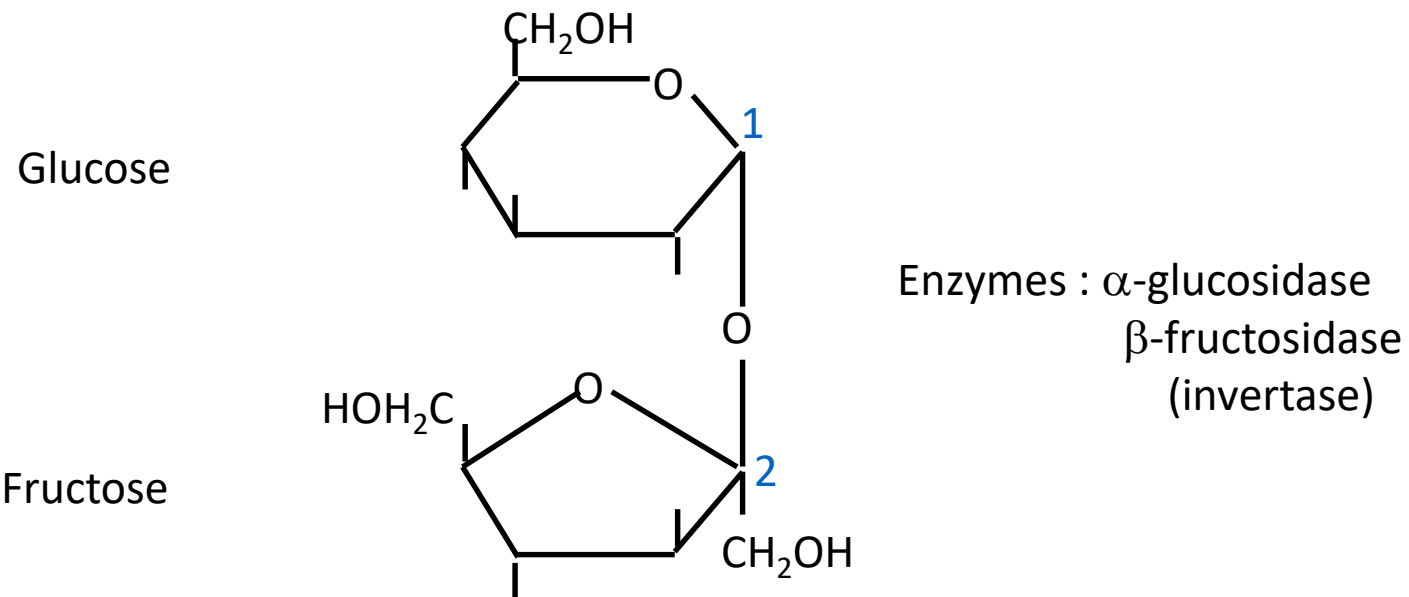
Exemple : une  $\alpha$ -mannosidase sera capable d'hydrolyser une liaison osidique entre un  $\alpha$ -mannose lié par sa fct hémiacétalique à un autre sucre



## Monographie (sommaire) des diholosides

### - Diholosides non réducteurs

#### Le saccharose (sucrose)



$\alpha$ -D-glucopyranosido (1-2)  $\beta$ -D-fructofuranoside

Pouvoir rotatoire



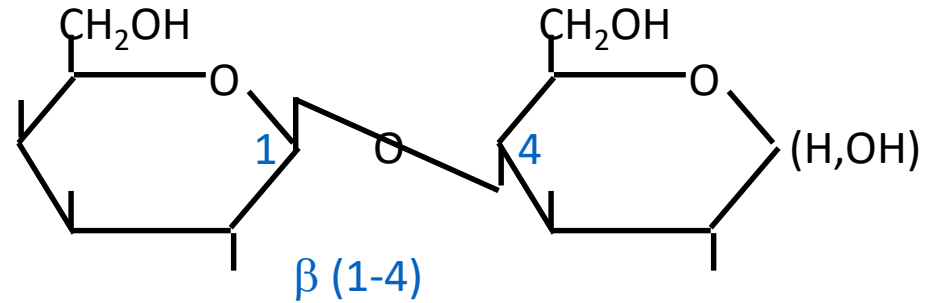
## - Diholosides réducteurs

Sucre du lait

Hydrolyse : galactose  
+Glucose

Enzyme =  $\beta$ -galactosidase

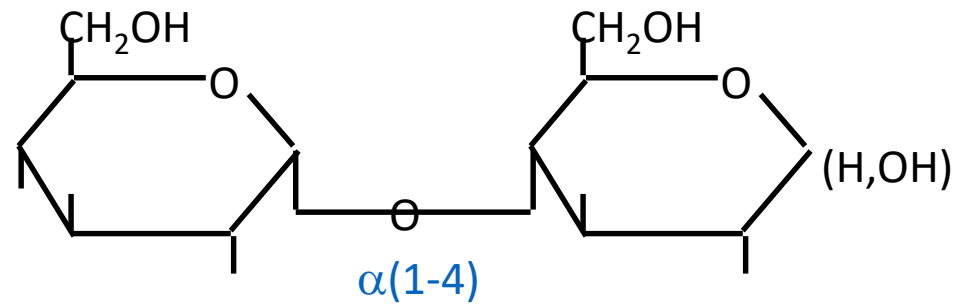
Lactose



$\beta$ -D-galactopyranosido (1-4) D-glucopyranose

Maltose

Produit de dégradation de  
l'amidon par certaines  
amylases



$\alpha$ -D-glucopyranosido (1-4) D-glucopyranose



# Polyosides = polyholosides

## - Polyosides homogènes

- Amidon

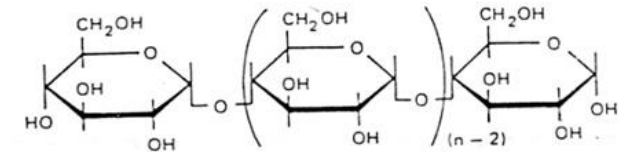
Polycondensé de glucose MM =  $10^5$ - $10^8$  Da

Polyoside de réserve des végétaux

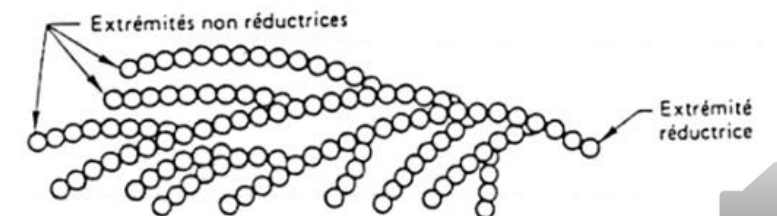
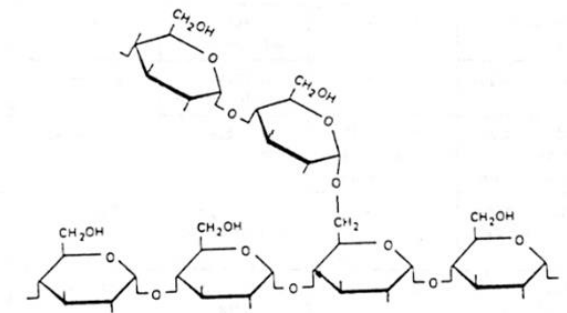
**Propriétés :** Poudre blanche, insoluble ds eau froide  
soluble ds eau chaude

**Structure :** 20% Amylose : polyoside linéaire, struct hélicoïdale  
D-Glu  $\alpha(1-4)$

80% isoamylose (amylopectine) : polyoside ramifié.  
Chaines de D-Glu liés par des liaisons  $\alpha(1-4)$ ,  
ramifications  $\alpha(1-6)$ , tous les 20 à 25 résidus.



Faible effet réducteur car 1 seul  
grpt réducteur / 100 à 1000  
résidus



- **Glycogène**

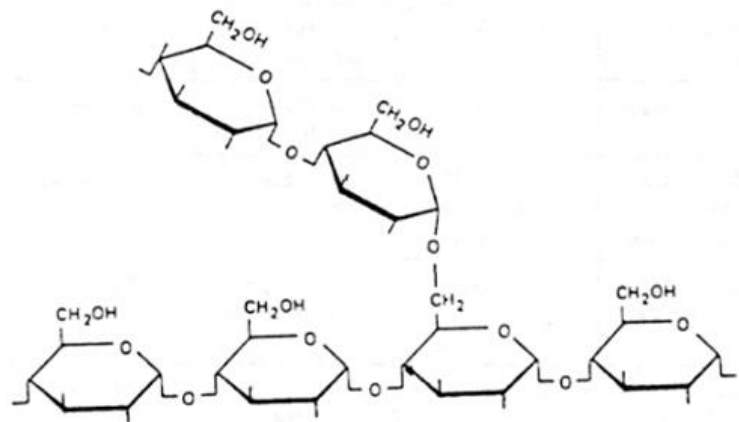
Amidon animal - MM =  $10^6$  à  $5 \cdot 10^6$  Da

Découvert par Claude Bernard en 1856

**muscles + foie**

maladies : glycogénoses (deficits enzymatiques)

**Structure :** polyoside ramifié  
Molécules de Glu liées par  
des liaisons de type  $\alpha$  (1-4) et  $\alpha$  (1-6)  
Taux de ramification : 10%



- **Cellulose**

Polycondensé de  $\beta$ -D-glucose, l (1-4)

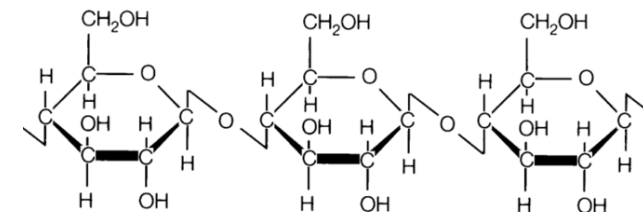
MM = 200 000 Da

Substance de soutien des Végétaux

Représente la moitié du C disponible sur terre

**Structure :** longues chaînes linéaires parallèles  
associées (liaisons H ou de Van der Waals)

**Hydrolyse :** acide => glucose  
enzymatique : cellulase => cellobiose  
 $\beta$ -glucosidase

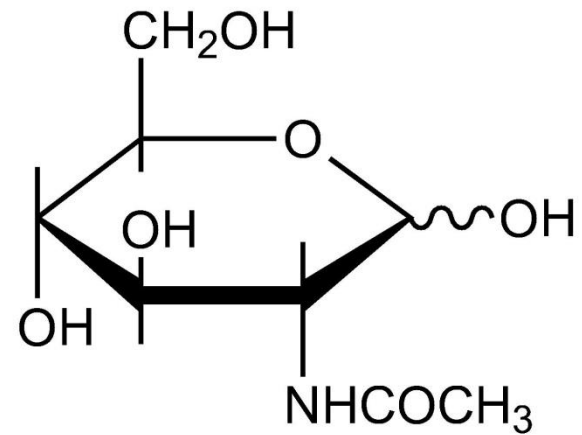
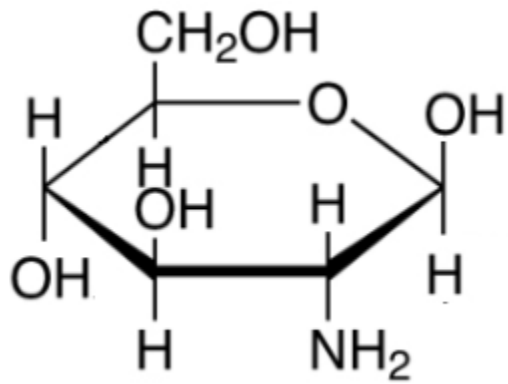


## □ Chitine

Polymère de N-acétyl-glucosamine

Liaisons  $\beta$  (1-4)

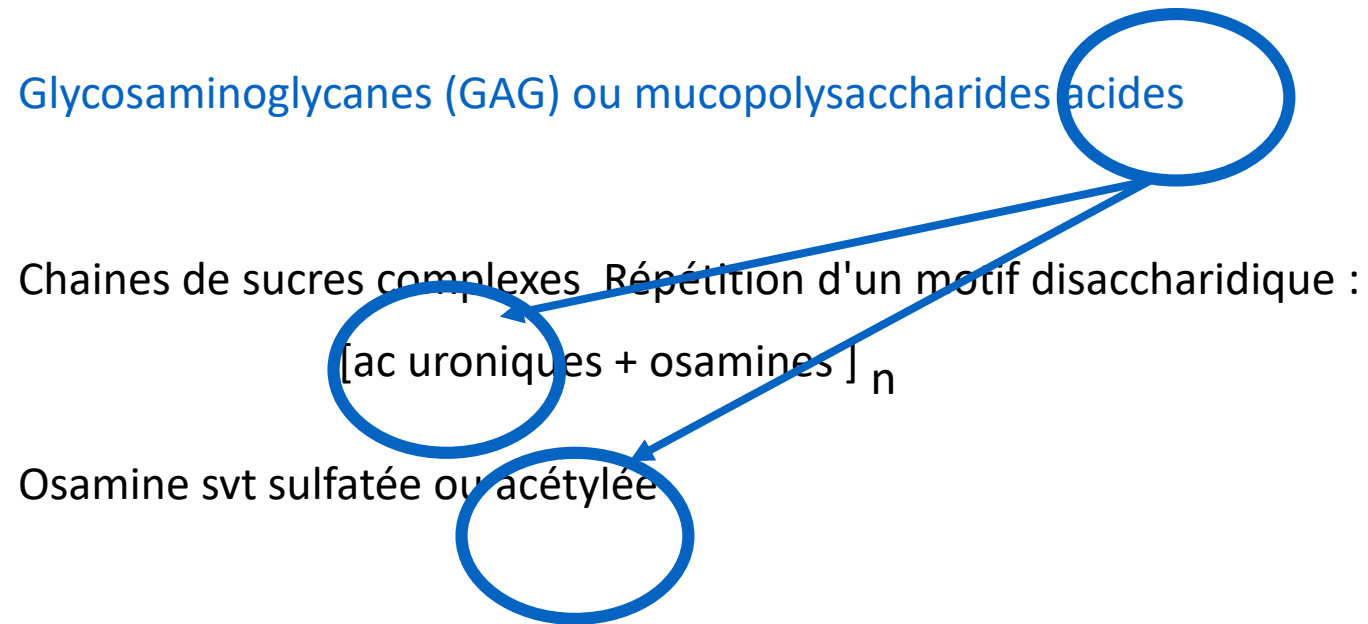
exosquelette des arthropodes





# Polyosides

## Polyosides hétérogènes



substance fondamentale, retiennent l'eau, rôle de remplissage, protection,  
Lubrifiant, viscosité



Mucopoly saccharides	Acide uronique	Liaison ds l'unité disaccharidiques	Osamine	Liaison des unités disaccharidiques	Groupes sulfate
Acide hyaluronique	D- glucuronique	$\beta$ (1-3)	N-acétyl glucosamine	$\beta$ (1-4)	0
Chondroïtine 4-sulfate	D- glucuronique	$\beta$ (1-3)	N-acétyl galactosamine	$\beta$ (1-4)	C <sub>4</sub> de l'osamine
Chondroïtine 6-sulfate	D- glucuronique	$\beta$ (1-3)	N-acétyl galactosamine	$\beta$ (1-4)	C <sub>6</sub> de l'osamine
Dermatane sulfate	L- iduronique (un peu de D- glucuronique)	$\beta$ (1-3)	N-acétyl galactosamine	$\beta$ (1-4)	C <sub>4</sub> de l'osamine
Keratane sulfate	Absence mais présence de galactose	$\beta$ (1-4)	N-acétyl glucosamine	$\beta$ (1-3)	C <sub>6</sub> de l'osamine
Héparine	D- glucuronique L- iduronique	$\alpha$ (1-4)	Glucosamine N-sulfatée	$\alpha$ (1-4)	Osamine N-sulfatée en C <sub>6</sub> et C <sub>3</sub> Ac uronique en C <sub>2</sub> (1/3)



# LES HETEROSIDES

Ose + aglycone

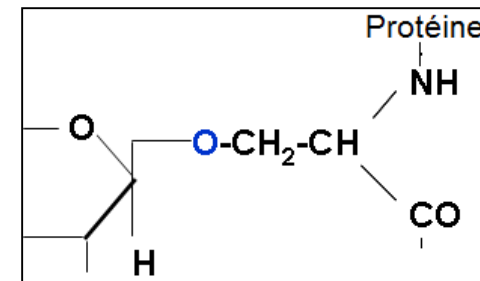
Hétérosides des végétaux (Digitaline)  
Glycoprotéines - protéoglycane  
Glycolipides  
Nucléosides et nucléotides

Liaisons covalentes

**O-glycosidiques** - Sérine ou thréonine

**N-glycosidiques** – Asparagine

**S-glycosidiques** -



Parmi les produits suivants,  
lesquels contiennent des glucides ?



1



3



2



4





5



7



6



8





9



11



10



Parmi les produits suivants,  
lesquels contiennent des glucides ?

1

2

3

4

5

6

7

8

9

11

Et pas le 10

