

STRUCTURE ET METABOLISME DES GLUCIDES

Dr Fatou Cissé Ndiaye

Maitre de Conférences Agrégé

Biochimie Médicale

STRUCTURE ET PROPRIETES

Partie 1

OBJECTIFS

- 1) Reproduire la nomenclature des oses
- 2) Décrire la notion de stéréo-isomérisie
- 3) Décrire les propriétés physico-chimiques des oses
- 4) Déterminer la structure d'un diholoside
- 5) Citer 2 polyosides de réserve et 2 polyosides de structure
- 6) Citer 5 hétérosides d'intérêt biologique

PLAN

I. GENERALITES

1. Définition
2. Intérêt
3. Classification

II. LES OSES

1. Nomenclature
2. Structure linéaire
3. Structure cyclique
4. Propriétés
5. Applications

III. LES OSIDES

1. Les holosides
2. Les hétérosides

GENERALITES

1. Définition

- Glucides (hydrates de carbone) $(CH_2O)_n$ = molécules organiques dont les carbones sont porteurs:
 - de fonctions **alcools** (primaire, secondaire)
 - d'un groupement **carbonyle** (aldehyde ou cétone)
 - parfois d'une fonction acide ou aminée
- **Polyhydroxyaldehydes** ou **polyhydroxycétones**

GENERALITES

2. Intérêt

➤ *Energétique:*

- 40 à 50% de calories apportées par l'alimentation
- Rôle de réserve énergétique (glycogène, amidon)
- **Glucose:** principal carburant des tissus

GENERALITES

2. Intérêt

➤ ***Structural:***

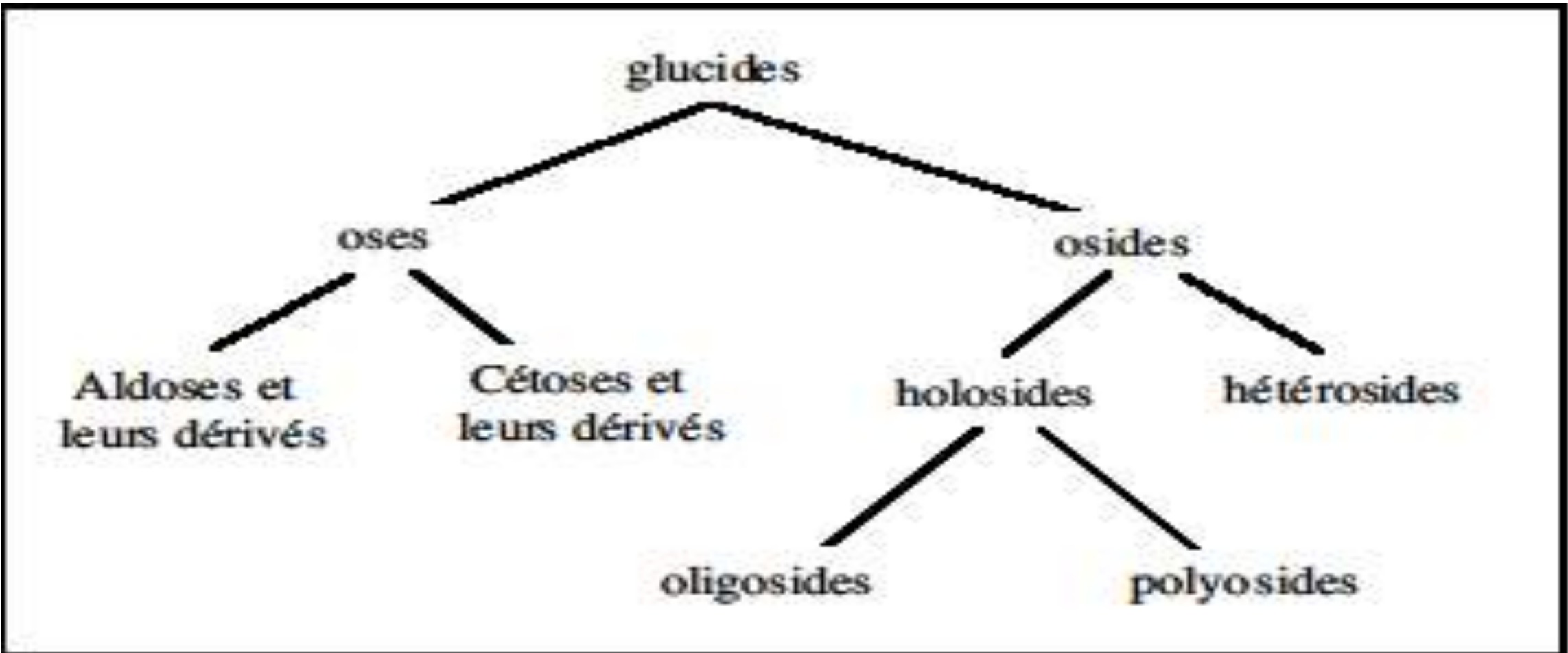
- Eléments de soutien (cellulose), de protection (Ag) et de reconnaissance (récepteurs) dans la cellule
- Constituants de molécules fondamentales (acides nucléiques, coenzymes, vitamines...)

➤ ***Economique:***

- Cellulose: milliards de tonnes /an
- Amidon, saccharose: millions de tonnes /an

GENERALITES

3. Classification



GENERALITES

3. Classification

➤ **Oses** = sucres simples = monosaccharides

Polyhydroxy**aldehyde** ou polyhydroxy**cétone**

- Nombre de carbone ≥ 3 (3-7)
- Fonctions alcools dont l'une au moins est une fonction alcool primaire
- Fonction **carbonyle** pouvant être:
 - aldéhyde (CHO) \rightarrow aldose
 - cétone (C=O) \rightarrow cétose

Exemple: le D-glucose+++; D-fructose

GENERALITES

3. Classification

- **Oside**= association de plusieurs oses ± éléments non glucidiques
- **Holosides**: composés uniquement d'oses
 - oligosides*= oligosaccharides: 2 à 10 unités
 - polyosides*= polysaccharides: > 10 unités
- **Hétérosides**: plusieurs oses + éléments non glucidiques
(aglycone)

LES OSES

1. Nomenclature

a. Critères

- *Nombre de carbonnes*

3C= triose

4C= tétrose

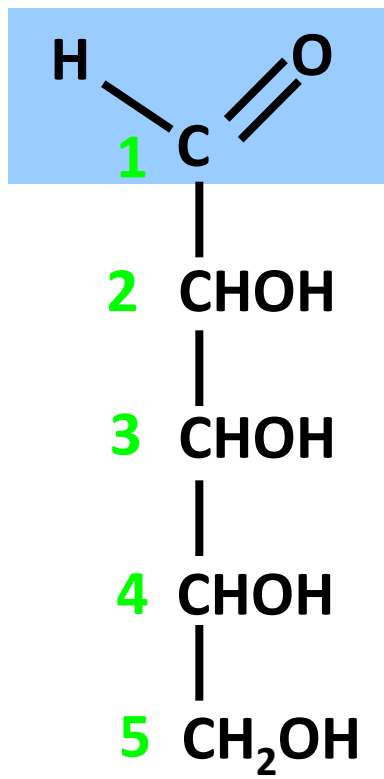
5C=pentose

6C=héxose

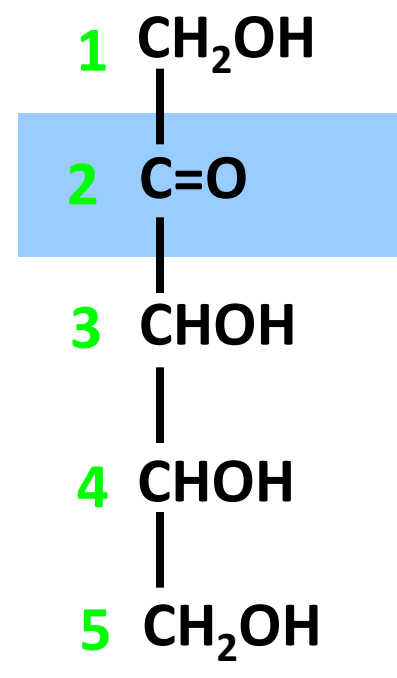
- *Nature du groupement carbonyle*

Aldéhyde → aldose

Cétone → cétose



Aldopentose



Cétopentose

LES OSES

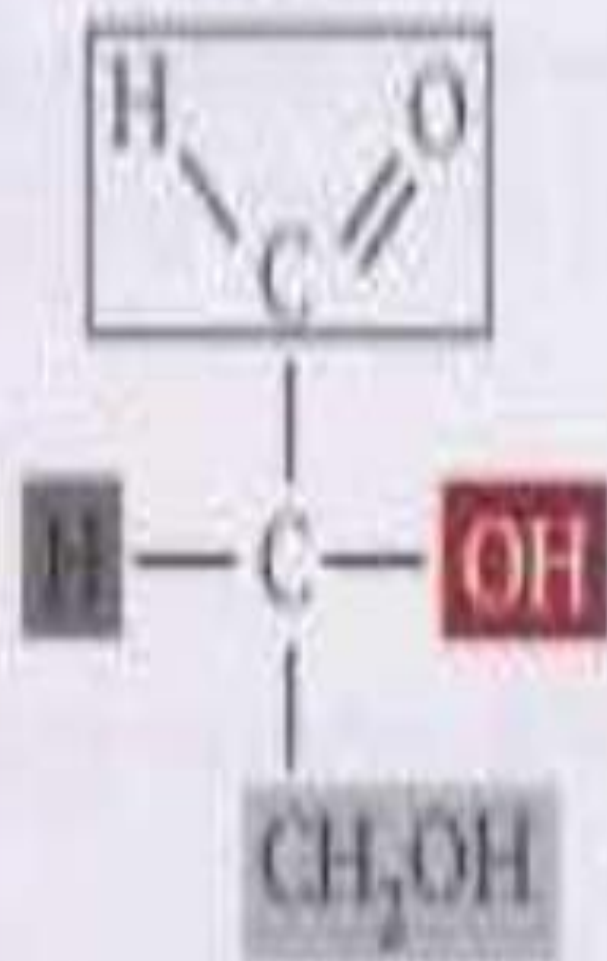
2. Structure linéaire

a. Notion de pouvoir rotatoire et stéréo-isomérisation

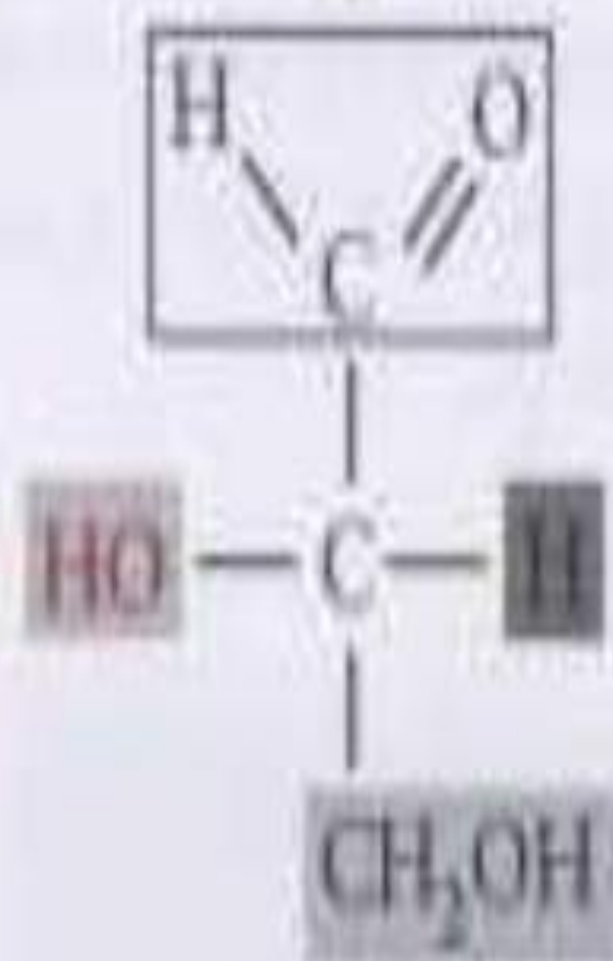
➤ Pouvoir rotatoire

La notion de pouvoir rotatoire est liée à la présence dans la molécule d'un ou de plusieurs carbones asymétriques (C*)

C* = carbone porteur de 4 radicaux différents



D-glyceraldehyde



L-glyceraldehyde

LES OSES

2. Structure linéaire

a. Notion de pouvoir rotatoire et stéréoisomérisation

➤ Stéréoisomérisation

Exemple : Le glycéraldéhyde

- Du fait de la présence d'un C*, deux configurations non superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir sont donc possibles .
- Ce sont 2 **stéréoisomères** appelées **énantiomères**
- Pour n carbones asymétriques →
2ⁿ stéréoisomères et 2ⁿ⁻¹ couples d'énantiomères

LES OSES

2. Structure linéaire

a. Notion de pouvoir rotatoire et stéréo-isomérisation

➤ Isomérisation optique

- 2 isomères optiques dévient le plan de la lumière polarisé d'un angle égal en valeur absolue mais de sens contraire
 - dextrogyre (+) : dévie la lumière polarisée vers la droite
 - lévogyre (-) : dévie la lumière polarisée vers la gauche
- Rq: Les énantiomères sont des isomères optiques

LES OSES

2. Structure linéaire

a. Notion de pouvoir rotatoire et stéréo-isomérisation

➤ Isomérisation optique

- Mélange équimolaire de 2 isomères optiques = mélange **racémique** est inactif sur la lumière polarisée.
- **Remarque**: pas de relation entre la configuration stéréochimique de l'ose et son pouvoir rotatoire. Un ose de la série D peut être dextrogyre (+) ou lévogyre (-); il en est de même des oses de la série L

LES OSES

2. Structure linéaire

a. Notion de pouvoir rotatoire et stéréo-isomérisation

➤ Chiralité

- *Molécules chirales:*

- présence d'un ou plusieurs C*

- absence de plan de symétrie

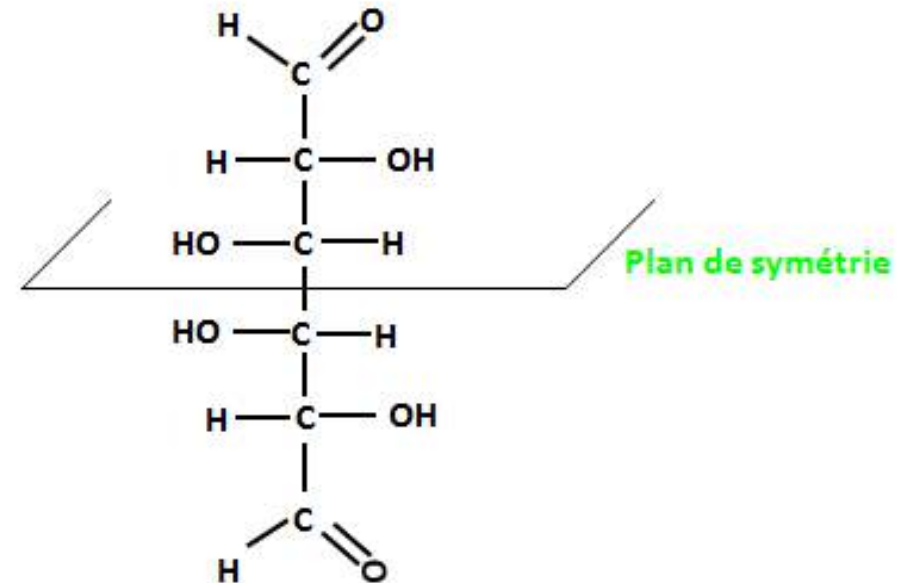
LES OSES

2. Structure linéaire

a. Notion de pouvoir rotatoire et stéréoisomérisie

Exemple: acide mucique ne dévie pas la lumière polarisée

Acide mucique (dérivé du galactose)

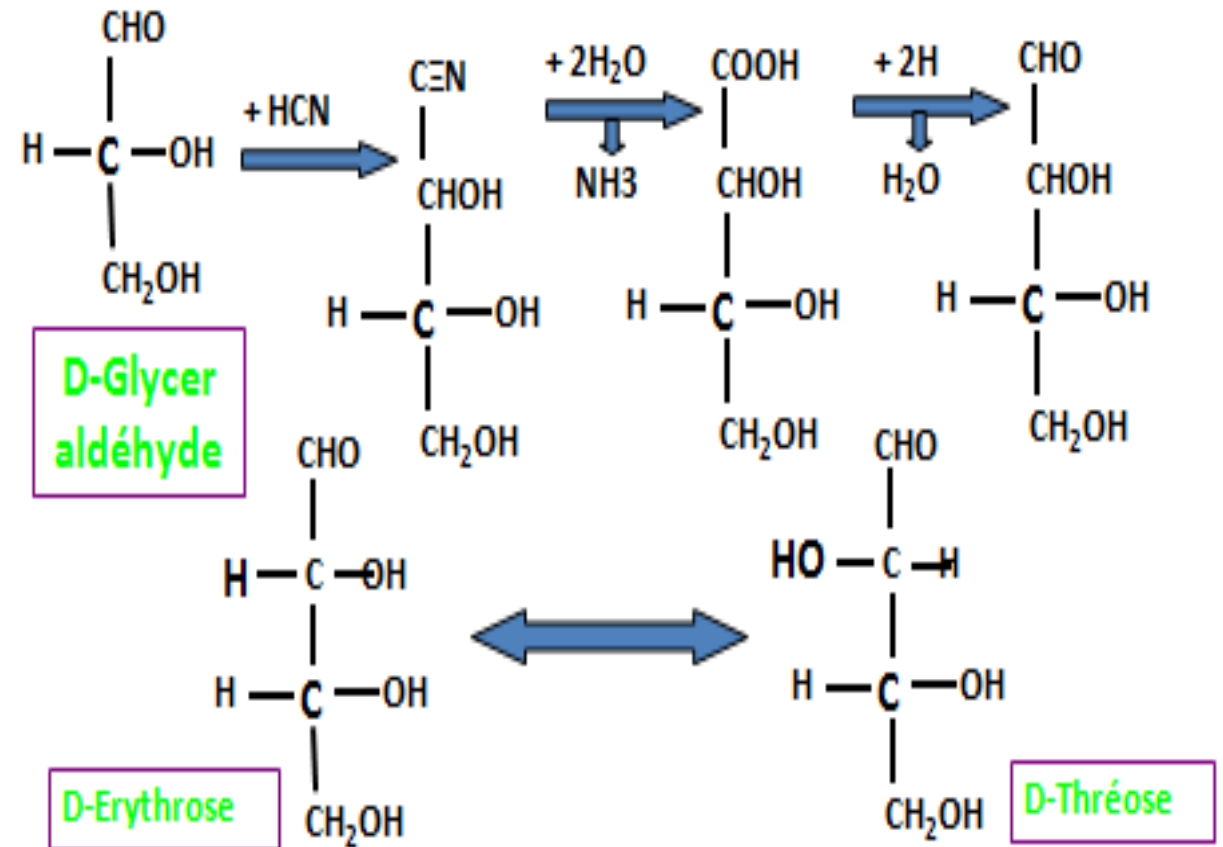


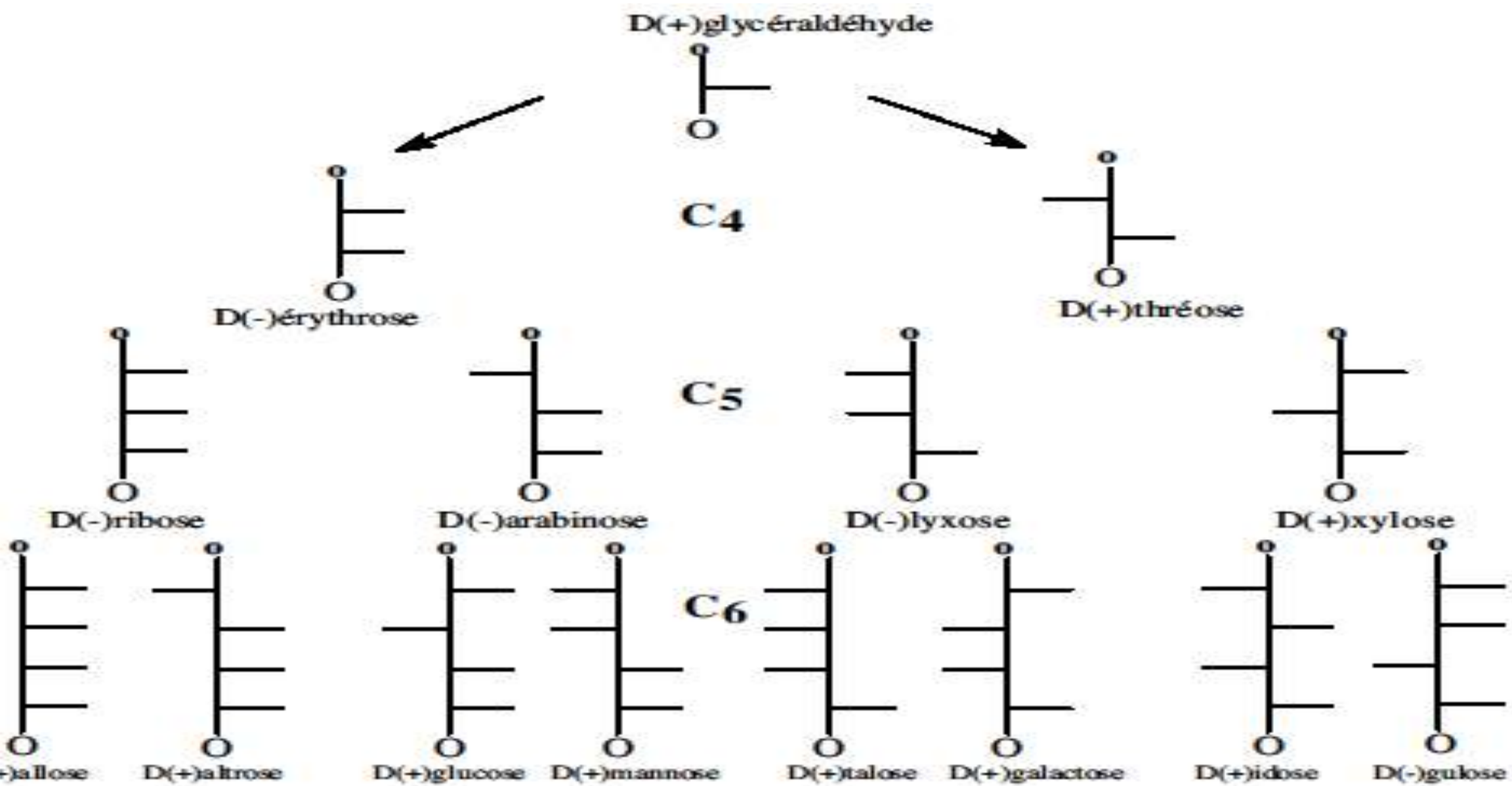
LES OSES

3. Structure linéaire

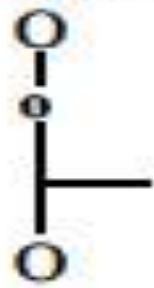
b. Filiation des oses (selon Fisher et Kiliani)

Addition de carbones au dessus du C1 → couples d'épimères

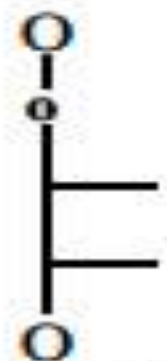




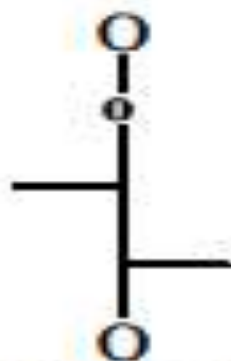
D(-)érythrulose



C₄

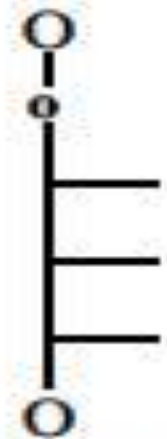


D(+)-ribulose

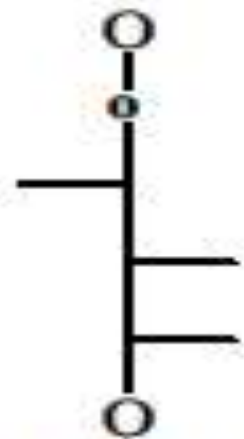


D(+)-xylulose

C₅

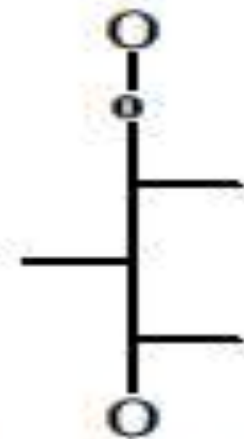


D(+)-allulose

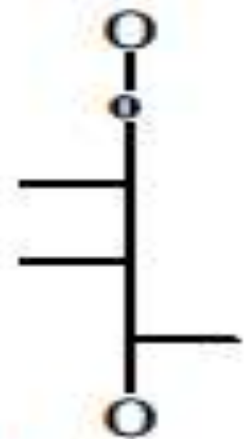


D(-)-fructose

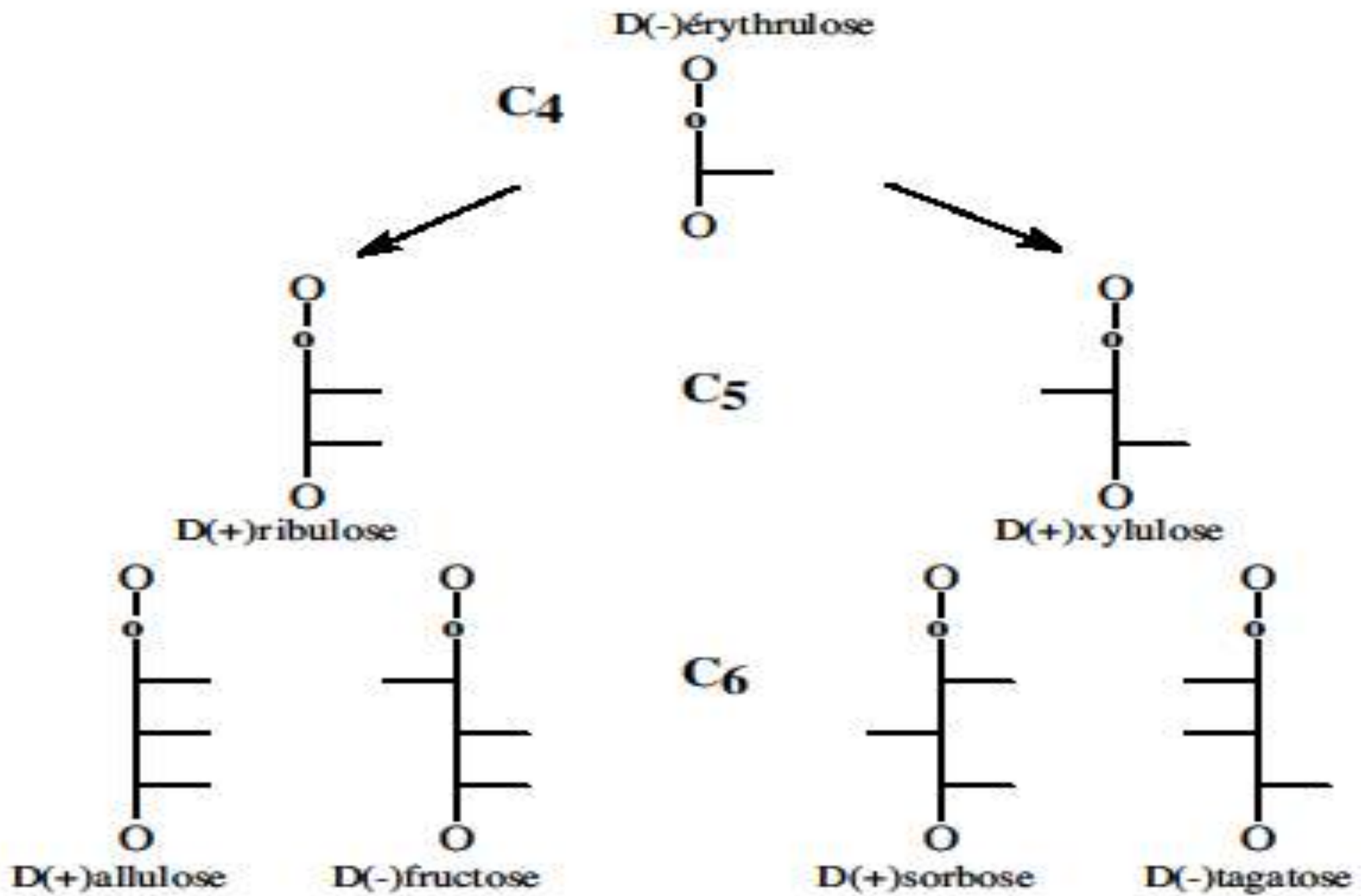
C₆



D(+)-sorbose



D(-)-tagatose



LES OSES

2. Structure cyclique

a. Objections à la formule linéaire

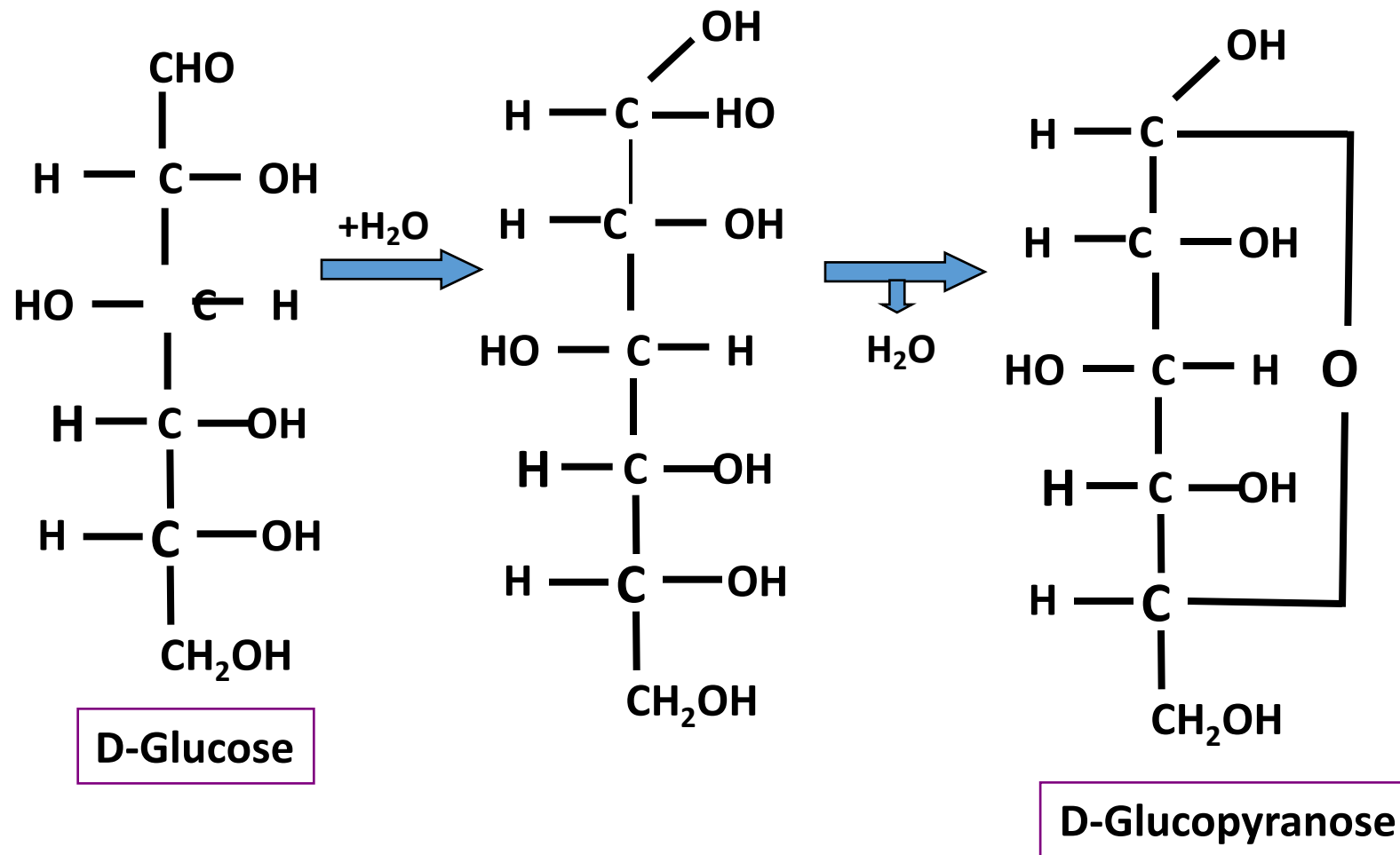
- Pseudo aldéhydes
- Formation d'hémi-acétal
- Mutarotation
- Perméthylation

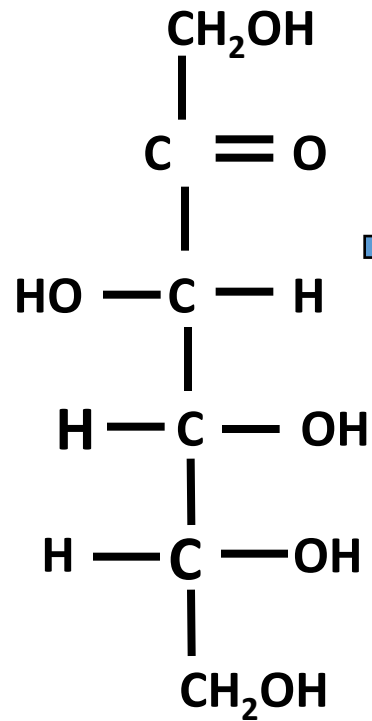
LES OSES

2. Structure cyclique

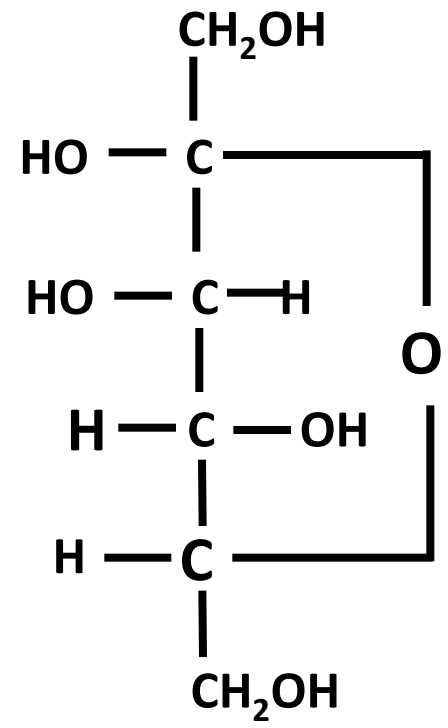
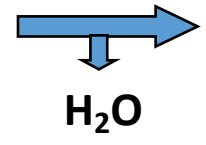
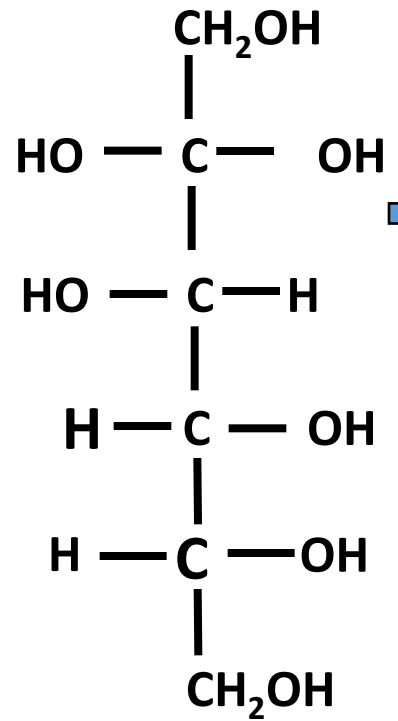
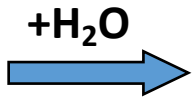
b. Formule de Tolens

- Formation de pont oxydique
 - entre C1 et C4 ou C5 pour les aldoses
 - Entre C2 et C5 pour les cétooses
- Aldoses: forme **pyranique** plus stable
- Cétooses et pentoses: forme **furanique** plus stable





D-Fructose

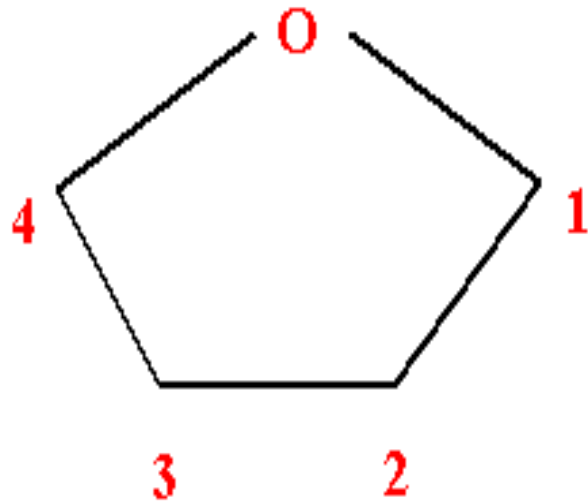


D-Fructofuranose

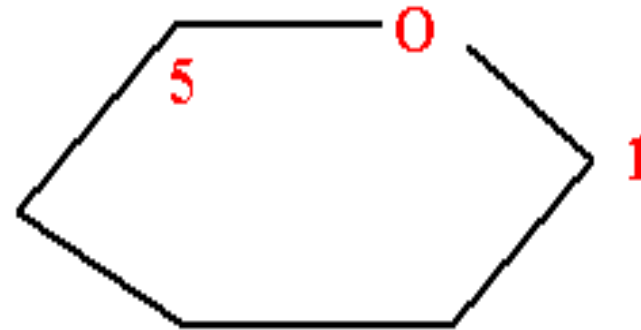
LES OSES

2. Structure cyclique

c. Formule de Haworth



Furane réduit



Pyrane réduit

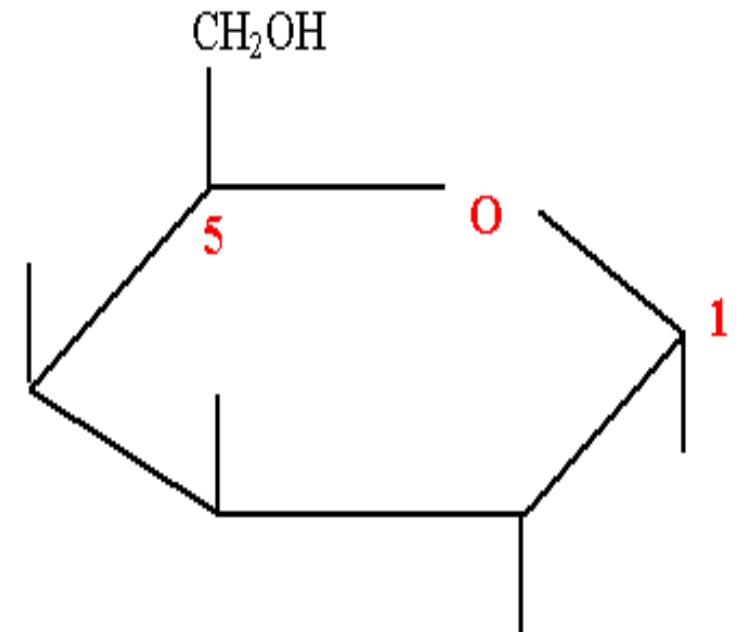
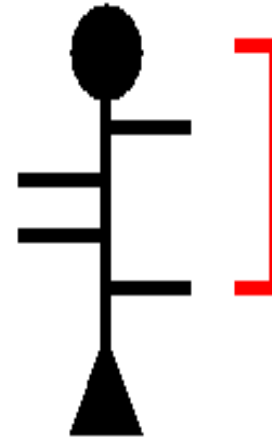
LES OSES

2. Structure cyclique

c. Formule de Haworth

- Les 5 carbones et l'oxygène sont dans un même plan
- Les OH tournés vers la droite sont en dessous
- Les OH tournés vers la gauche sont au dessus

Liaison 1 - 5



α -D Galactopyranose

LES OSES

2. Structure cyclique

c. Formule de Haworth

- Dans la **série D** ; le **carbone terminal** est extérieur au cycle, il est **orienté vers le haut**. C'est l'inverse dans la série L.
- Dans la forme α , l'**hydroxyle anomérique** est toujours en position **trans** par rapport au dernier carbone extérieur au cycle. Cette position est cis dans la forme β .

LES OSES

3. Propriétés

a. Propriétés physiques

- Molécules polaires
- Très solubles dans les milieux aqueux, insolubles dans les solvants organiques
- Propriétés optiques+++ (cf pouvoir rotatoire)

LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ **Liées à l'hydroxyle anomérique**

NB: les oses sont réducteurs+++

➤ **Liées à la fonction carbonyle**

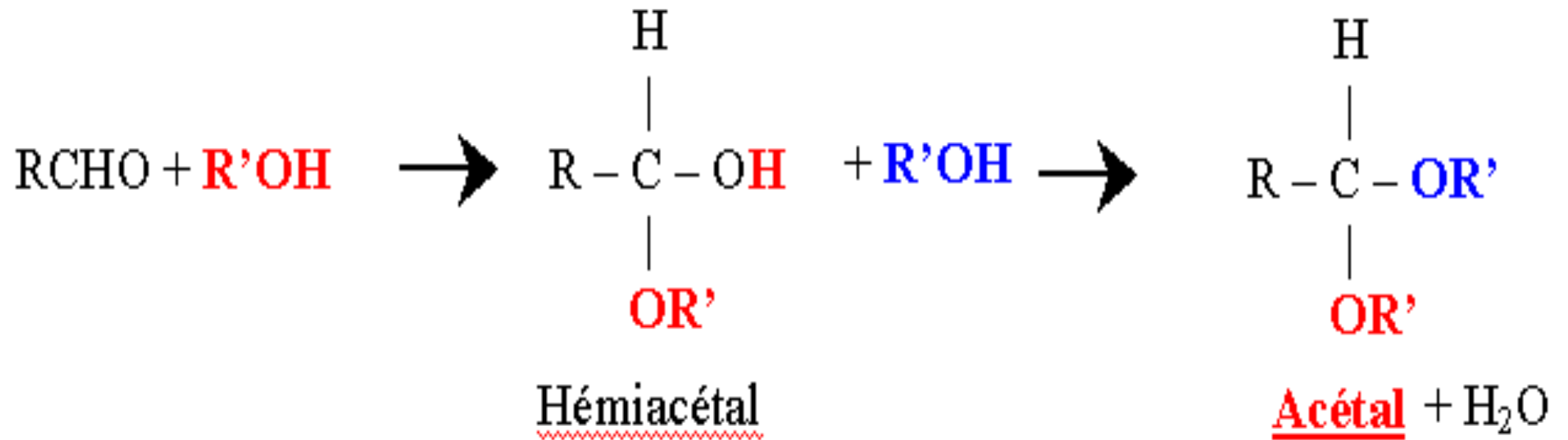
• *Formation d'hémi-acétal*

LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ Liées à la fonction carbonyle



LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ Liées à la fonction carbonyle

- *Réactions d'oxydation*

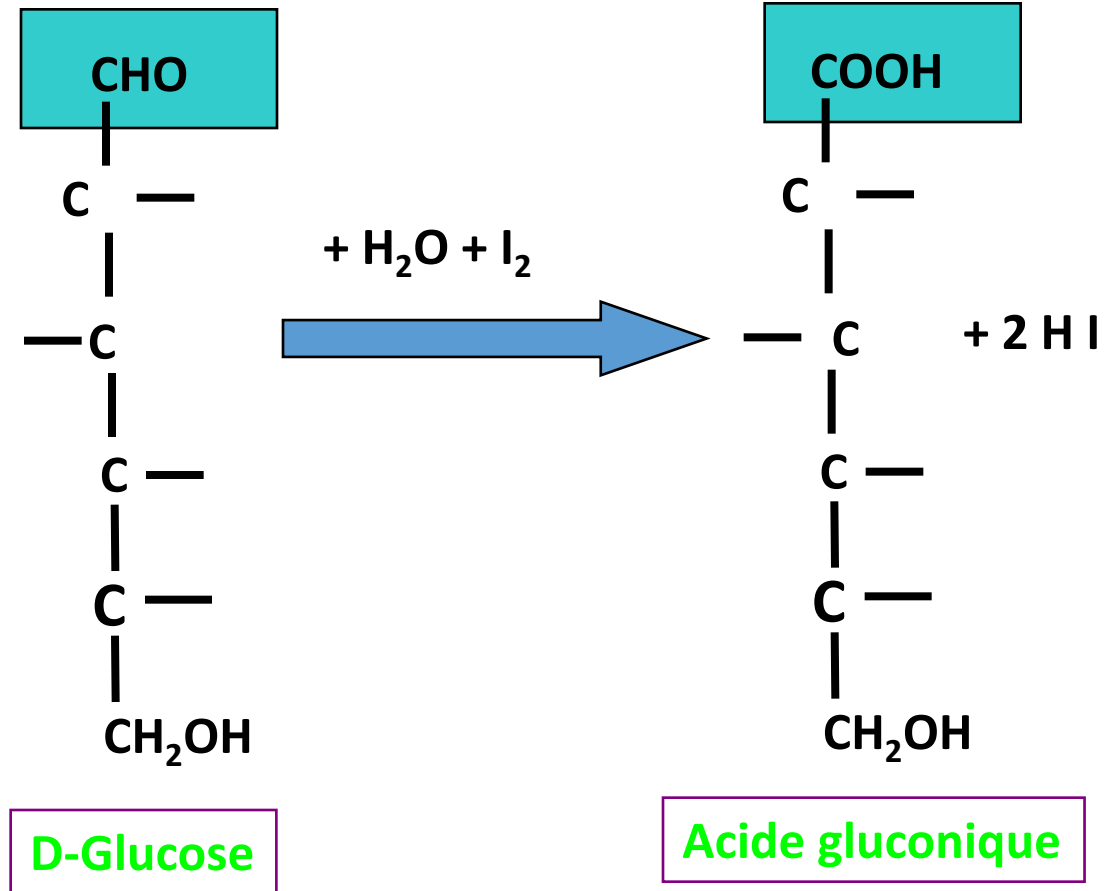
- oxydation douce en milieu alcalin (I, Br) : spécifique des aldoses →
acides **aldoniques**

- oxydation enzymatique (glucose oxydase)

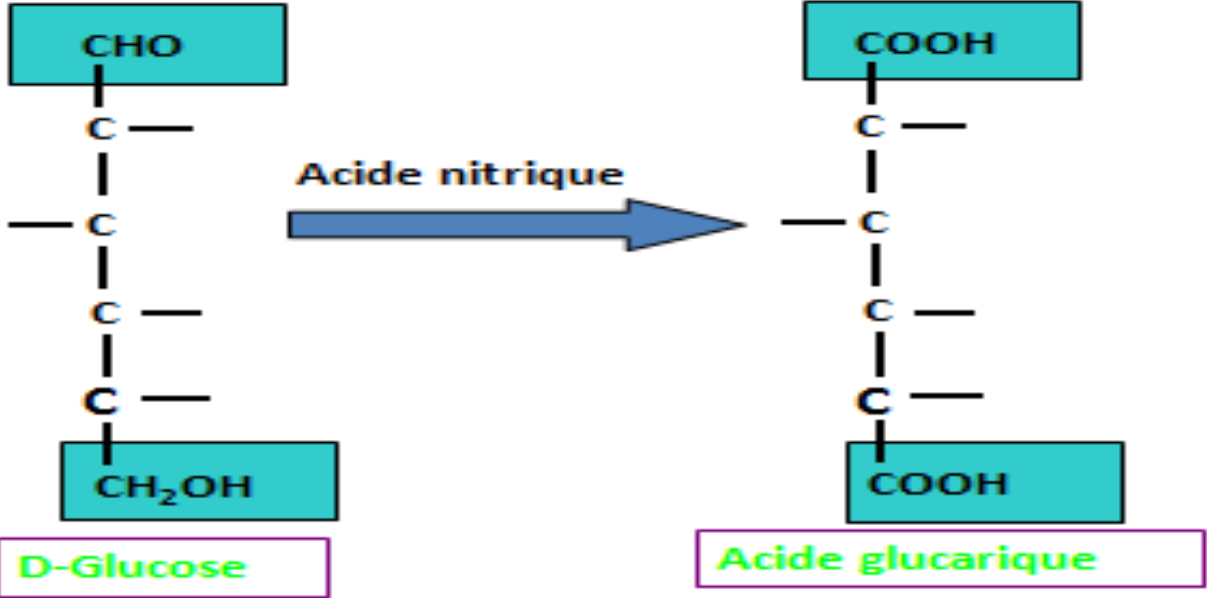
- oxydation énergétique (acide nitrique) → acide **aldarique**

- oxydation énergétique avec protection de la fonction carbonyle →
acides uroniques

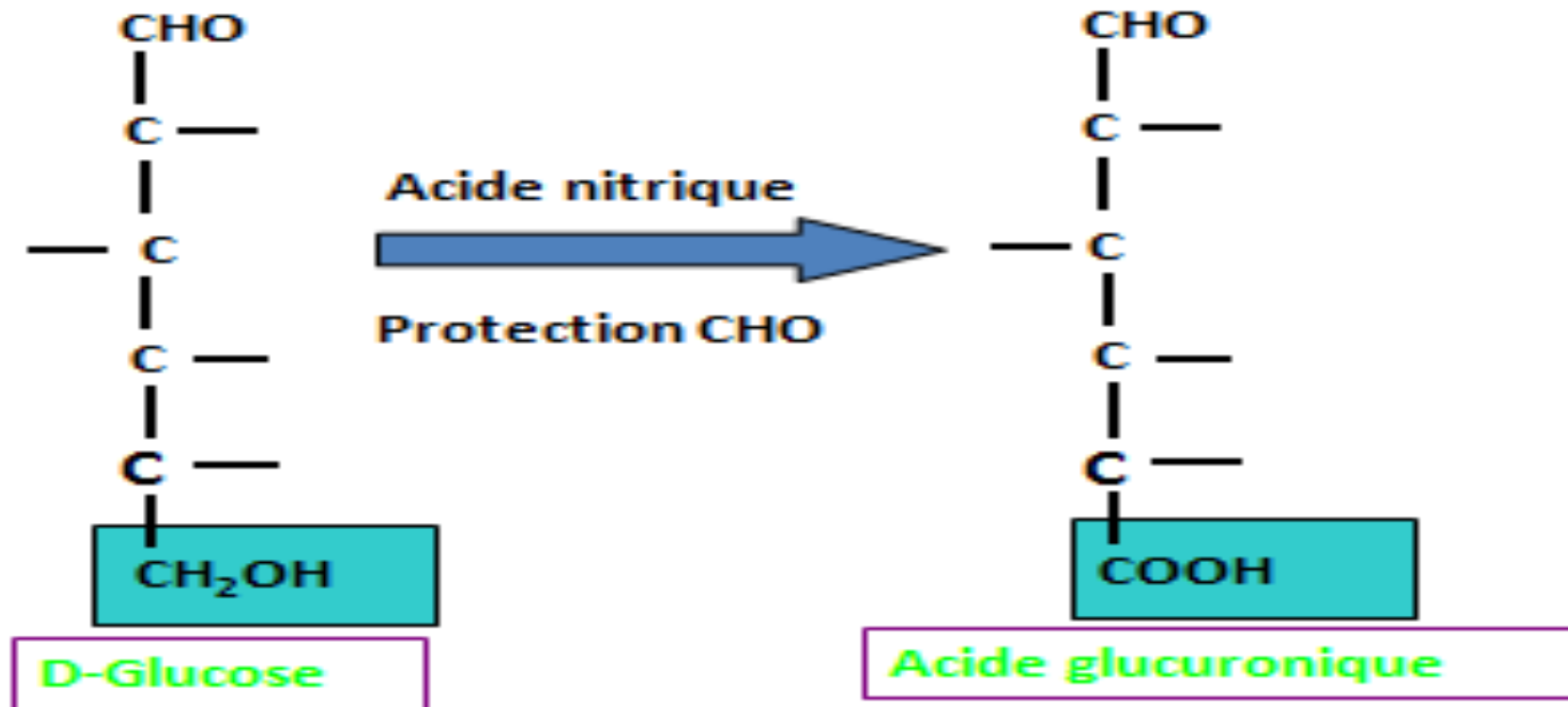
Oxydation douce du glucose



Oxydation énergétique du glucose



Oxydation énergétique avec protection du groupement carbonyle



LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

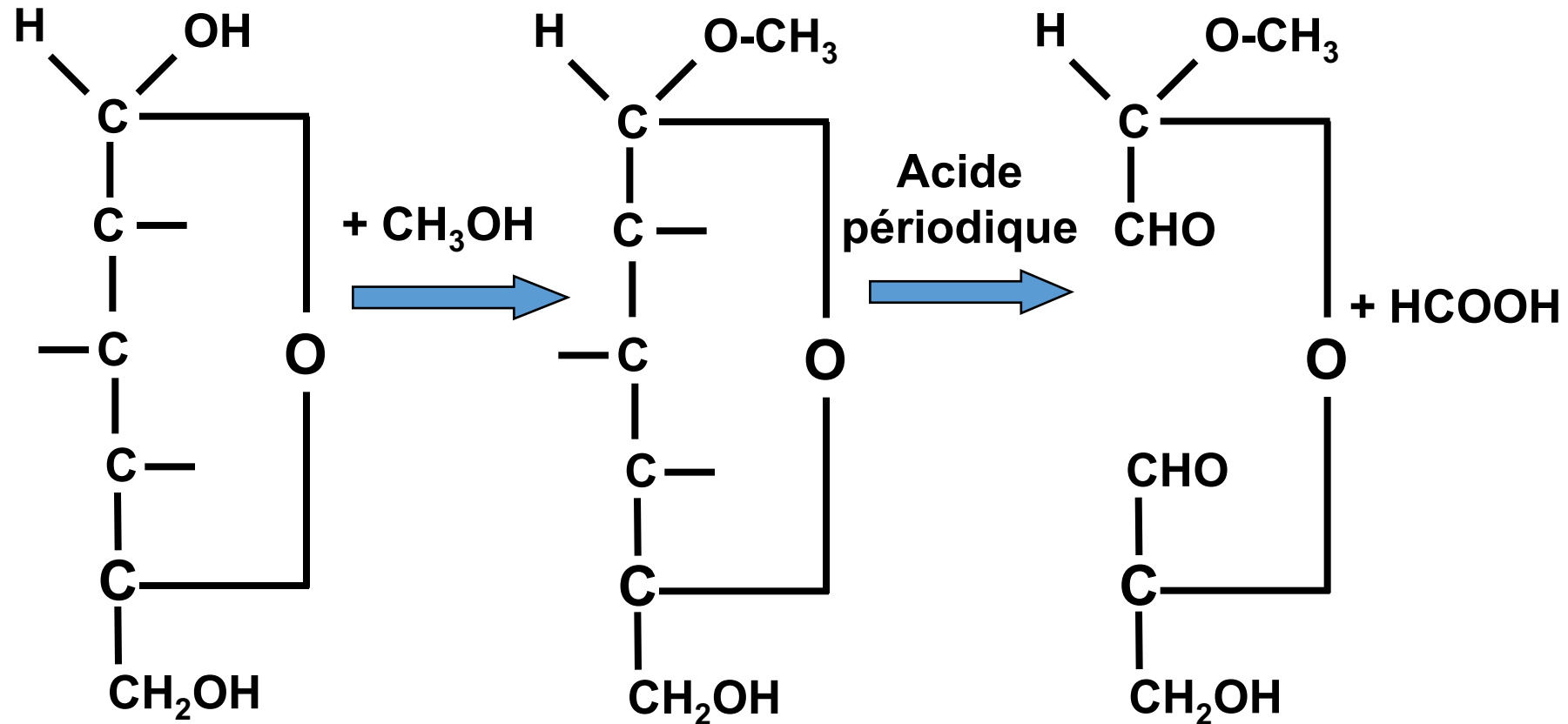
➤ Liées à la fonction carbonyle

- *Réaction d'oxydation*

-oxydation par l'acide périodique

- Clivage oxydatif du cycle
- Coupures entre carbones portant OH libres
- Permet détermination nature du cycle
 - Furanose → **simple dialdéhyde**
 - Pyranose → **dialdéhyde + acide formique**

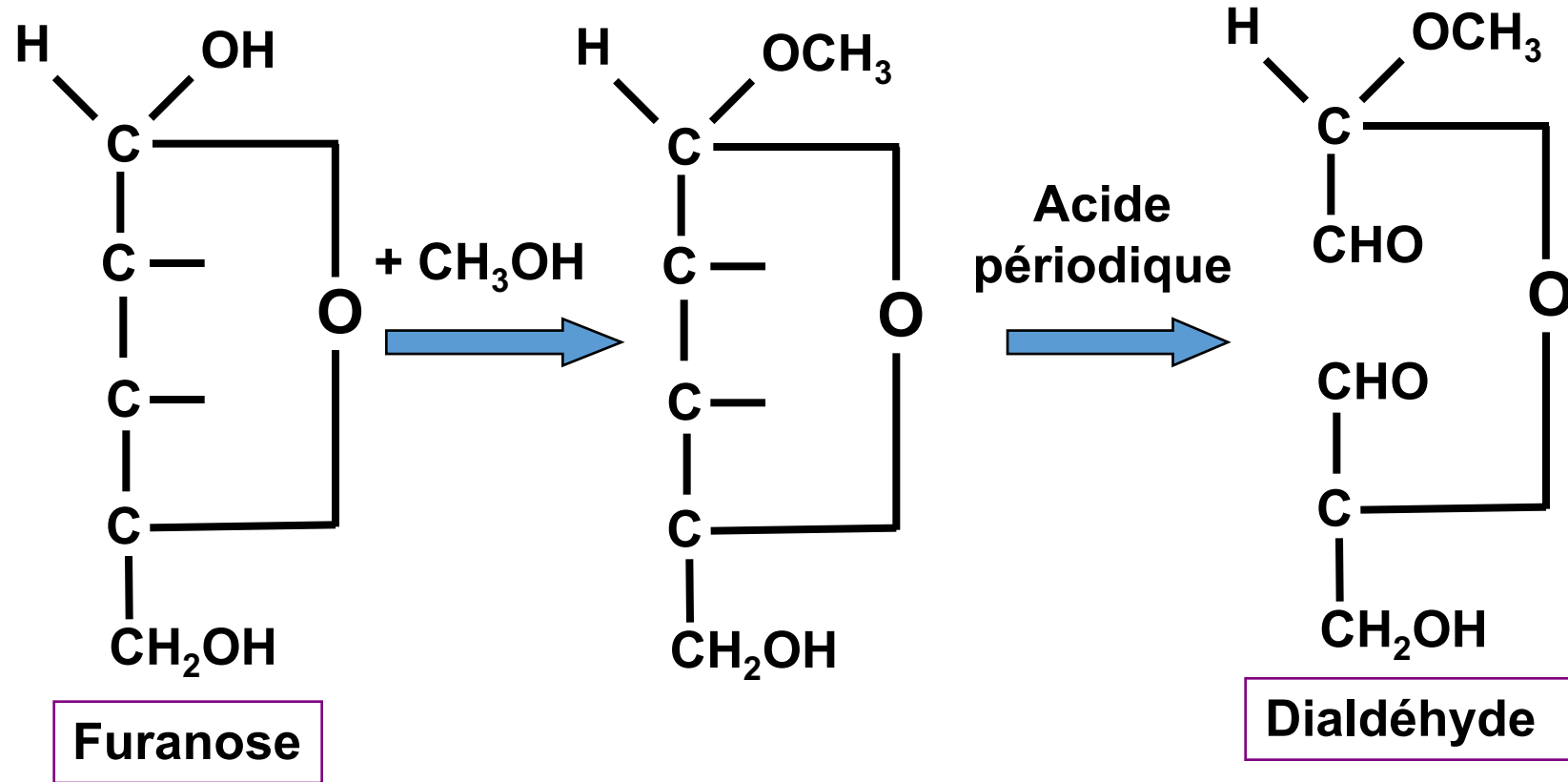
Exemple cycle pyranique



Pyranose

Dialdéhyde
+ Acide formique

Exemple cycle furanique



LES OSES

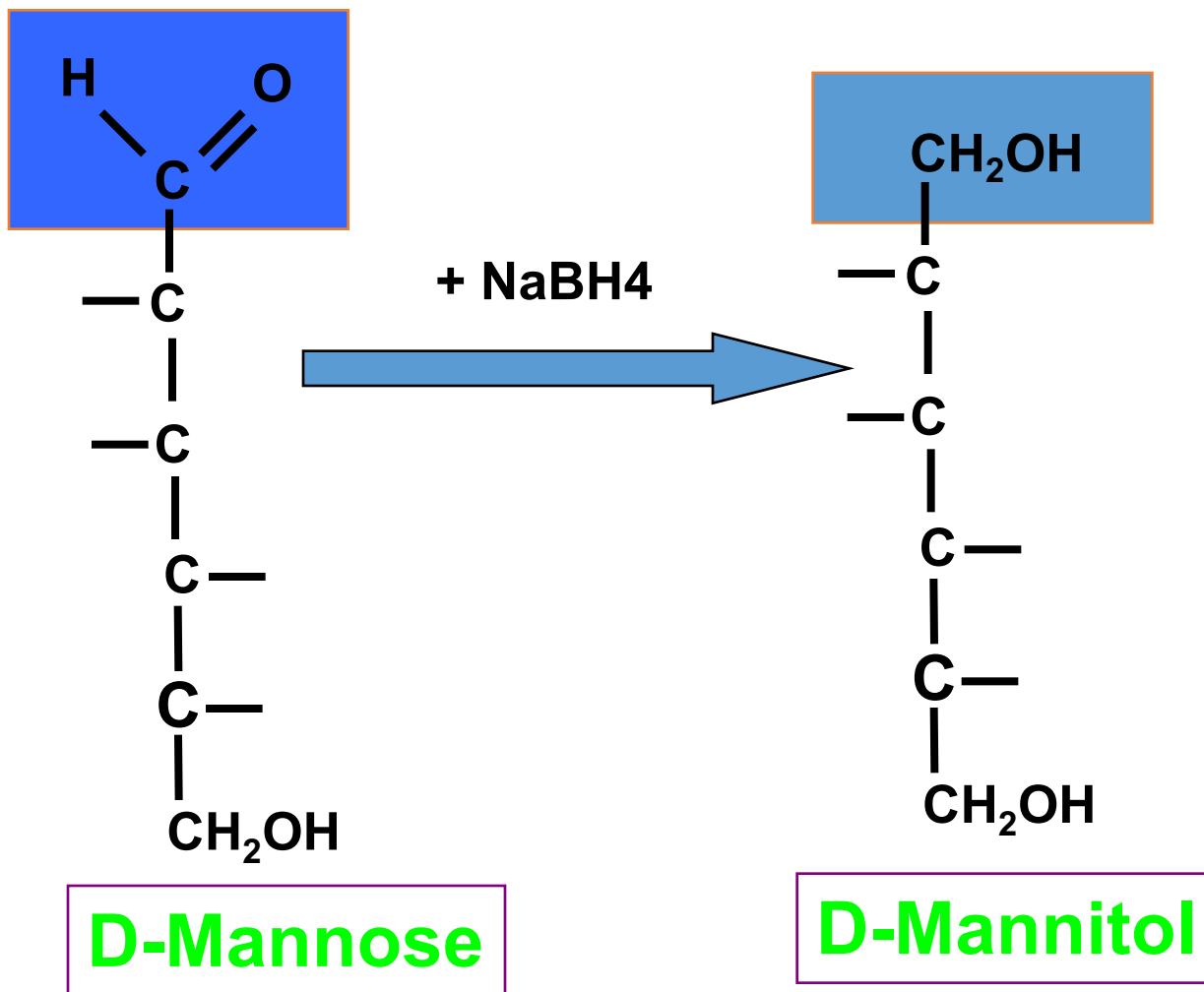
3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

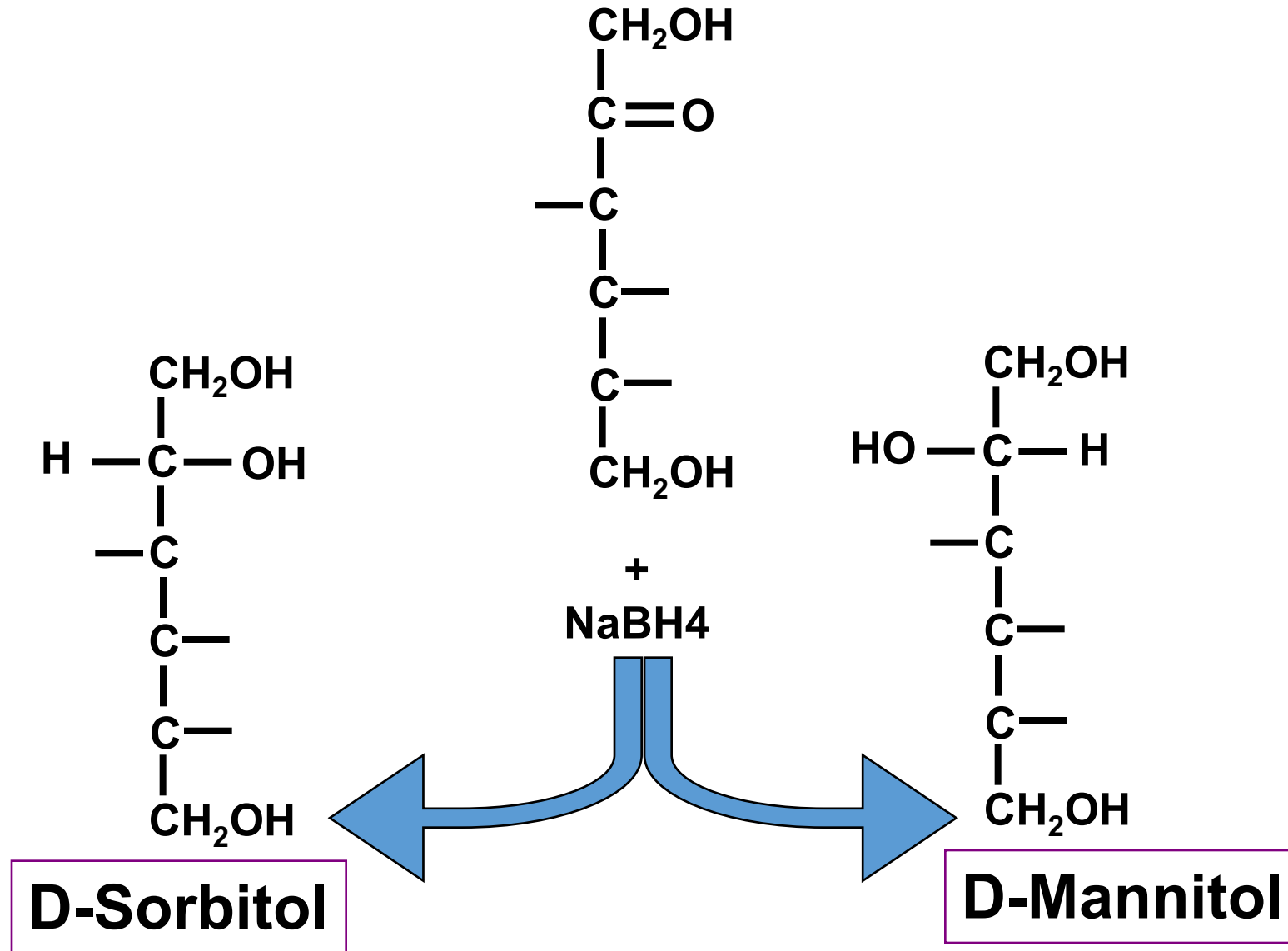
➤ Liées à la fonction carbonyle

- *Réactions de réduction* (borohydrure alcalin)
 - Transformation aldéhydes et cétones en alcools → **polyols** ou **itols**
 - A partir d'un aldose → un type de polyol
 - A partir d'un cétose → 2 polyols épimères en C₂

Exemple du D-Mannose (aldose)



Exemple du fructose (cétose)



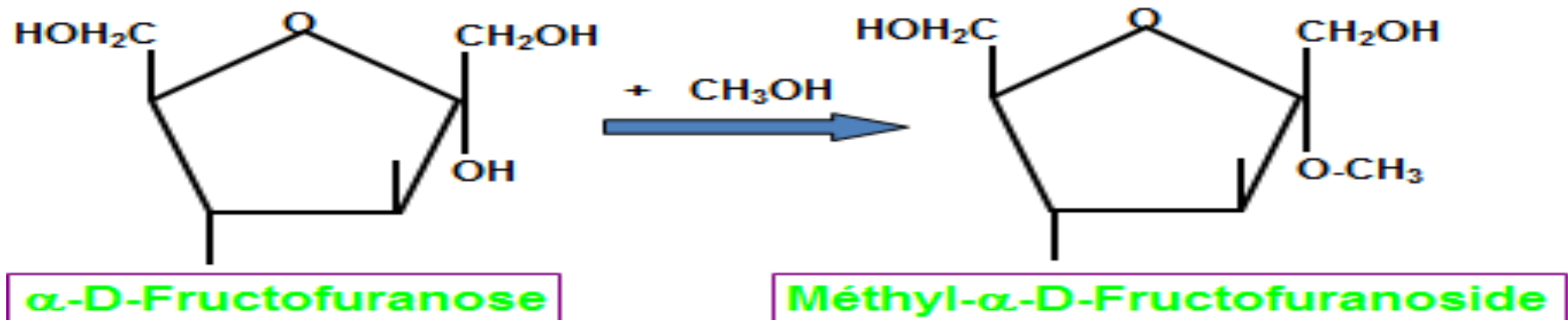
LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ Liées à la fonction carbonyle

- Réactions d'addition ou de substitution



LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

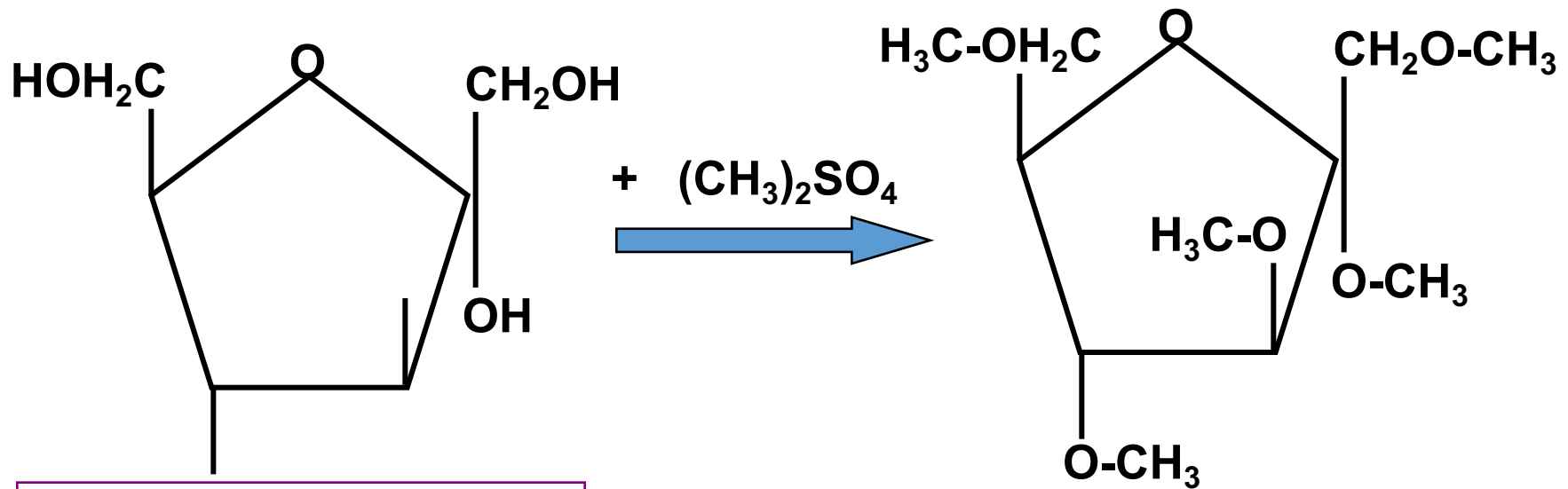
➤ Liées à la présence des alcools

- *Réactions de perméthylation :*

sulfate de méthyle en milieu alcalin.

→ méthylation de tous les hydroxyles libres.

NB: La liaison glycosidique au niveau du carbonyle est facilement hydrolysable



α -D-Fructofuranose

Pentaméthyl-1,2,3,4,6
O-méthyl α -D-Fructofuranoside

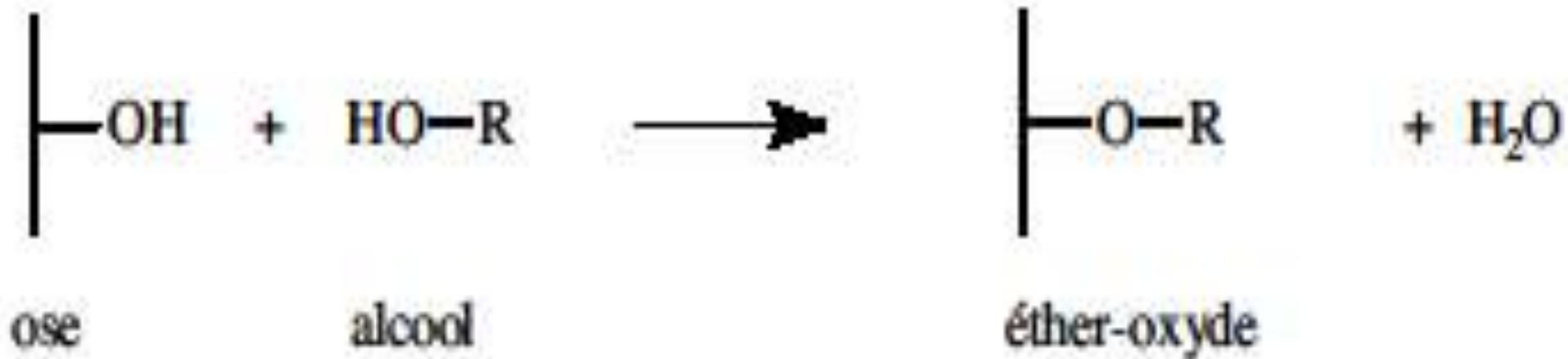
LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ Liées à la présence des alcools

- *Formation d'éthers*



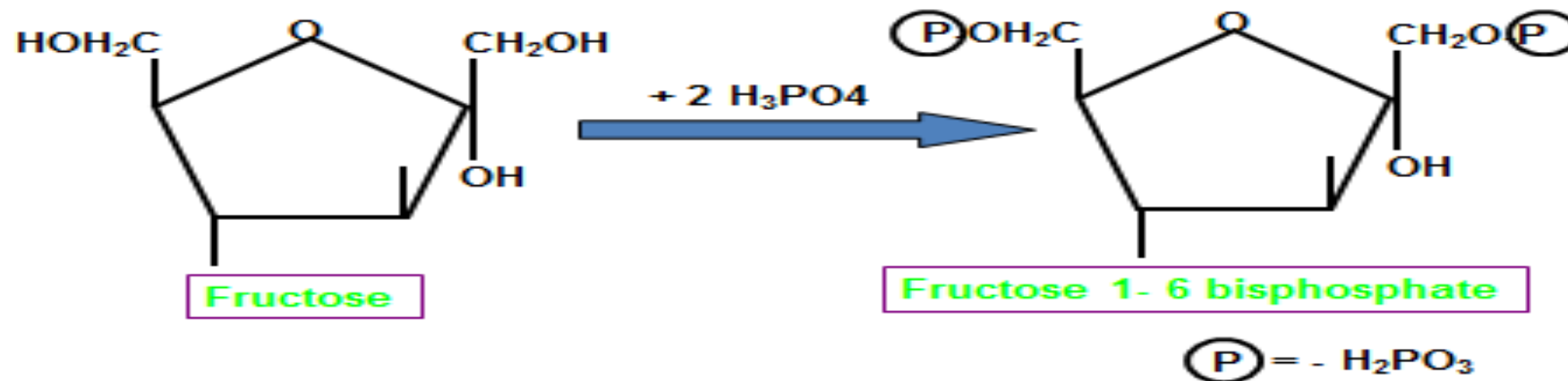
LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ Liées à la présence des alcools

- *Formation d'esters phosphoriques*



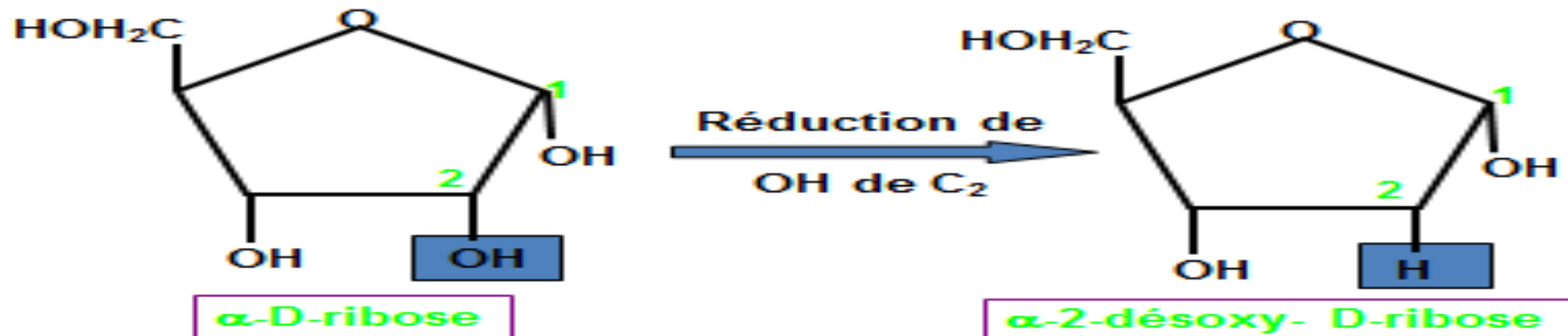
LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ Liées à la présence des alcools

- Formation de sucres désoxy : obtenus par réduction d'un ou de plusieurs hydroxyles



LES OSES

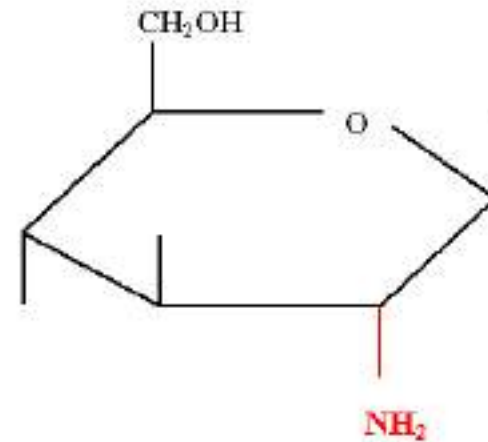
3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

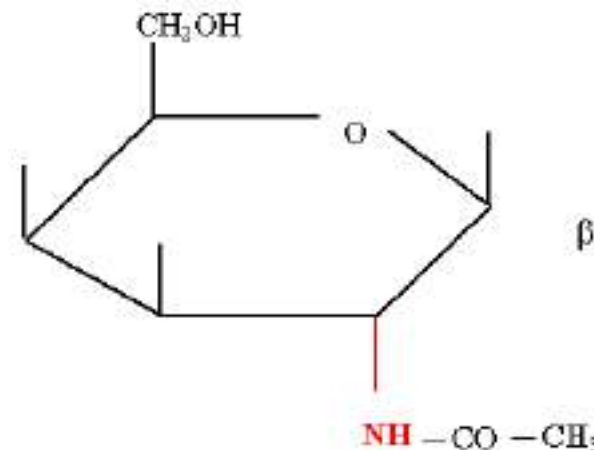
➤ Liées à la présences des alcools

- Formation d'osamines

Une fonction amine primaire substitue une fonction alcool (souvent le C2)



- NH_2 remplace OH en C2
 - Le NH_2 peut être acétylé
- N-acétylglucosamine ou N-acétylgalactosamine



LES OSES

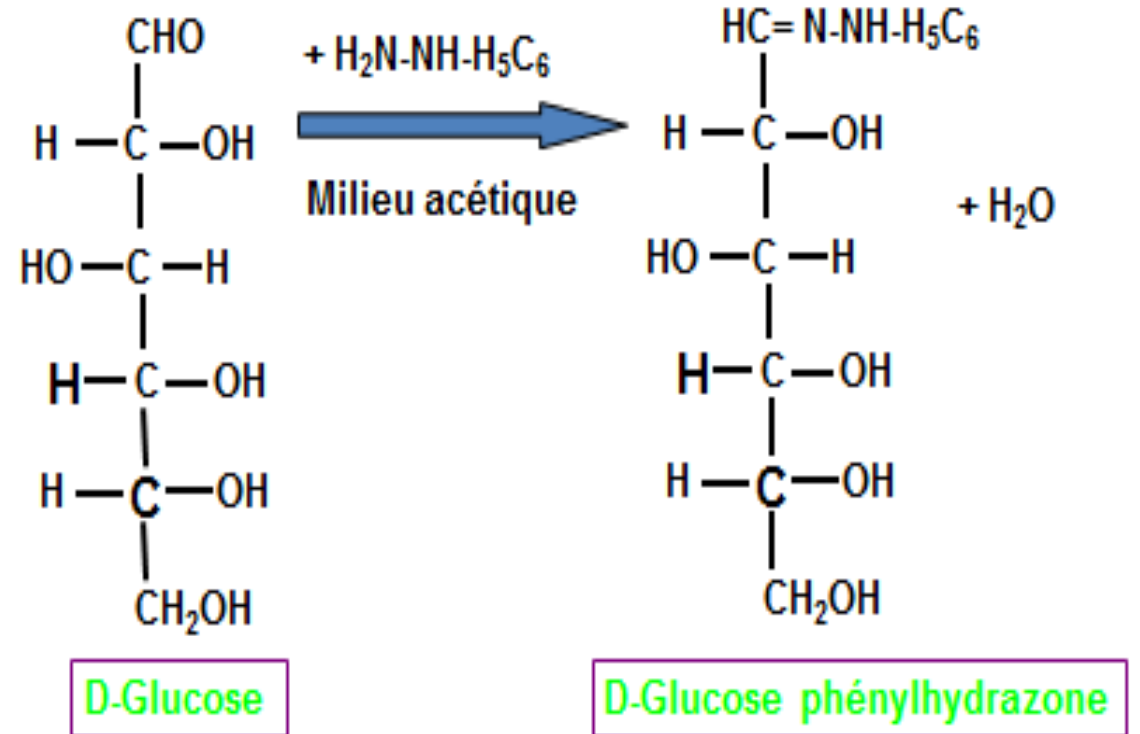
3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

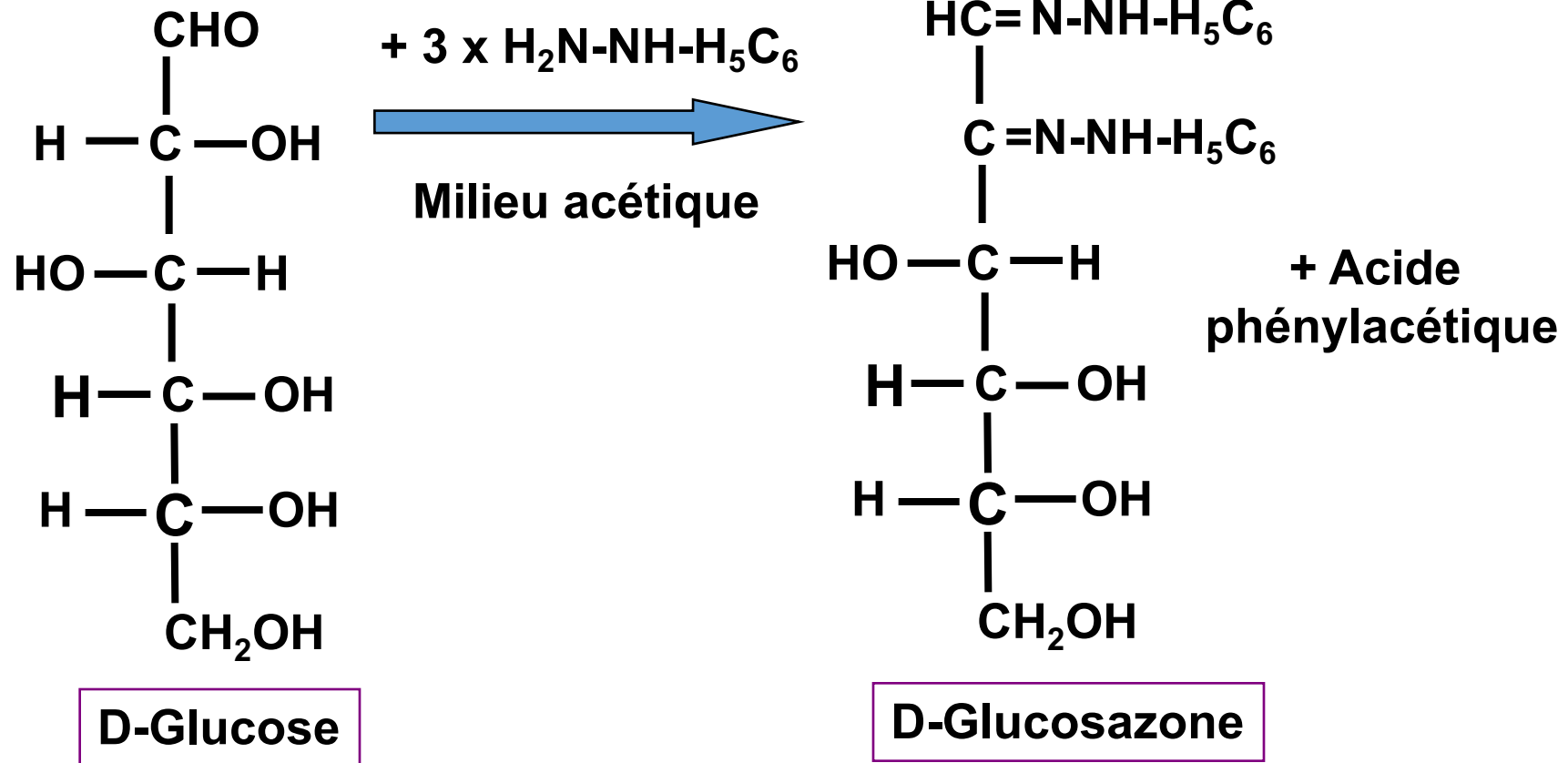
➤ Liées à la contiguïté fonction alcool et carbonyle

- Formation d osazones après action **phénylhydrazine**
- Deux aldoses épimères en C2 et leur cétose correspondant donnent la même **osazone**.

A froid



A chaud



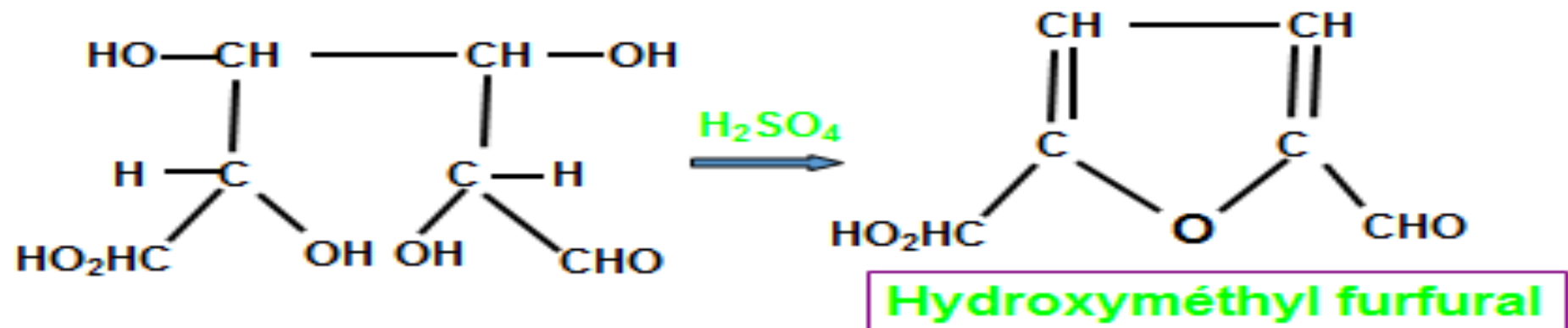
LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ *Action des acides concentrés à chaud*

Cas des hexoses

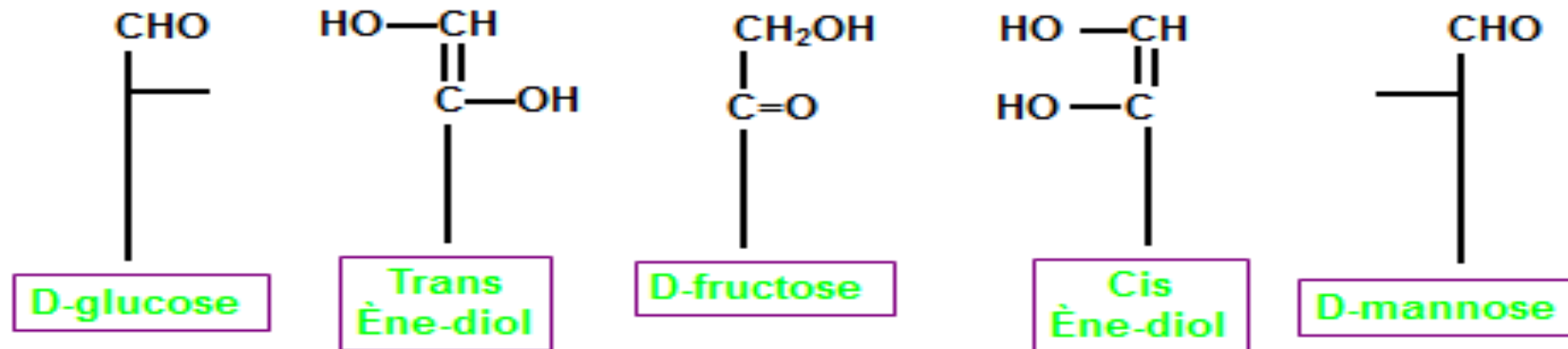


LES OSES

3. Propriétés

b. Propriétés chimiques

➤ *Action des bases diluées à froid*



LES OSES

4. Dérivés d'oses

- Acide sialique = Acide N-acétylneuraminique (NANA)
- Acide pyruvique + D mannosamine.
- Constituants des glycoprotéines et glycolipides de la paroi cellulaire
- Acide N-acétyl-muramique
- N-acétyl-glucosamine + lactate
- Constituants de la muréine: responsable rigidité paroi bactérienne

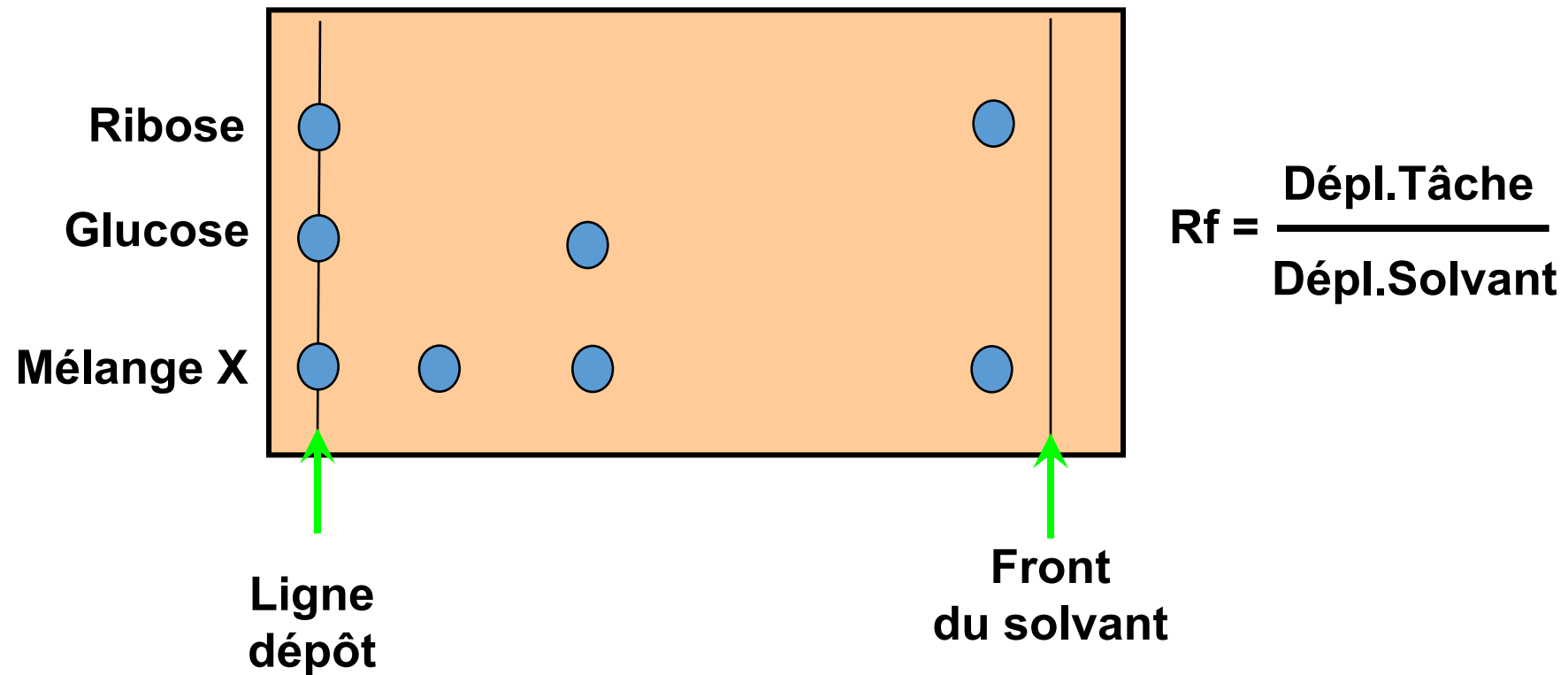
LES OSES

5. Applications: dosage glucose

- Méthodes chimiques (mise en évidence pouvoir réducteur des oses)
 - Liqueur de Fehling + urine contenant du sucre donne un précipité rouge brique (l'oxyde cuivrique contenu dans liqueur de Fehling est réduit par l'ose en oxyde cuivreux)
- Méthodes enzymatiques (glucose oxydase ou hexokinase)

LES OSES

4. Applications: chromatographie



LES OSIDES

1. Les holosides

a. Les oligosides

Condensation de 2 à 10 unités de molécules d'oses unies par une liaison de type **glycosidique**.

Selon le nombre de molécules d'oses:

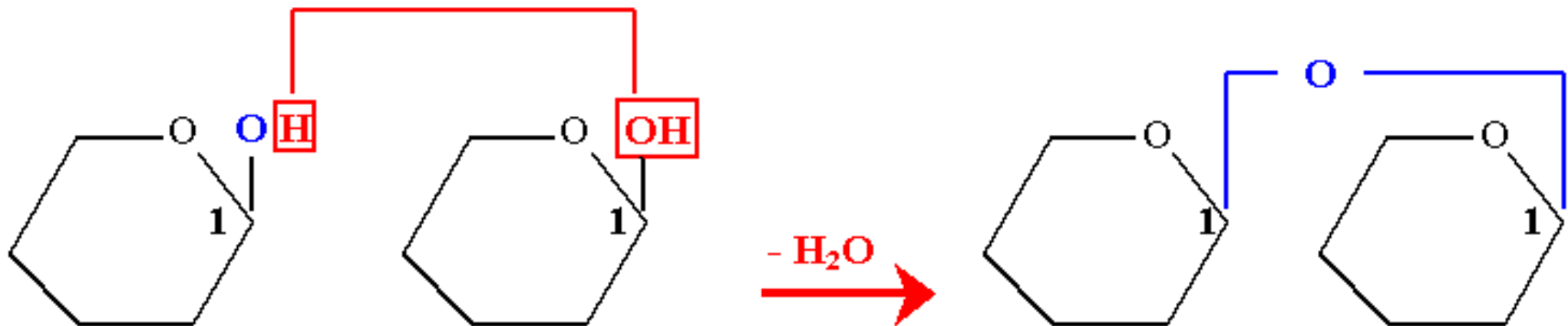
- 2 oses = diholosides (disaccharides)
- 3 oses = triholosides (trisaccharides)...

LES OSIDES

1. Les holosides

a. Les oligosides

- Liaison glycosidique:
- Osido-oside: le diholoside est non réducteur

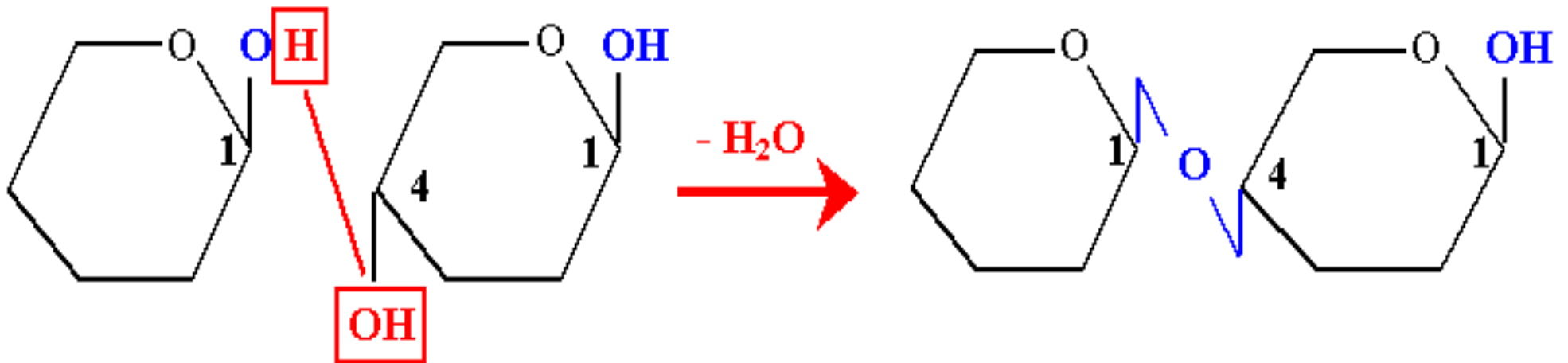


LES OSIDES

1. Les holosides

a. Les oligosides

- Liaison glycosidique:
- Osido-ose: le diholoside est réducteur



LES OSIDES

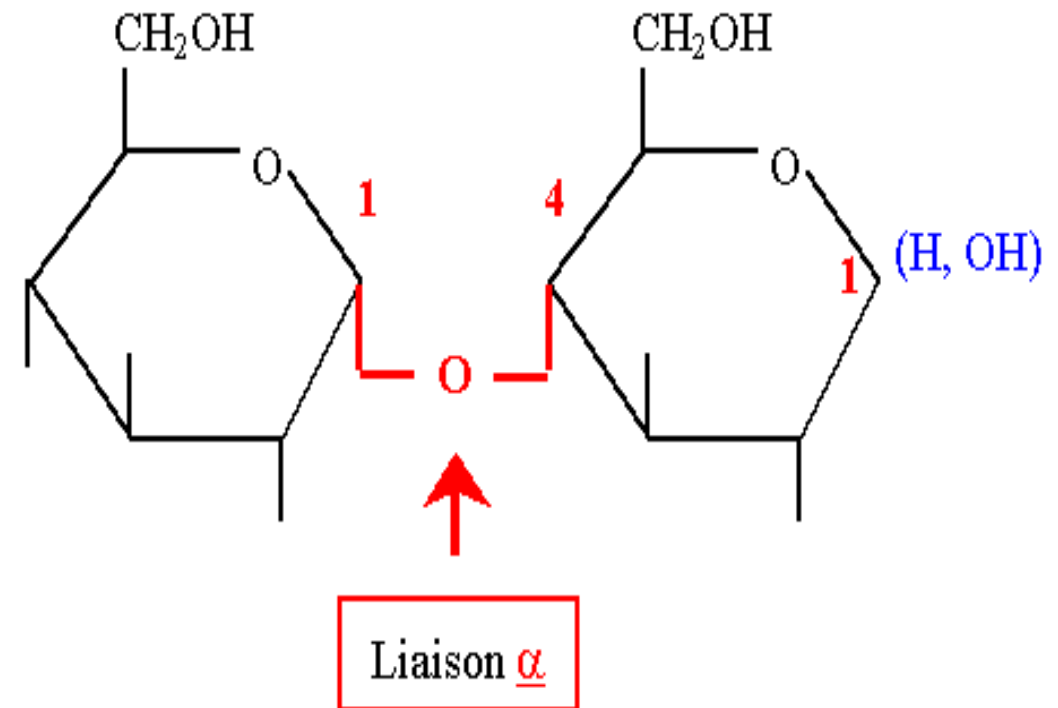
1. Les holosides

a. Les oligosides

➤ *Maltose*

- Provient de la dégradation de l'amidon et du glycogène
- Association de 2 molécules de glucose unies en α (1-4)

Maltose = α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



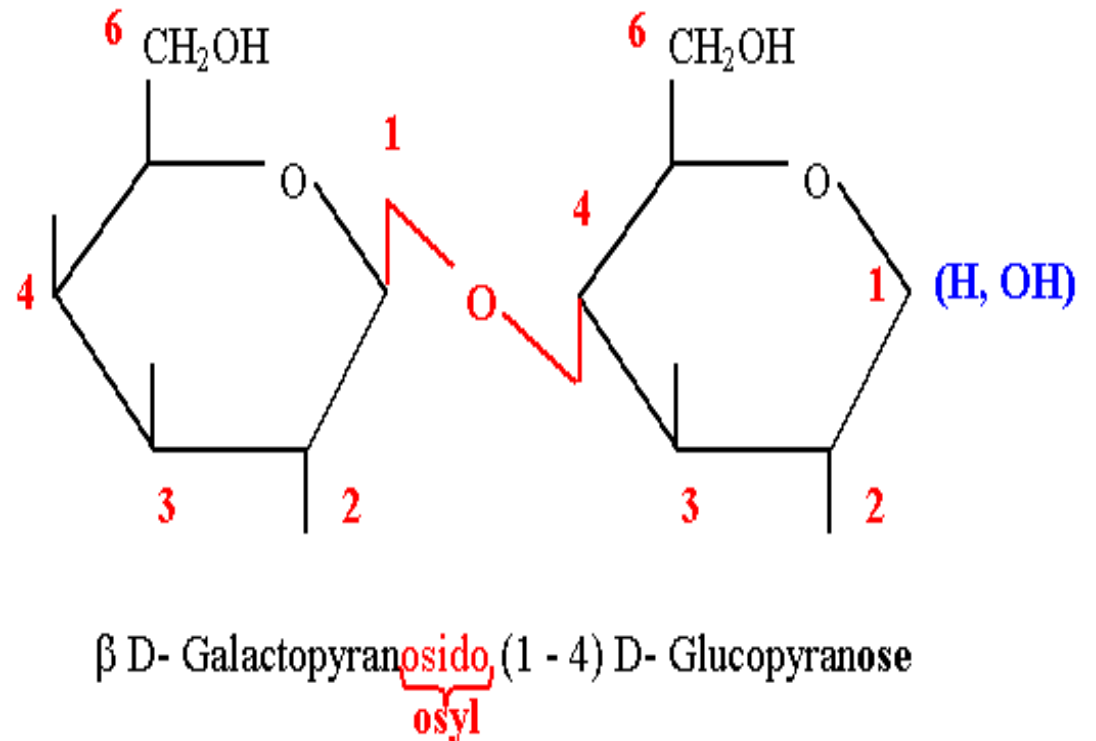
LES OSIDES

1. Les holosides

a. Les oligosides

➤ *Lactose*

- Sucre du lait
- Association d'une molécule de galactose et d'une molécule de glucose unies en β (1-4)



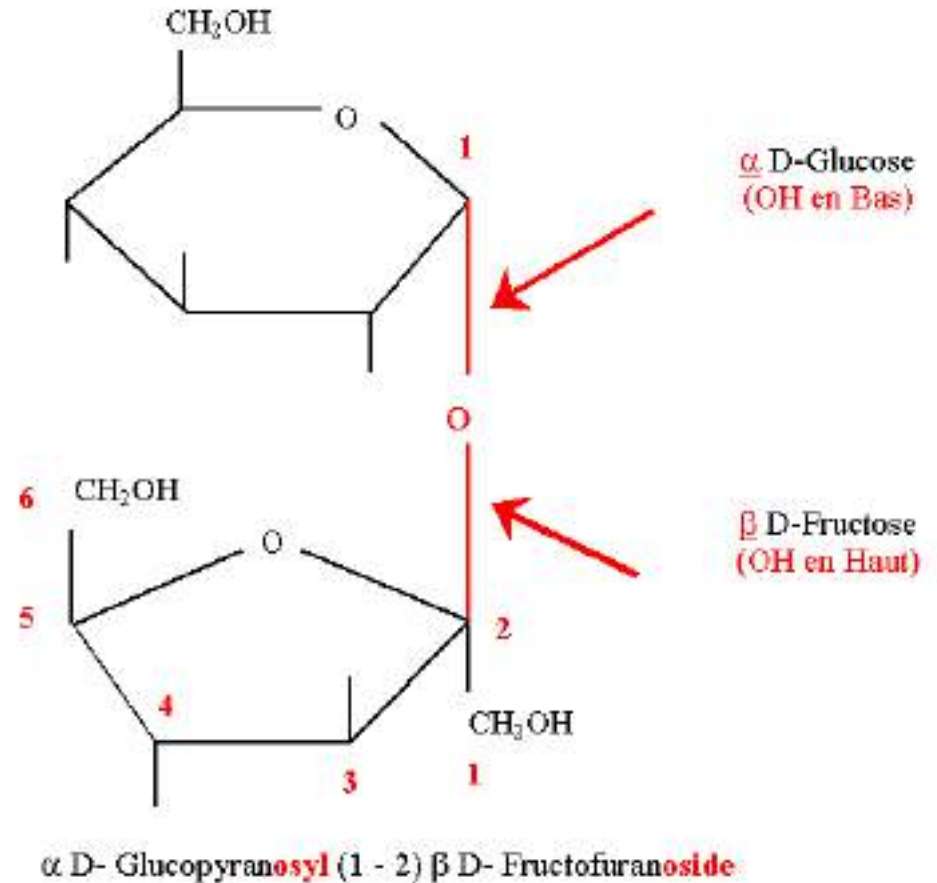
LES OSIDES

1. Les holosides

a. Les oligosides

➤ *Saccharose*

- Canne à sucre, betterave
- Association d'une molécule de glucose et une molécule de fructose unies en α (1-2)



LES OSIDES

1. Les holosides

a. Les oligosides

➤ *Saccharose*

- Remarques:

- le saccharose est **non réducteur**

- le saccharose est dextrogyre, après hydrolyse par la saccharase, on obtient un mélange lévogyre → **sucre interverti**

LES OSIDES

❖ **Détermination de la structure d'un diholoside**

La connaissance de la structure d'un diholoside comporte 3 étapes:

- Détermination de la nature des oses constitutifs
- Détermination du mode de liaison entre les oses
- Détermination de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique

LES OSIDES

❖ **Détermination de la structure d'un diholoside**

➤ Détermination de la nature des oses constitutifs

- Hydrolyse acide et identification des oses par CCM
 - un seul type d'ose → diholoside homogène
 - 2 oses différents → diholoside hétérogène

LES OSIDES

❖ **Détermination de la structure d'un diholoside**

➤ Détermination du mode de liaison

- Recherche du pouvoir réducteur (réaction avec la liqueur de Fehling)

-pas de coloration → diholoside non réducteur : les 2 oses sont unis par leurs groupements réducteurs

-coloration rouge → le diholoside est réducteur: un des oses a sa fonction réductrice libre

LES OSIDES

❖ **Détermination de la structure d'un diholoside**

➤ Détermination du mode de liaison

- Recherche de l'ose réducteur par oxydation douce
 - seul le groupement aldéhyde libre est oxydé → l'ose réducteur est transformé en acide aldonique
- Recherche du carbone engagé dans la liaison osidique par perméthylation suivie d'hydrolyse douce
 - méthylation de tous les carbones ayant des hydroxyles libres

LES OSIDES

❖ **Détermination de la structure d'un diholoside**

➤ Détermination de la configuration anomérique

- Hydrolyse enzymatique (glycosidases)

-si α glycosidases \rightarrow configuration α

-si β glycosidases \rightarrow configuration β

NB: glucosidases: spécifiques du glucose

galactosidases: spécifiques du galactose

Applications

- L'hydrolyse d'un diholoside suivie de chromatographie révèle la présence d'une molécule de galactose et une molécule de glucose.
- Le diholoside chauffé en présence de liqueur de Fehling donne une coloration rouge brique
- L'oxydation douce produit de l'acide gluconique
- La perméthylation suivie d'hydrolyse douce et de chromatographie donne
 - un tétraméthyl 2,3,4,6 galactopyranose
 - et un triméthyl 2,3,6 glucopyranose
- L'hydrolyse enzymatique est réalisée grâce aux β glycosidases plus spécifiquement la β galactosidase

Quelle est la structure de ce diholoside ?

LES OSIDES

b. Les polyosides

- Encore appelés polysaccharides
- Résultent de l'association de plusieurs molécules d'oses (> 10)
- Homogènes: constitués d'une même molécule d'ose
- Hétérogènes: constitués de divers types d'oses
- Polyosides de réserve (amidon, glycogène)
- Polyosides de structure (cellulose, chitine)

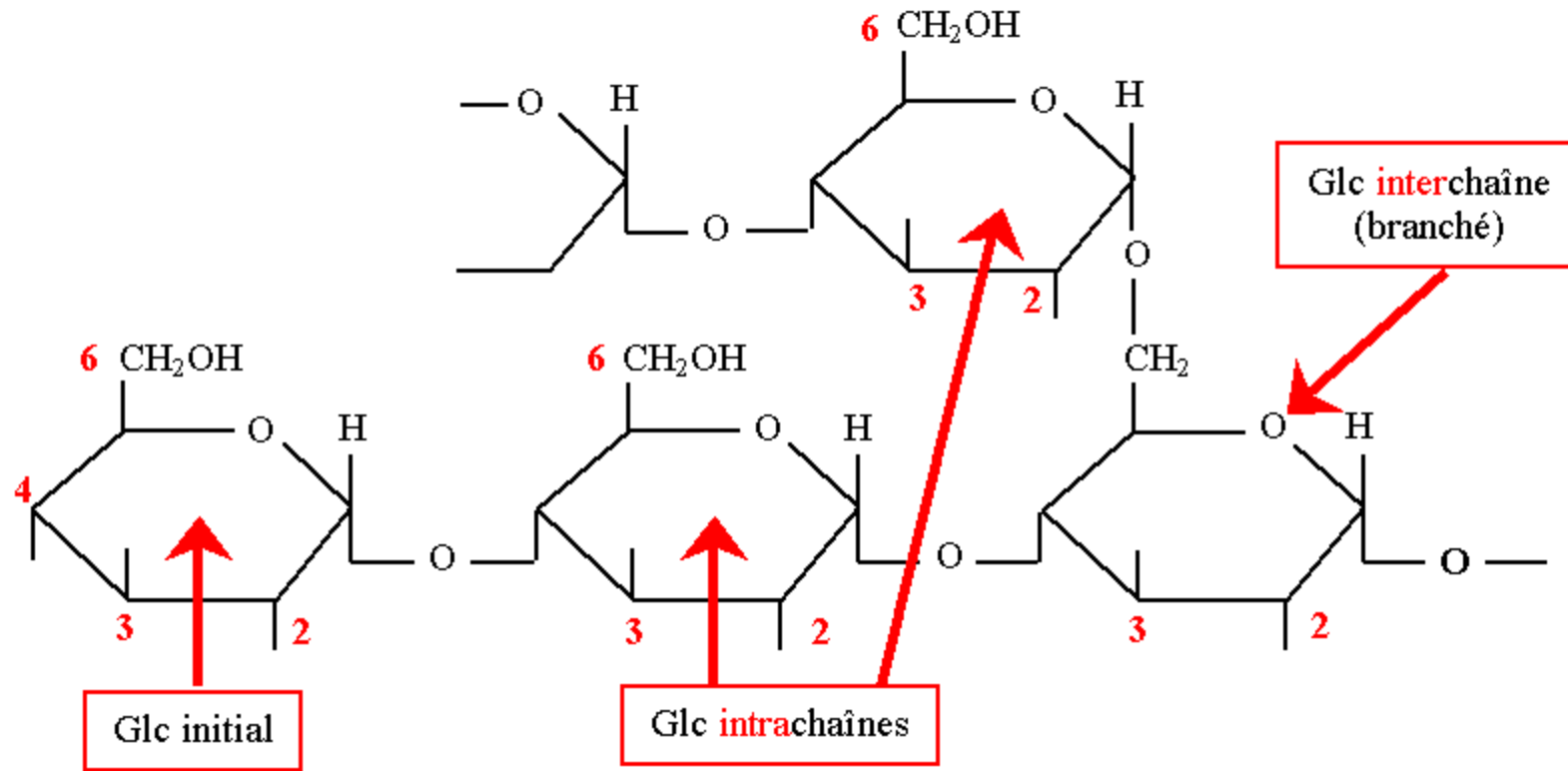
LES OSIDES

b. Les polysides

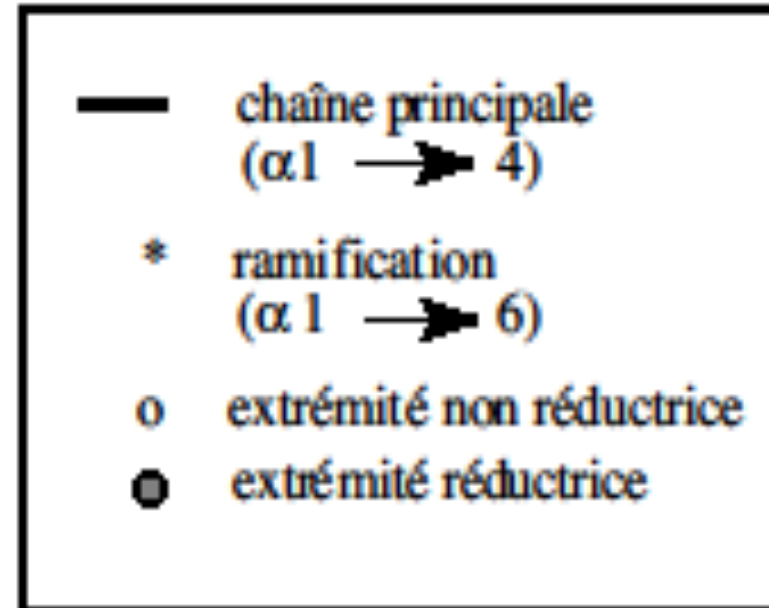
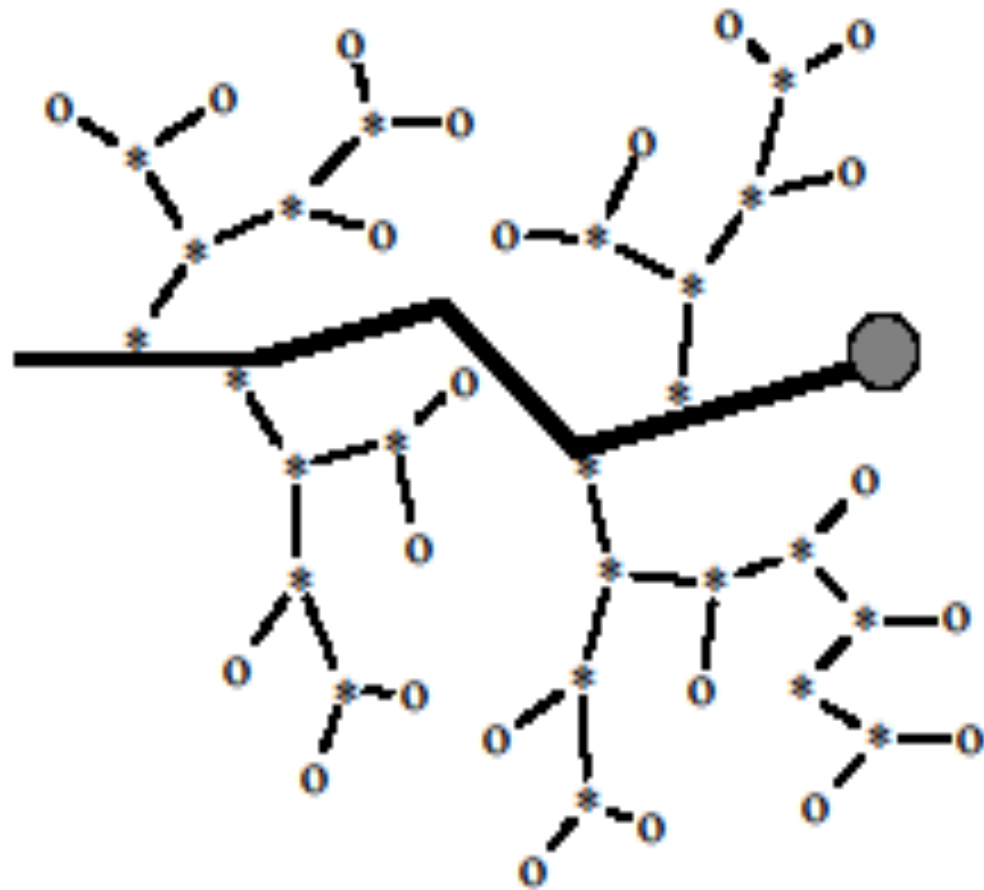
➤ **L'amidon**

- Forme de réserve glucidique chez les végétaux
- Haut polymère d' α D glucose
- 2 constituants:
 - amylose* forme linéaire (5-30%): liaisons $\alpha(1-4)$
 - amylopectine (isoamylose)* forme ramifiée (70-95%):
ramifications $\alpha(1-6)$ tous les 10 à 12 résidus

LES OSIDES



LES OSIDES



LES OSIDES

b. Les polysides

➤ **L'amidon**

- Hydrolyse de l'amidon

- amylase (α amylase): coupure des liaisons α (1-4) \rightarrow maltose

- Stop au voisinage des liaisons α (1-6) \rightarrow dextrans limites (isomaltose)

- enzyme débranchante: coupure des liaisons α (1-6)

- maltase: hydrolyse maltose \rightarrow glucose

LES OSIDES

b. Les polysides

➤ **Le glycogène**

- Forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles
- Structure voisine de l'amidon mais ramifications plus rapprochées (8 à 10 résidus)
- Hydrolyse grâce aux phosphorylases (α (1-4)) et enzyme débranchante (α (1-6))

LES OSIDES

b. Les polysides

➤ **La cellulose**

- Polysides de structure du monde végétal
- Confère aux parois des cellules végétales leur rigidité
- Haut polymère de D glucose unies en β (1-4)
- Hydrolyse par les cellulases absentes chez l'homme (bactéries+++)

LES OSIDES

2. Les hétérosides

- Association de la fonction carbonyle d'un ose avec des éléments non glucidiques (aglycone)
- Selon la nature de l'aglycone, on distingue:
 - **O-hétérosides**: ose + groupement OH alcoolique ou phénolique
 - **S-hétérosides**: ose + groupement thiol
 - **N-hétérosides**: ose + groupement amine

LES OSIDES

2. Les hétérosides

a. Les glycosaminoglycannes (mucopolysaccharides)

- Polycondensation d'**osamines** et d'**acides glucuroniques** ± groupements sulfatés
- MPS de structure (acide hyaluronique, chondroïtine...)
- MPS de sécrétion (héparine , mucine)

LES OSIDES

2. Les hétérosides

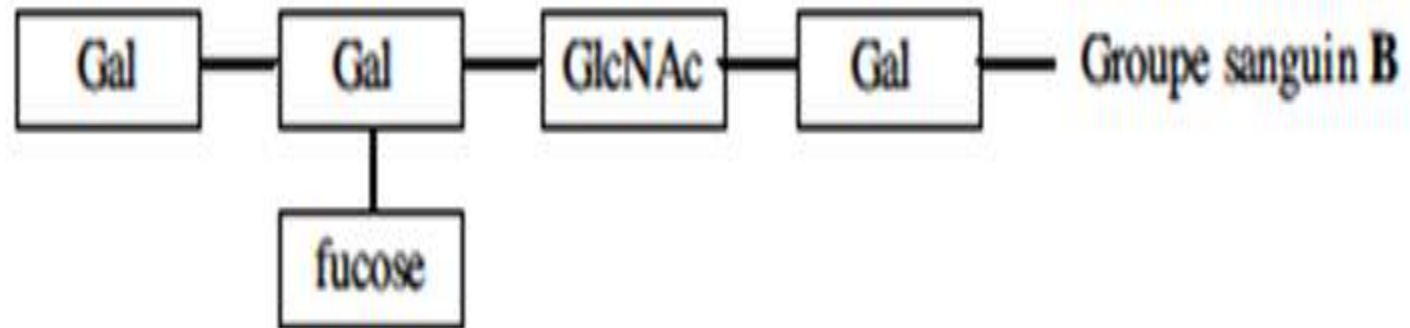
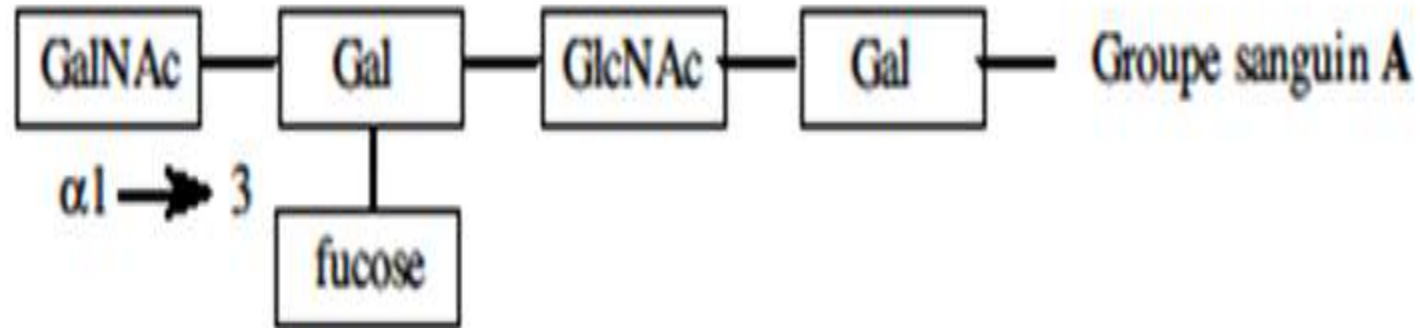
b. Les glycoprotéines

- Union covalente d'une fraction glucidique avec une fraction protéique

➤ rôles biologiques des fractions glucidiques

- Reconnaissance spécifiques par d'autres protéines: GCP d'enveloppe VIH
- Maintien de la structure
- Protection contre les protéases
- Spécificité des groupes sanguins...

LES OSIDES



LES OSIDES

2. Les hétérosides

b. Les glycoprotéines

➤ Principales glycoprotéines

- GCP sériques:
 - orosomucoïde: rôle antiprotéasique
 - haptoglobine: rôle antioxydant
 - transferrine: transport du fer
 - prothrombine: rôle dans la coagulation

LES OSIDES

2. Les hétérosides

b. Les glycoprotéines

➤ Principales glycoprotéines

- GCP des groupes sanguins: agglutinogènes
- GCP du blanc d'œuf: ovalbumine
- Hormones hypophysaires: FSH, LH, TSH...
- Autres: thyroglobuline, facteur intrinsèque...

LES OSIDES

2. Les hétérosides

c. les glycolipides

- Union covalente d'une fraction glucidique avec une fraction lipidique
- Comporte 2 pôles:
 - hydrophile: fraction glucidique
 - hydrophobe: fraction lipidique
- Exemples de glycolipides
 - Cérébrosides= ose + sphingosine+ acide gras
 - Gangliosides=oses + sphingosine+acide gras+ acide sialique