

# **Chapitre 3 – Les grandes familles biochimiques : les glucides**

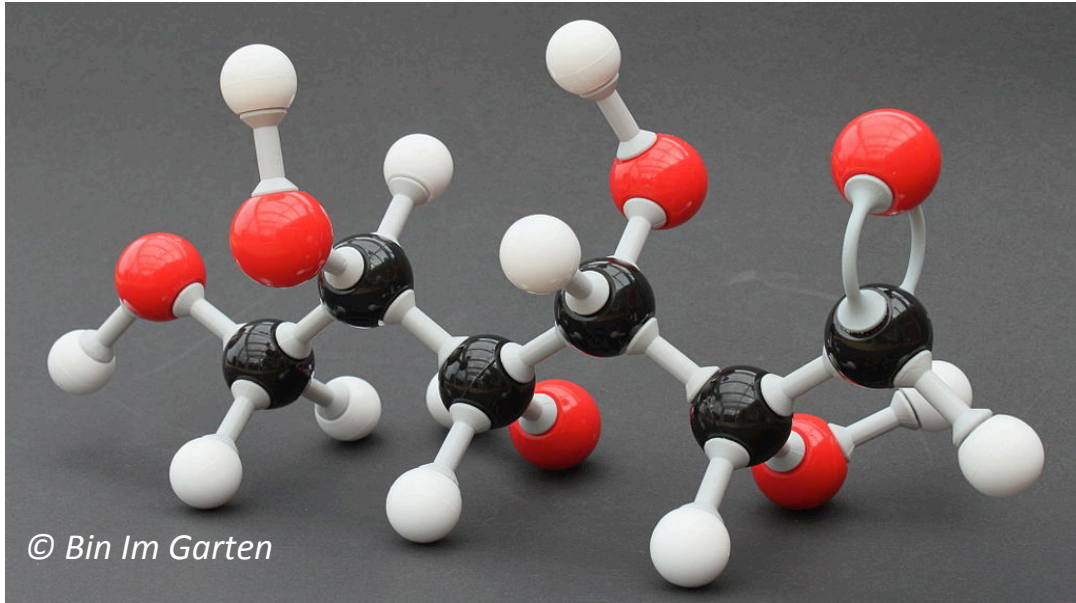


# Les glucides, constituants des êtres vivants

Pour 100 g	Eau	Glucides	Lipides	Protides
Moule	64,3	<b>7,4</b>	4,5	23,8
Radis	94,2	<b>5</b>	0,1	0,7
Cacahuète	10,5	<b>14,8</b>	49,5	25,2
Muscle de poisson	71,9	<b>0,1</b>	10,0	18
Muscle de bœuf	76	<b>1</b>	3,0	20
Cerveille (veau)	78,3	<b>0,6</b>	9,6	11,5
Foie (veau)	69,4	<b>1,6</b>	4,0	25

Un humain possède environ 1,5 % en masse de glucides (soit environ 1 kg pour un adulte de 70 kg).

# Une unité chimique des glucides, des hydrates de carbone

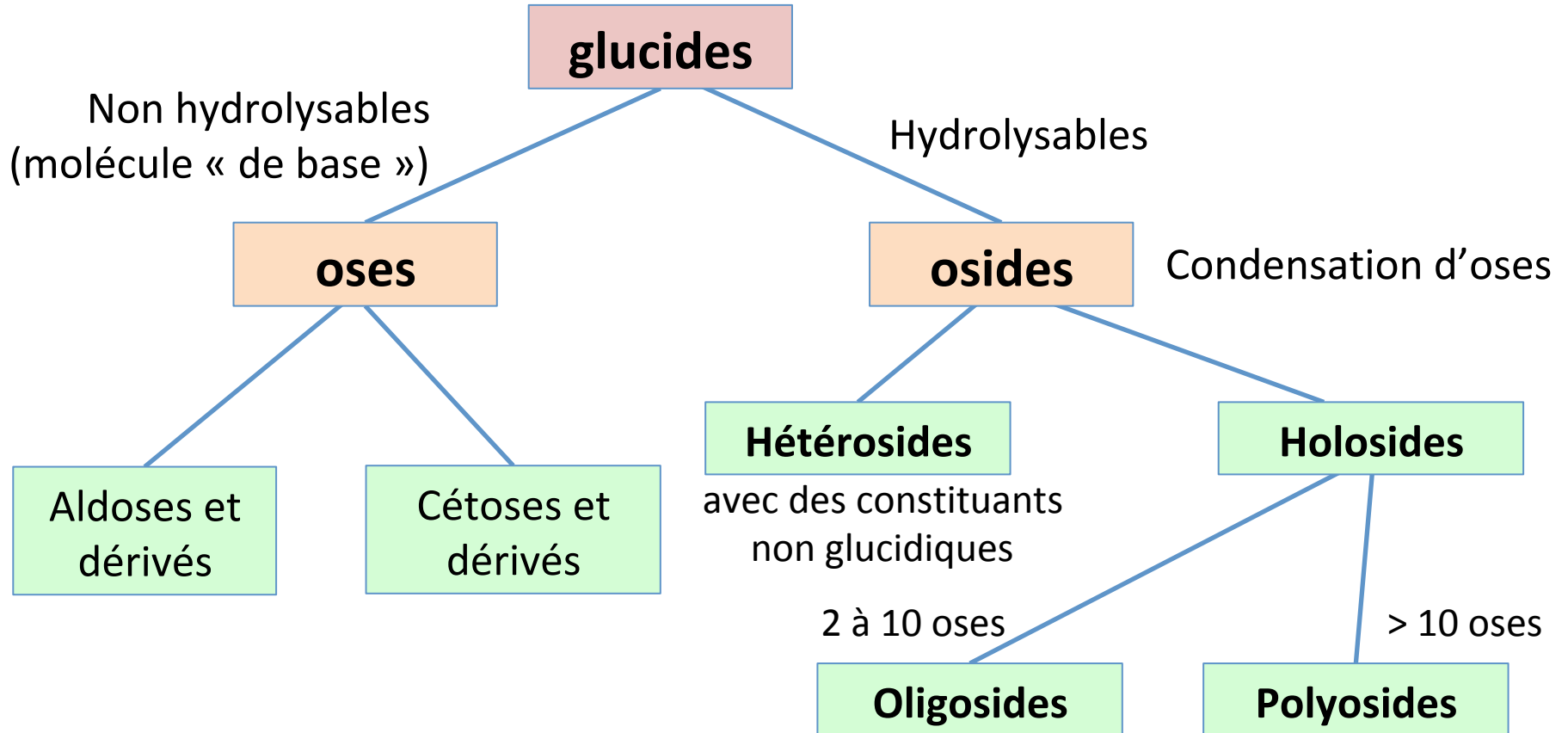


**Sucres simples**  
Molécules carbonées  
Polyalcool  
Une fonction aldéhyde  
ou cétone

Glucose  $C_6H_{12}O_6$  dans sa forme linéaire

Des associations fréquentes en polymères de toutes tailles

# Des tailles variées

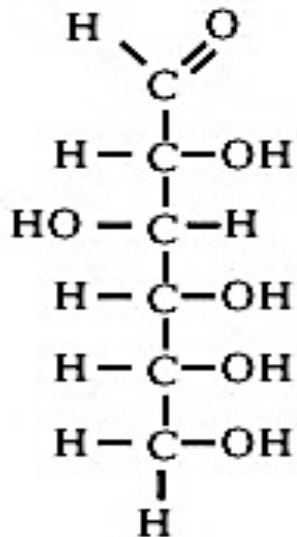
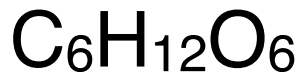


# **1. Les oses, des glucides simples**

## **1.1. Le glucose et ses propriétés physico-chimiques**

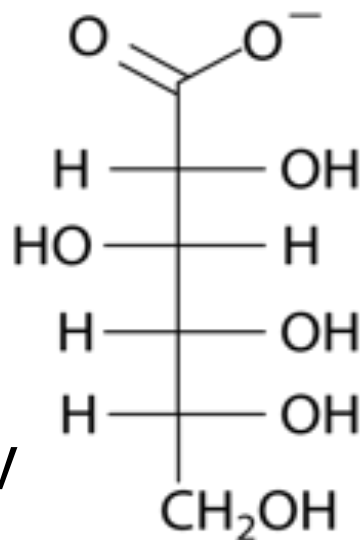
# Le glucose est un hexose réactif

Le glucose est réducteur en raison de la présence de la fonction aldéhyde.



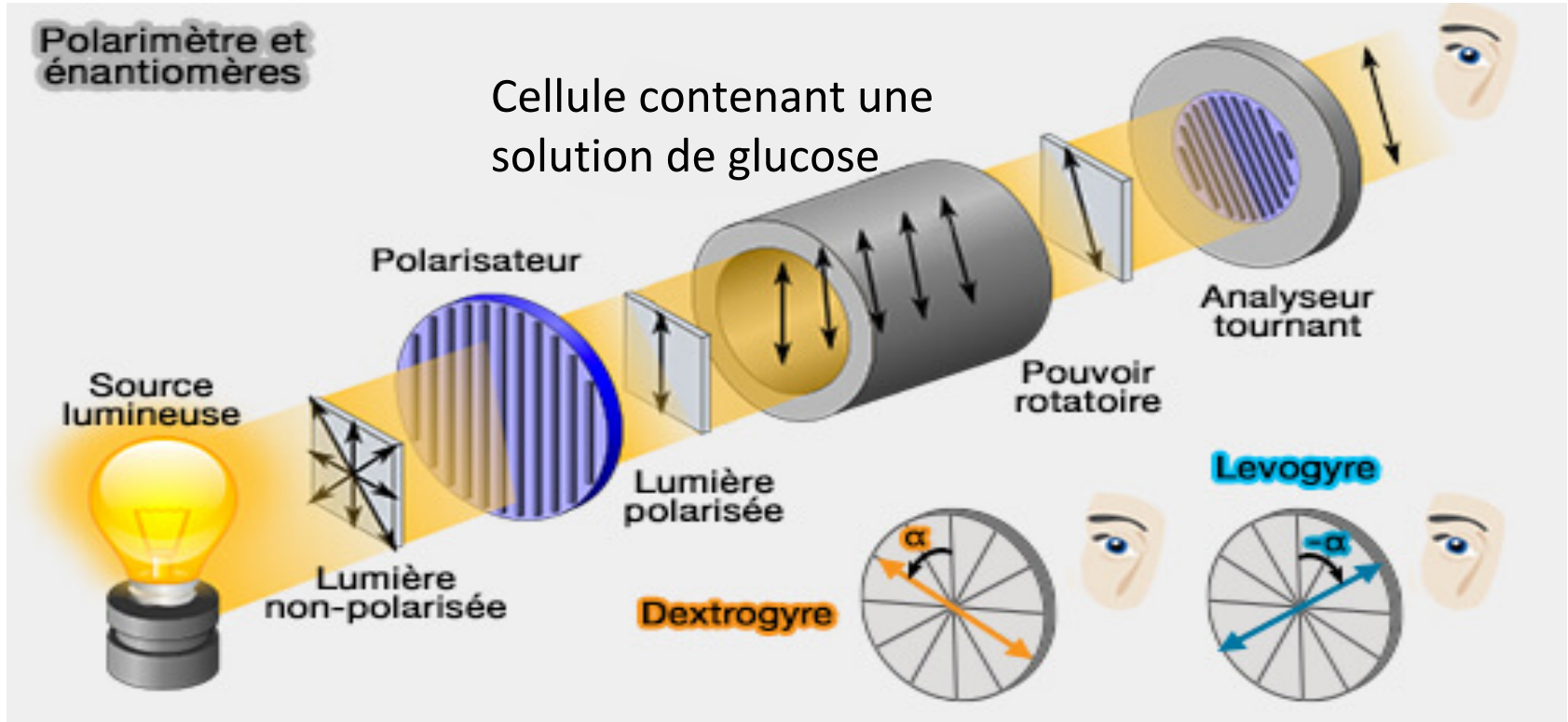
Le glucose est oxydé en **gluconate**

potentiel rédox du couple  
gluconate/glucose  $E = - 950 \text{ mV}$



Le caractère réducteur des aldéhydes est mis en évidence par la liqueur de Fehling.

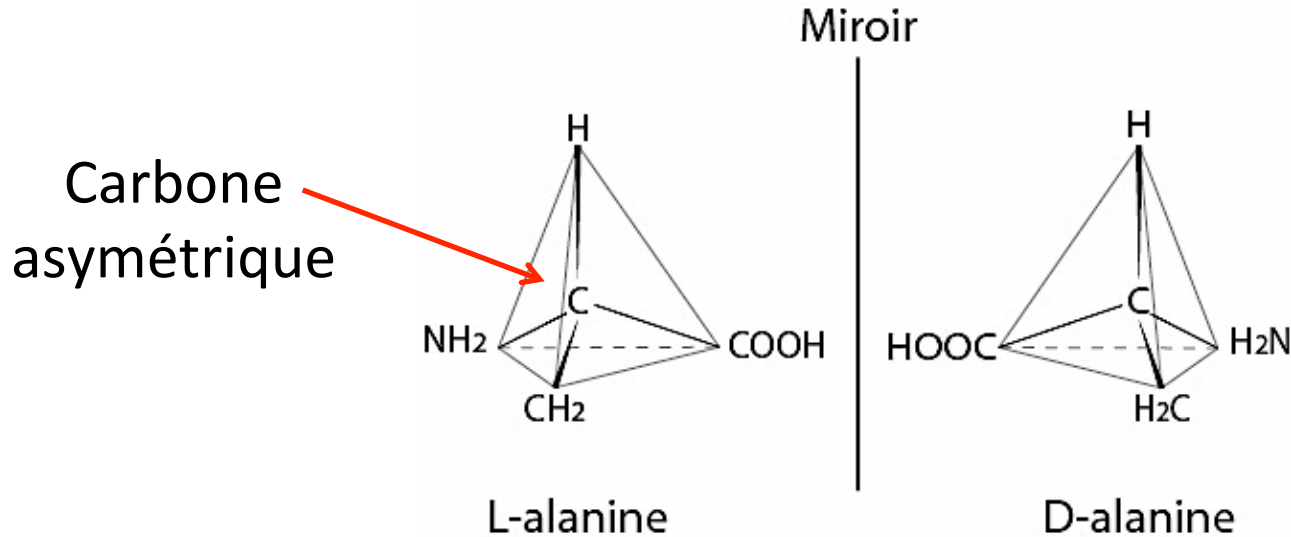
# Une molécule optiquement active



Le glucose naturel est dextrogyre

# L'activité optique

Louis Pasteur montre en 1848 que l'activité optique est liée à la **chiralité**.



**isomères optiques = énantiomères**

- mêmes propriétés chimiques (réactivité)
- la plupart des propriétés physiques (point d'ébullition, de fusion, indice de réfraction, etc.) identiques.



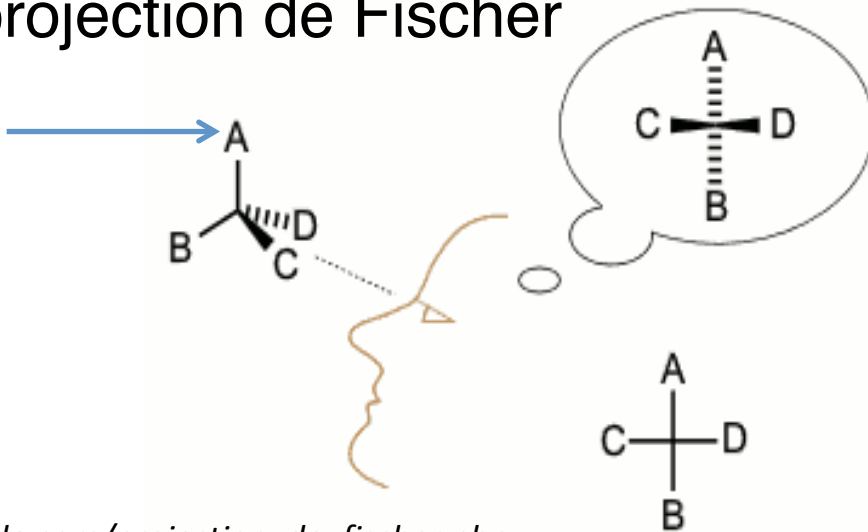
# La représentation de Fischer

## NORMES DE LA REPRÉSENTATION DE FISCHER

- carbone le plus oxydé en haut
- liaisons tournées vers l'observateur disposées horizontalement
- liaisons tournées vers l'arrière disposées de façon verticale

Exemple de projection de Fischer

C le plus oxydé

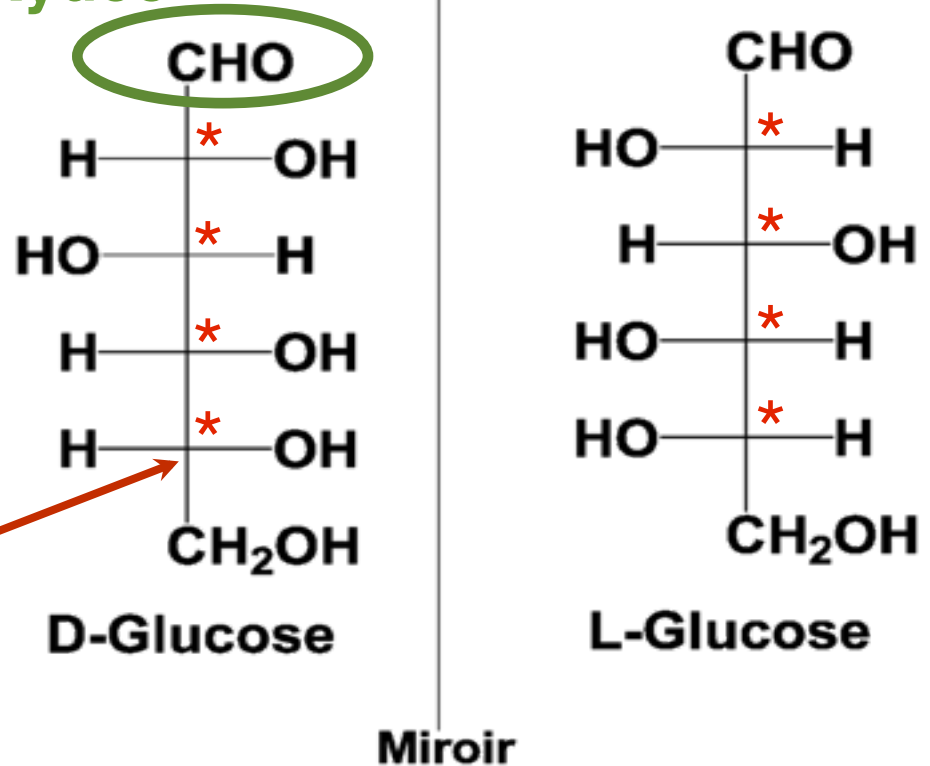


# Le cas du glucose

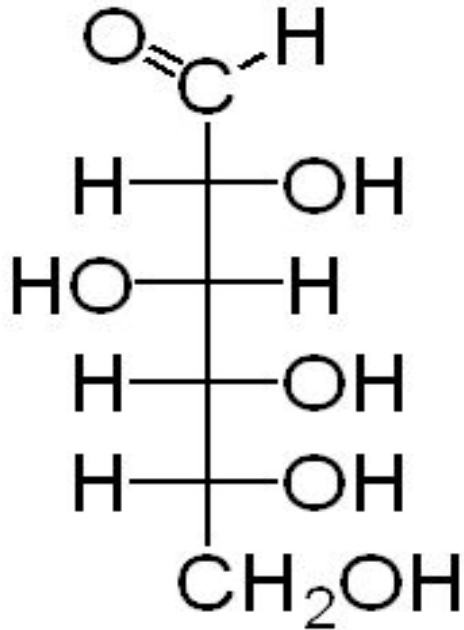
fonction la plus oxydée

\* carbone  
asymétrique

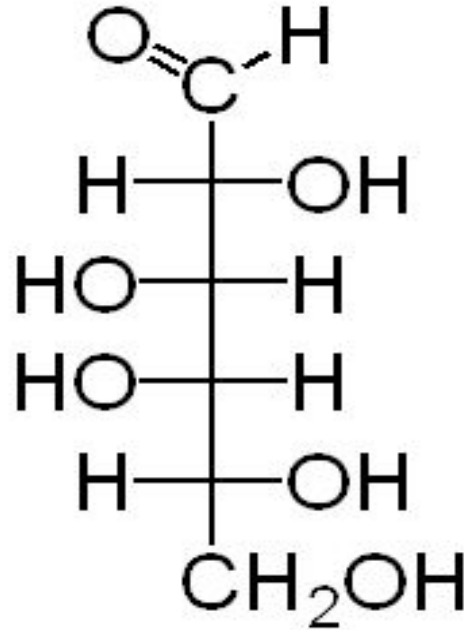
**Le carbone asymétrique  
le plus éloigné de la  
fonction la plus oxydée  
porte un OH à droite =>  
c'est le D-glucose**



# Le galactose, stéréoisomère du glucose



Glucose

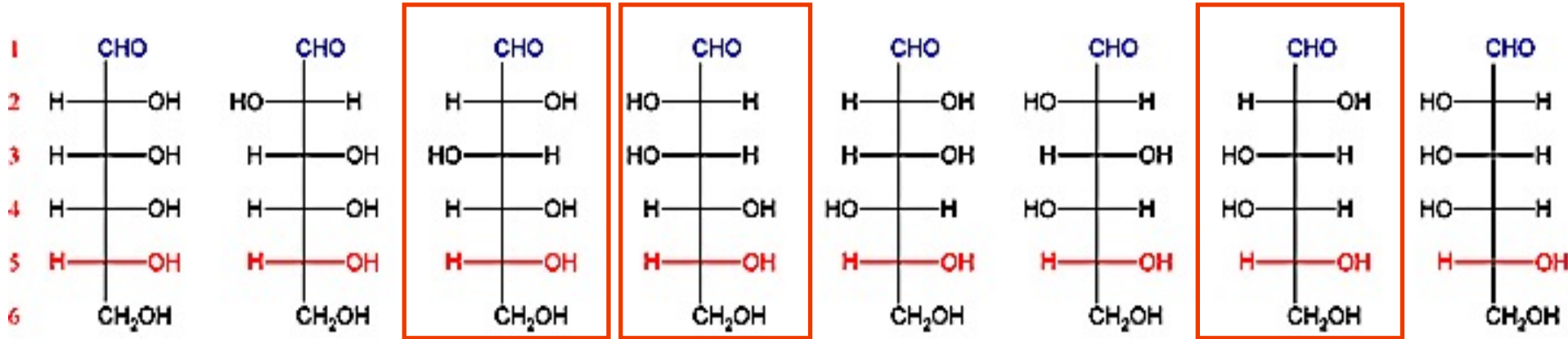


Galactose

Épimère = isomère ne différant par la configuration d'un seul carbone chiral

# Les stéréoisomères du glucose

2 isomères pour chaque C asymétrique : Glucose = aldose à 6 C  
=> 4 C asymétriques mais toujours isomère D pour le 4<sup>ème</sup>  
donc 3 C asymétriques donc  $2^3 = 8$  isomères.



D-allose

D-altrose

D-glucose

D-mannose

D-gulose

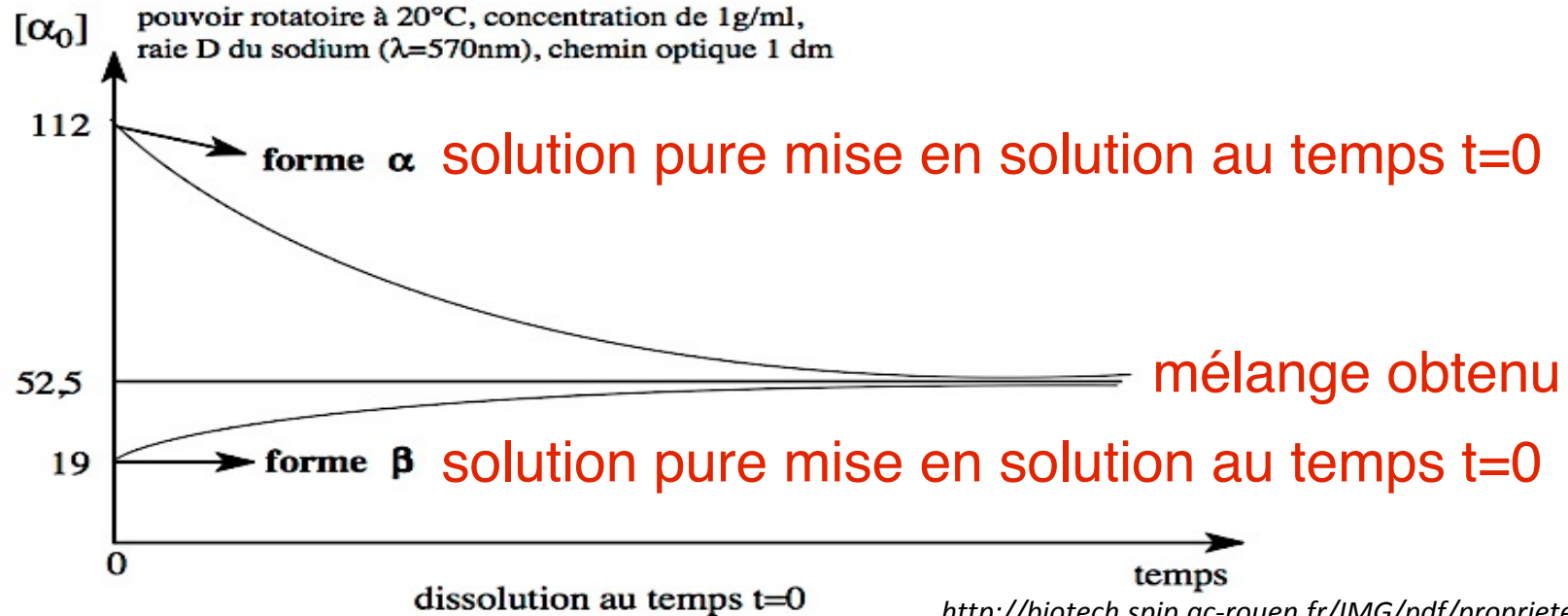
D-idose

D-galactose

D-talose

# Le glucose oscille entre 2 formes

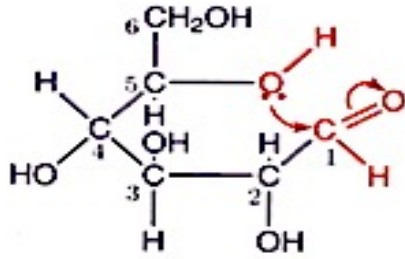
Il existe 2 solutions optiquement différentes selon le mode de solubilisation du D-glucose :  $\alpha$  et  $\beta$ .



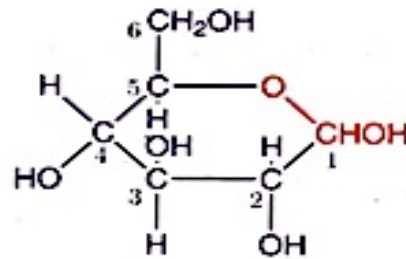
[http://biotech.spip.ac-rouen.fr/IMG/pdf/proprietes\\_oses.pdf](http://biotech.spip.ac-rouen.fr/IMG/pdf/proprietes_oses.pdf)

Une solution de D-glucose possède 2 isomères de plus que prévus par la structure linéaire : ils sont capables de se transformer l'un en l'autre.

# La cyclisation par héli-acétalisation



héli-acétalisation  
C<sub>5</sub>-C<sub>1</sub>

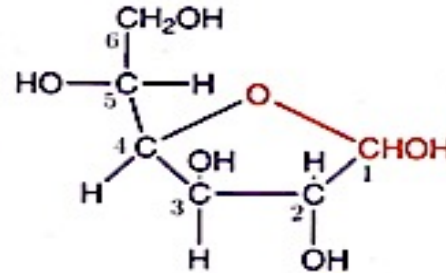


**pyranose**

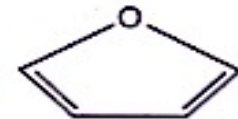


pyrane

héli-acétalisation →  
C<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>



**furanose instable**

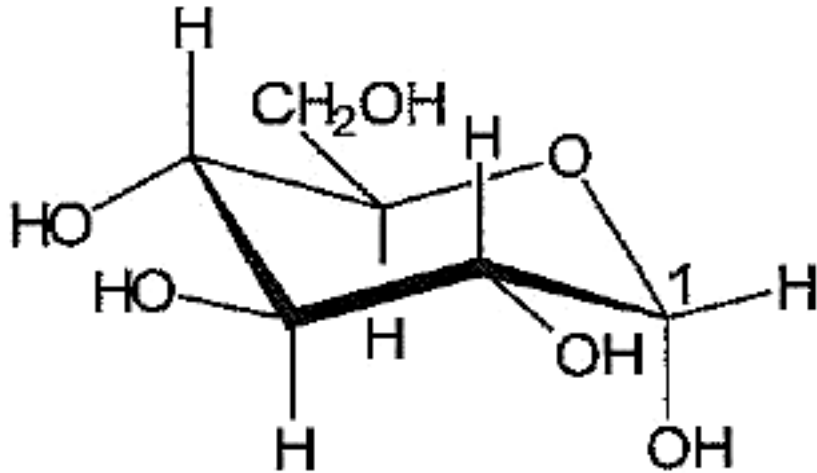


furane

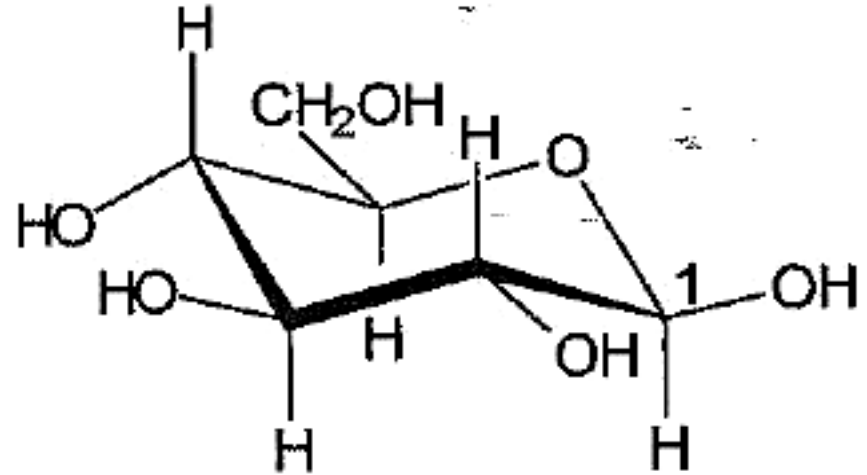
# Les anomères $\alpha$ et $\beta$

**C1 = carbone anomérique**

(carbone lié à O et portant un OH)



$\alpha$ -(D)-glucopyranose

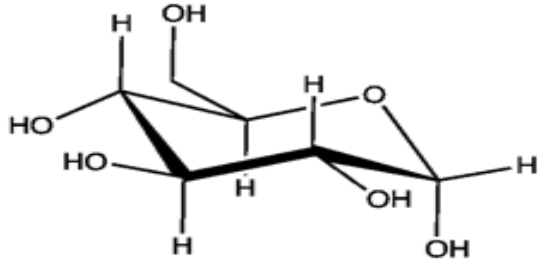


$\beta$ -(D)-glucopyranose

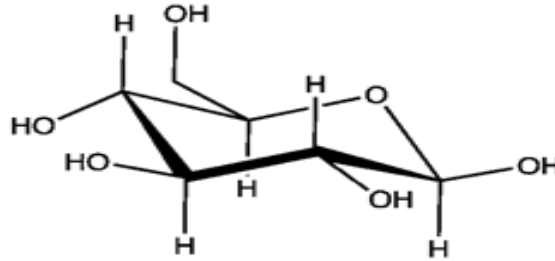
C1 : OH situé en dessous du cycle

C1 : OH situé au-dessus du cycle

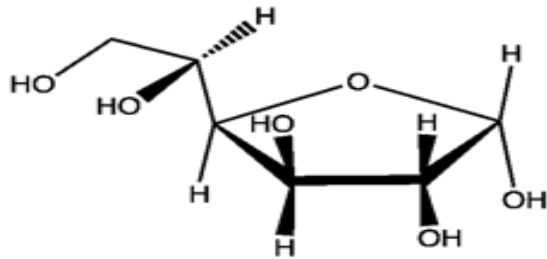
# Un mélange dynamique de glucoses en solution !



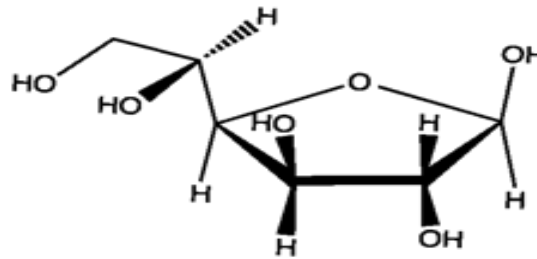
**$\alpha$ -D-Glucopyranose**  
35%



**$\beta$ -D-Glucopyranose**  
65%

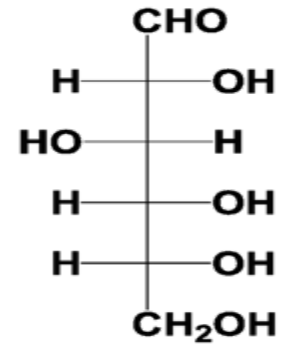


**$\alpha$ -D-Glucofuranose**  
<0,5%



**$\beta$ -D-Glucofuranose**  
<0,5%

0,05 % de forme  
linéaire



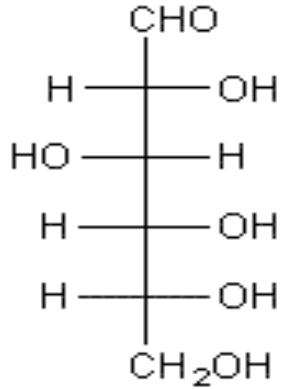
**D-Glucose**

Forme la plus  
réactive !



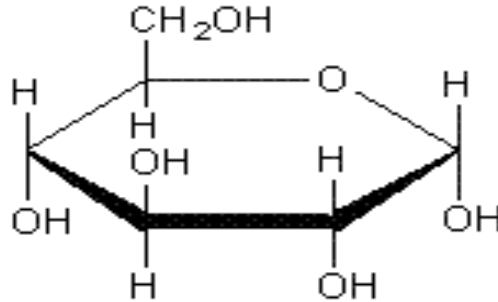
# Les représentations moléculaires

## Projection de Fischer



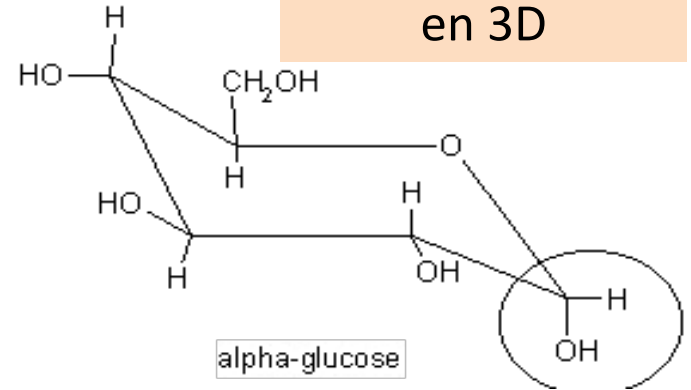
Pratique et instructif  
pour les molécules  
linéaires

## Représentation de Haworth



Pratique et instructif  
pour les molécules cycliques

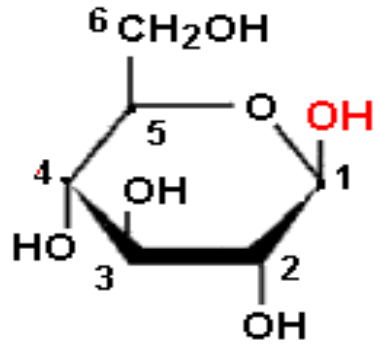
## Représentation en 3D



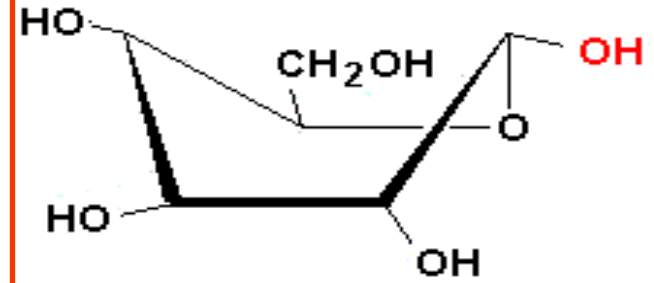
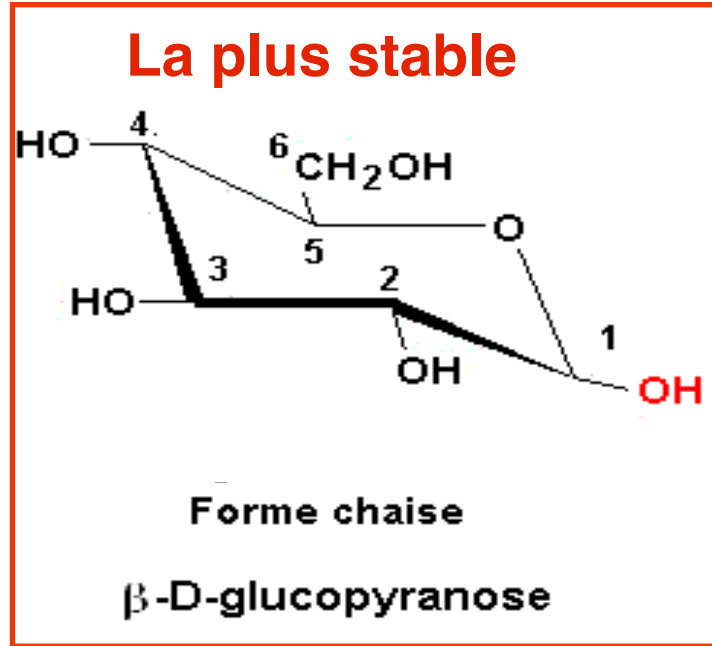
Plus compliqué à dessiner

Cycle perpendiculaire au plan de la feuille  
Les OH situés à droite dans la représentation de Fischer  
sont dirigés vers le bas et ceux à gauche vers le haut.

# Conformation majoritaire : la chaise

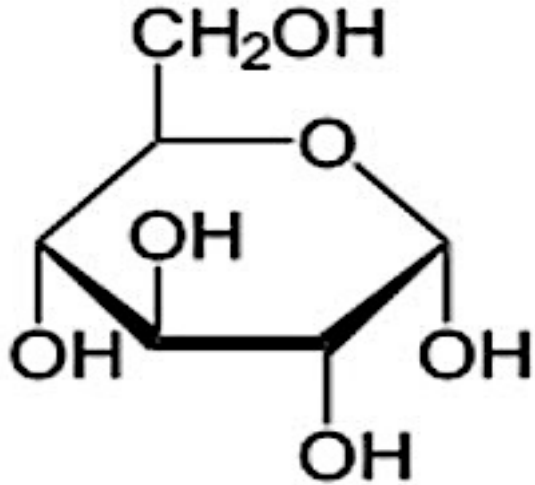


Représentation  
de Haworth



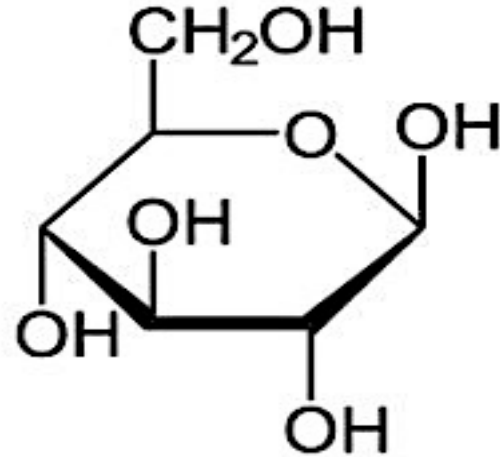
Forme bateau

# Les anomères en représentation de Haworth



$\alpha$ -D-Glucopyranose

OH est du côté opposé de CH<sub>2</sub>OH



$\beta$ -D-Glucopyranose

OH est du même côté que CH<sub>2</sub>OH

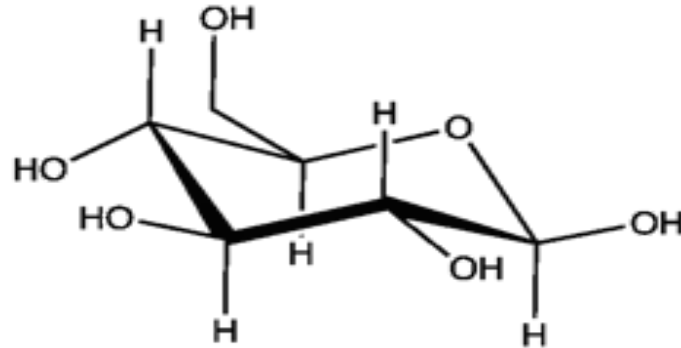
Une différence de géométrie qui aura des conséquences...

# BILAN sur le glucose

Glucose réactif et hydrophile

99% de forme cyclique mais une dynamique permanente d'ouverture et fermeture du cycle

Forme de glucose majoritaire =  $\beta$ -D-glucopyranose



OH équatorial,  
très accessible

$\beta$ -D-Glucopyranose

# **1. Les oses, des glucides simples**

## **1.2. La diversité des oses et leur réactivité**

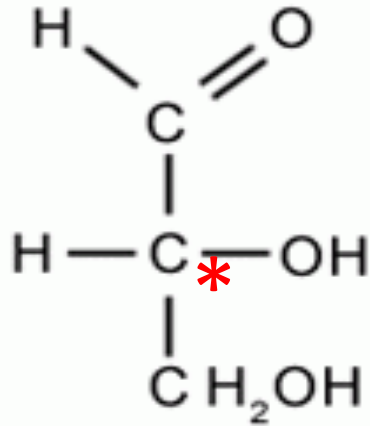
# Les trioses, les plus petits oses

Dessinez les 2 trioses en formule semi-développée.

Sont-elles chirales ?

À quelle(s) molécule(s) ressemblent-elles ?

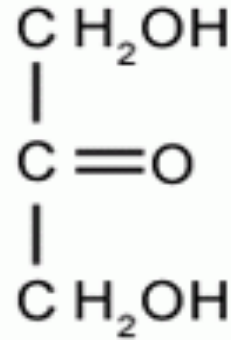
# Les trioses, les plus petits oses



D-Glycéraldéhyde

Chirale

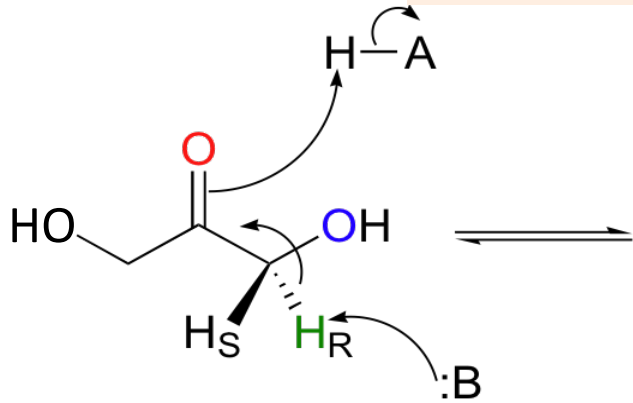
Ressemble au glycérol



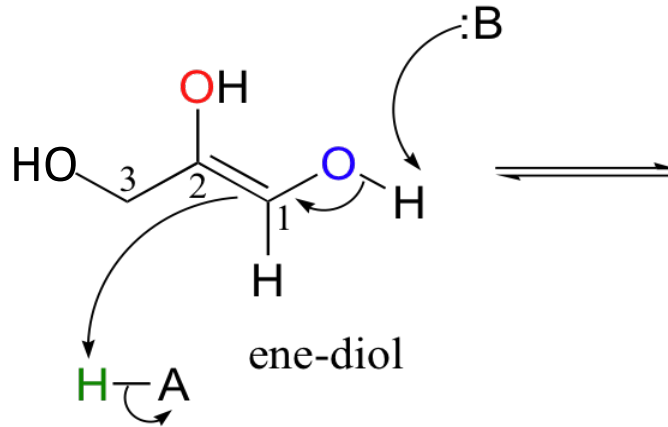
Dihydroxyacétone

# DHA et GA sont interconvertibles

A : acide qui cède un H



B : base qui capte un H

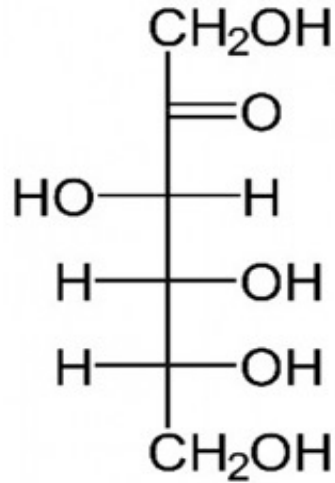


Glycéraldéhyde

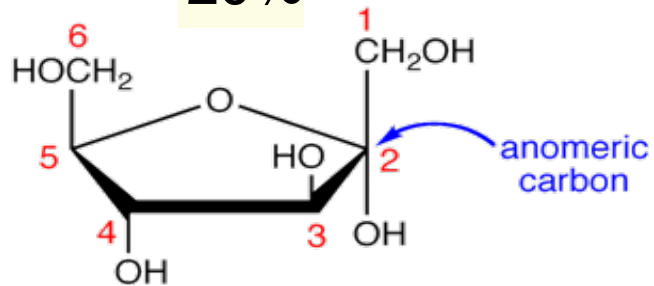
Dihydroxyacétone



# Le fructose

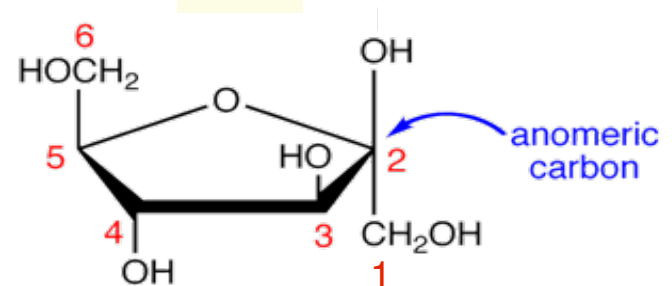


10%



20%

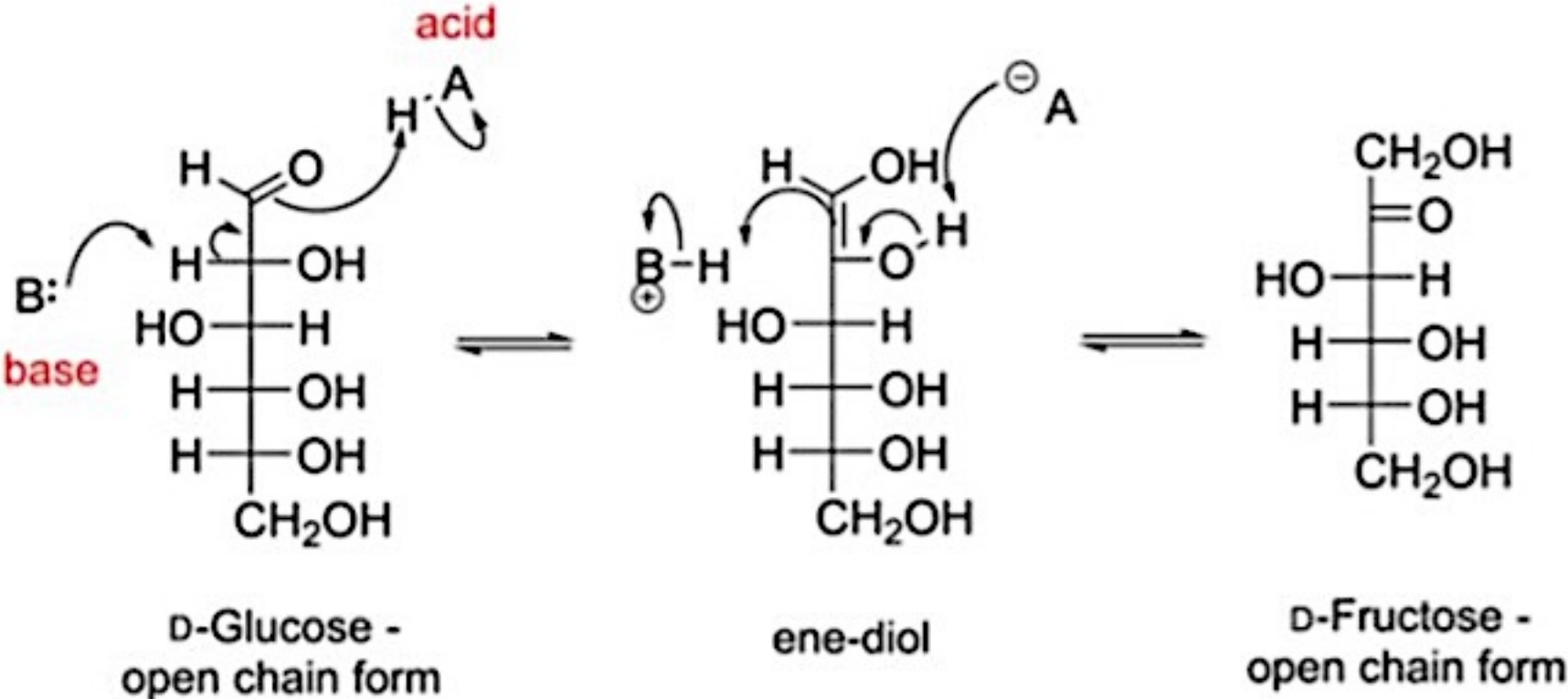
$\alpha$ -D-fructofuranose



70%

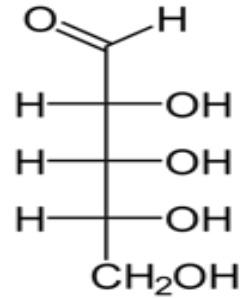
$\beta$ -D-fructofuranose

# Glucose et fructose s'isomérisent

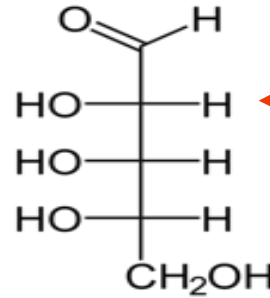


Source : [https://www.news-medical.net/life-sciences/Keto-and-Enol-Tautomerism-in-Sugars-\(French\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/Keto-and-Enol-Tautomerism-in-Sugars-(French).aspx)

# Ribose et désoxyribose

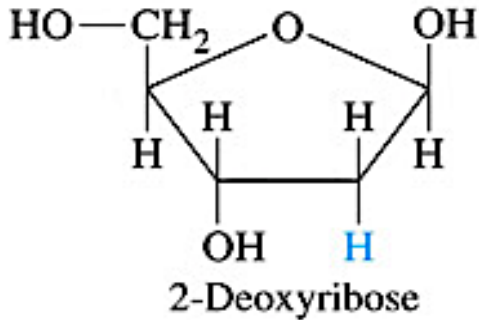


D-Ribose

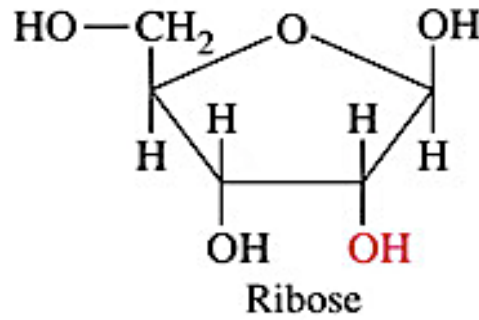


L-Ribose

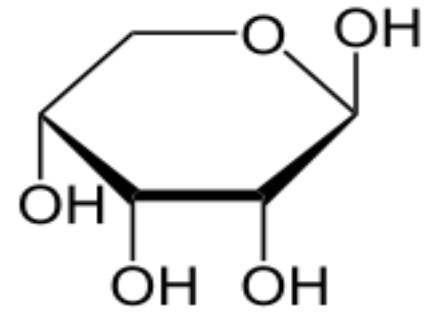
← C2



β-D-désoxyribofuranose



β-D-ribofuranose



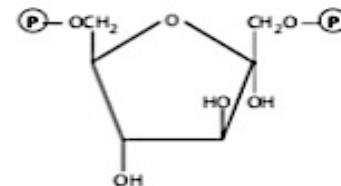
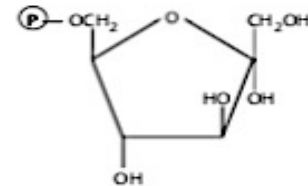
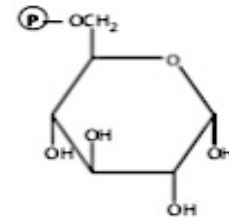
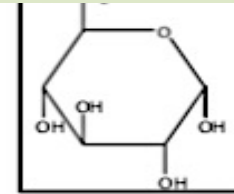
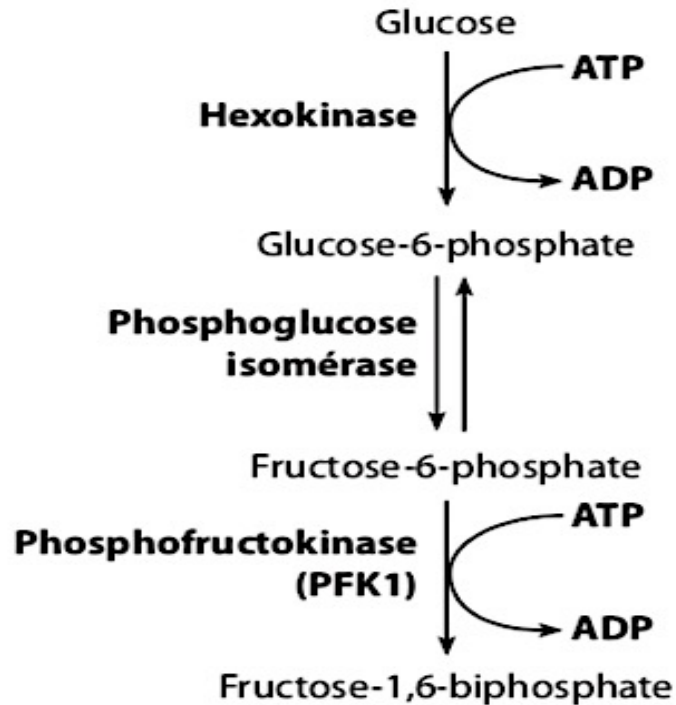
β-D-ribofuranose

forme majoritaire en solution

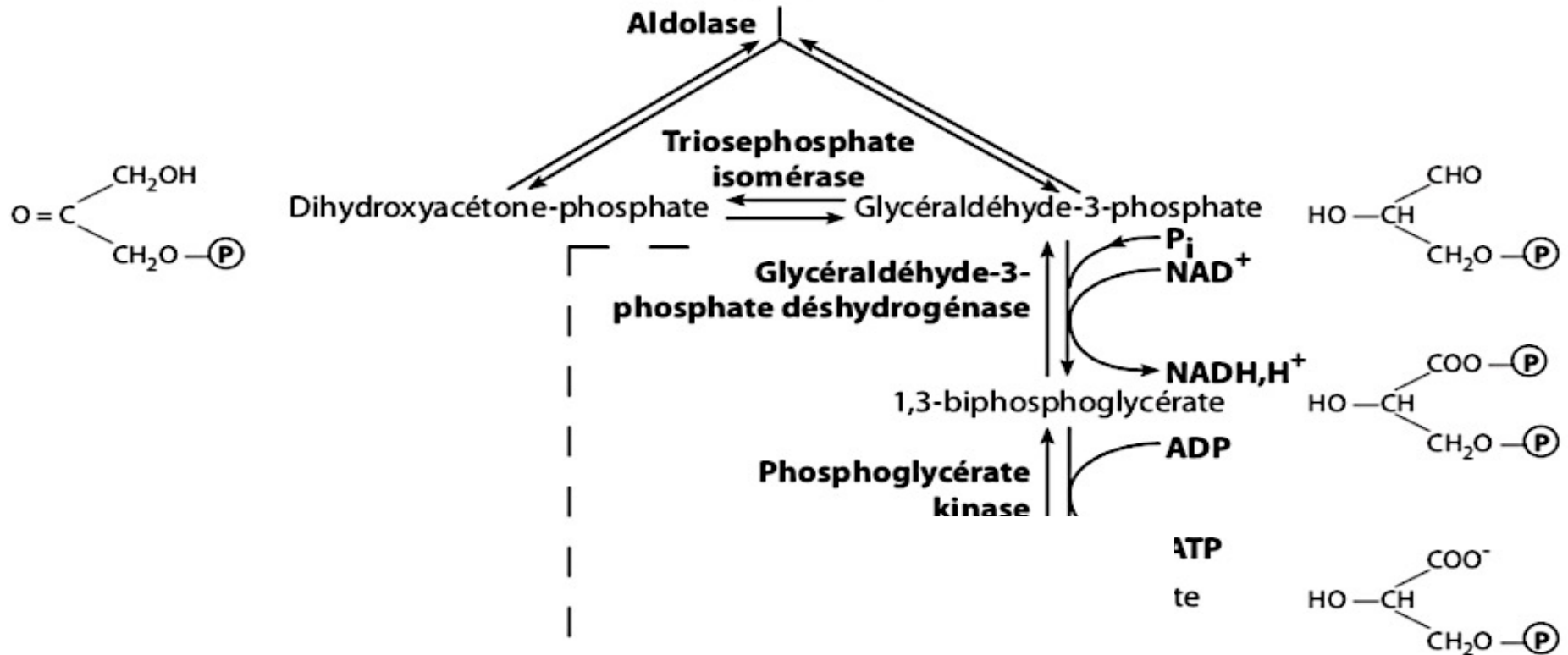
formes majoritaires dans les acides nucléiques

# Exercice : la glycolyse

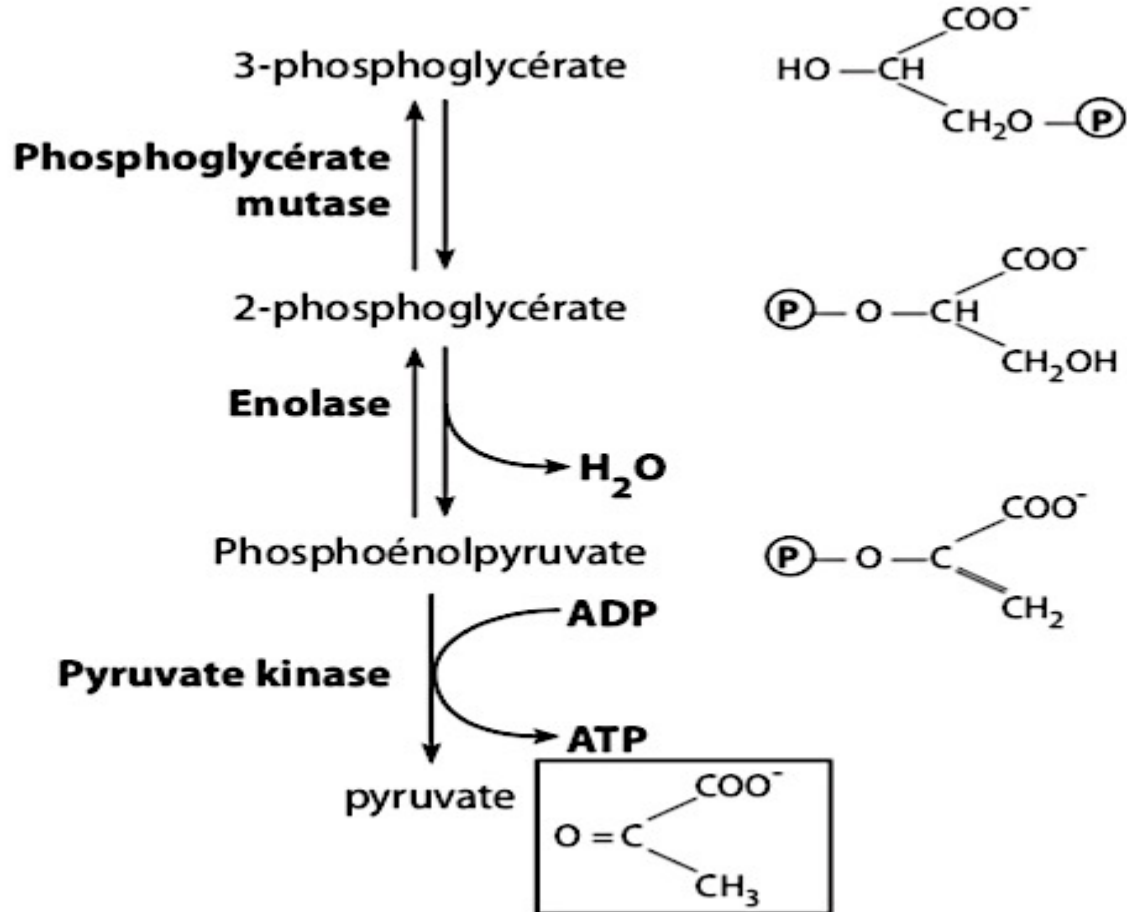
Décrire les molécules et identifier les réactions chimiques



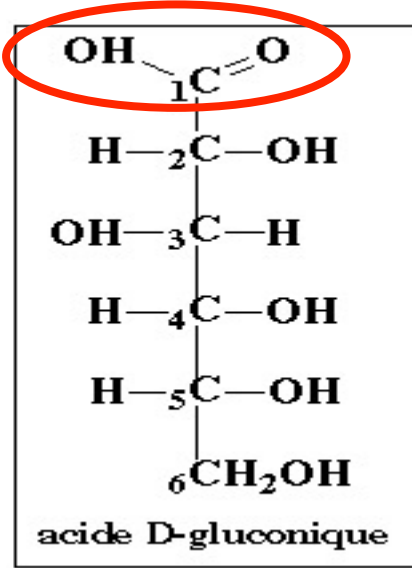
# Exercice (2)



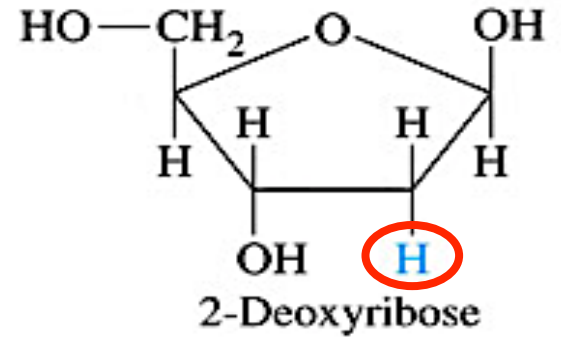
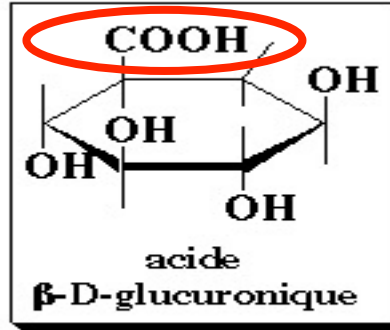
# Exercice (3)



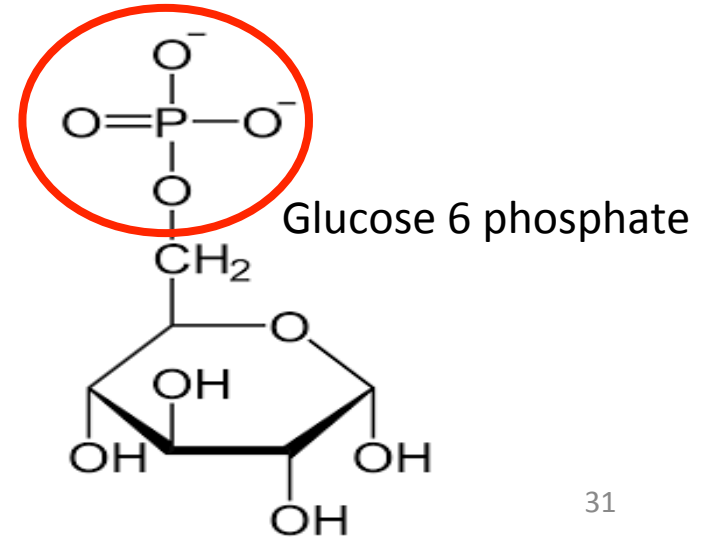
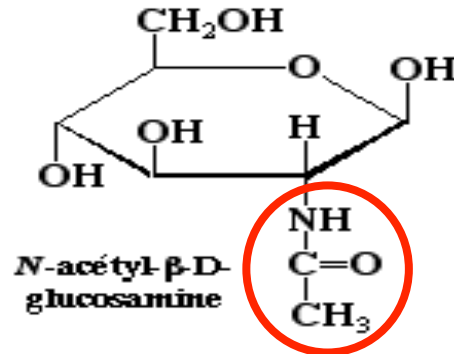
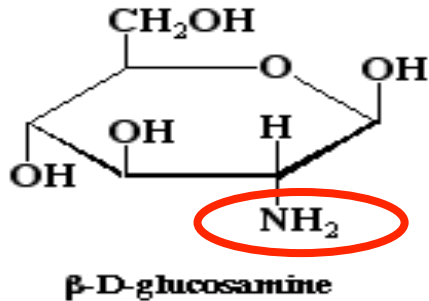
# Des dérivés d'oses



Glucose oxydé et cyclisé



Glucose oxydé



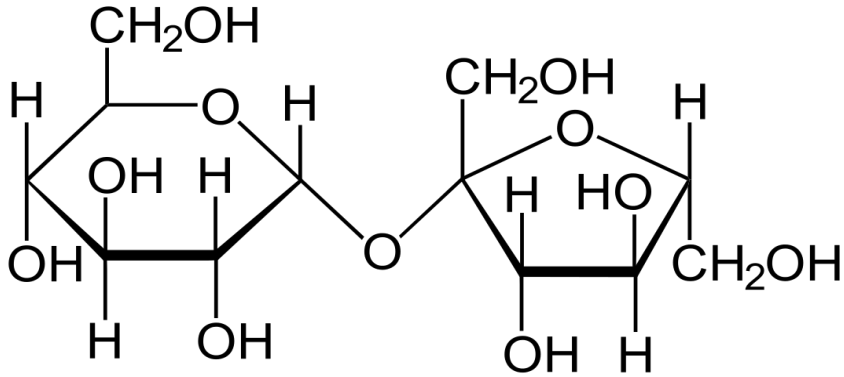
## **2. Les diosides, des dimères d'oses**

### **2.1. Le saccharose, un dioside des végétaux**

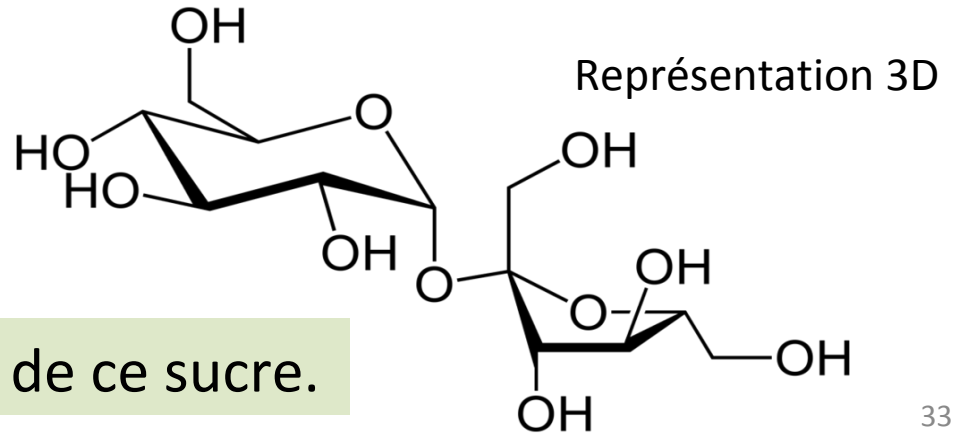


# La molécule de saccharose

Identifier précisément les molécules composant le saccharose



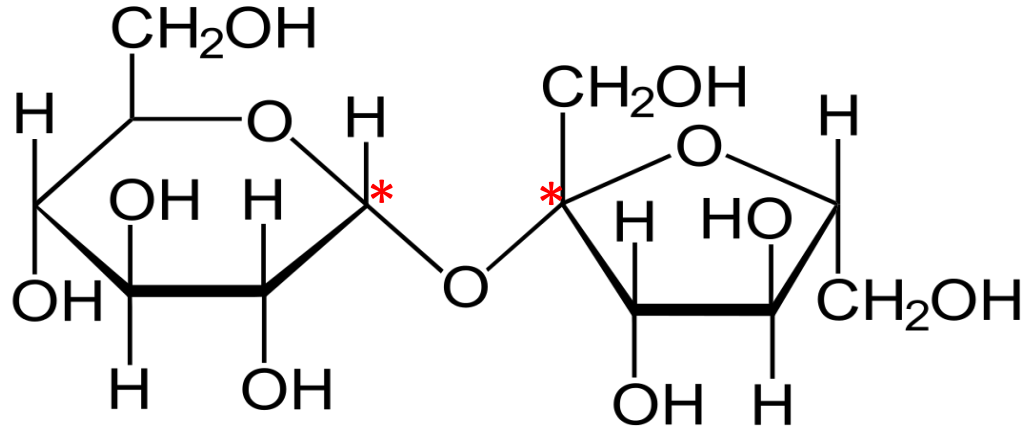
Projection de Haworth



Représentation 3D

Discuter le caractère réducteur de ce sucre.

# La molécule de saccharose



$\alpha$ -D-glucopyranose

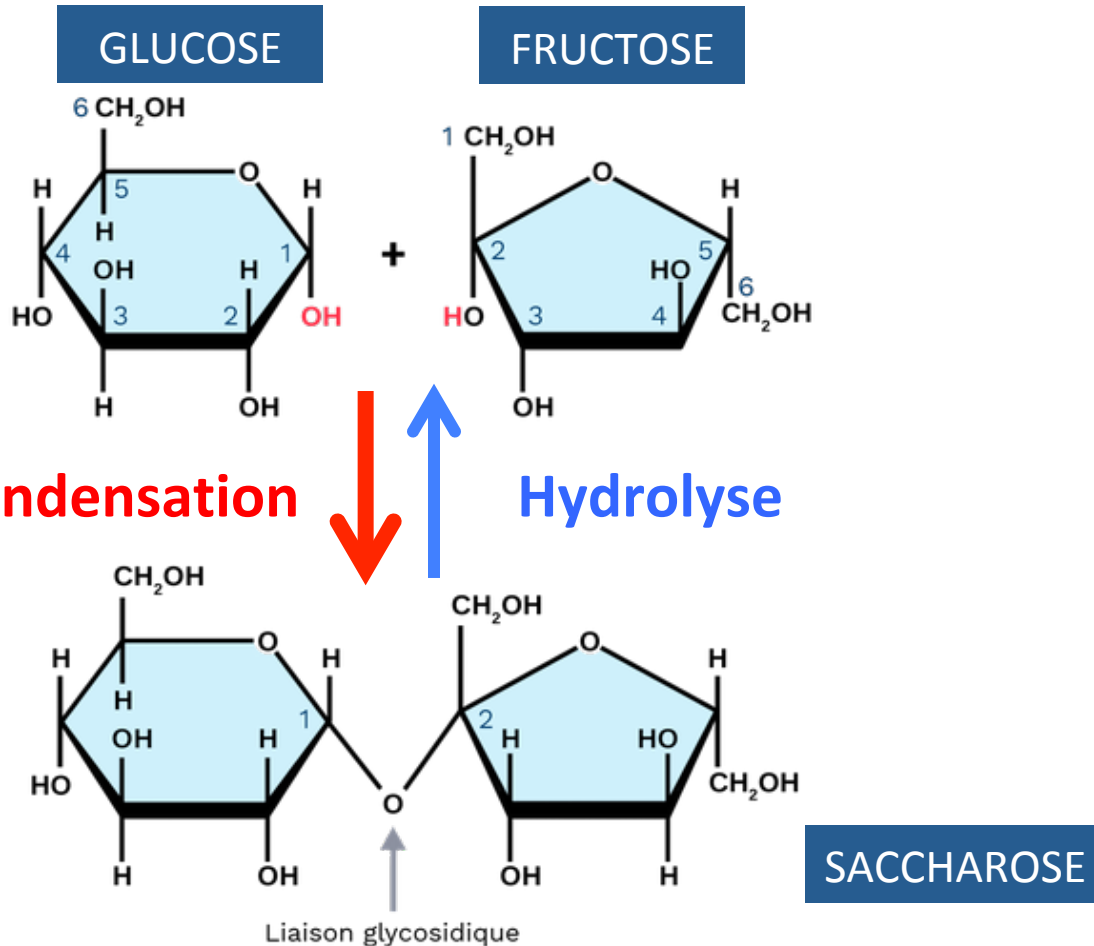
$\beta$ -D-fructofuranose

Liaison C1-C2

Liaison entre les 2 carbones anomériques  $\Rightarrow$  les cycles ne peuvent plus s'ouvrir et mettre à jour les fonctions aldéhyde et cétone  $\Rightarrow$  la molécule ne présente **pas de caractère réducteur**.

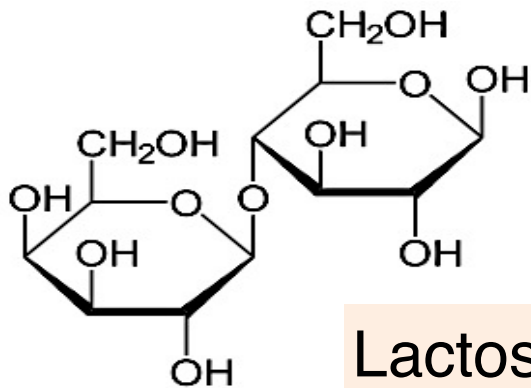
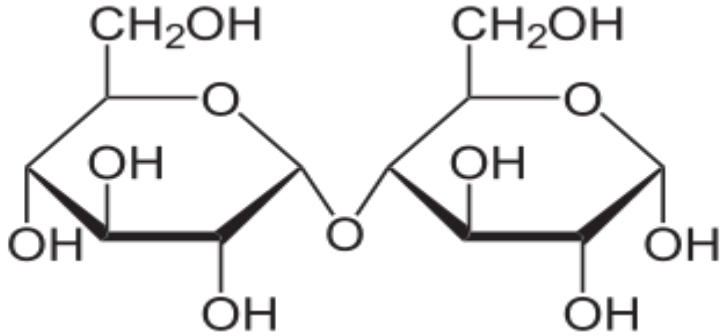
Saccharose =  $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\leftrightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fructofuranoside

# Formation de la liaison osidique



# Diversité des diosides

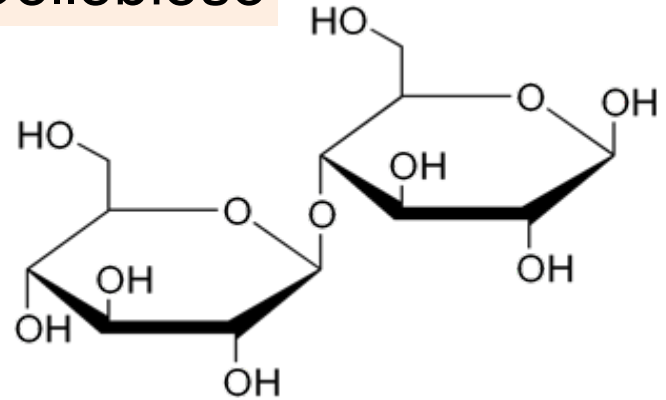
Maltose



Lactose

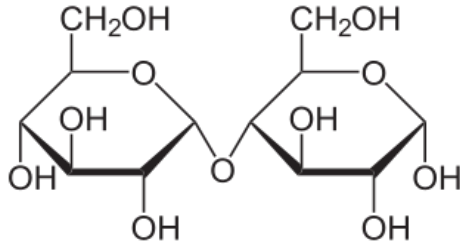
Identifier les monomères et les liaisons mises en jeu

Cellobiose



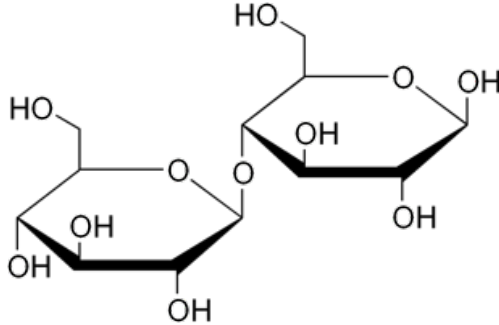
Ces di-osides sont-ils réducteurs ?

# Diversité des diosides



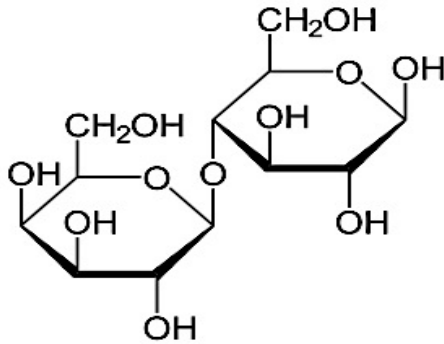
**Maltose**

2  $\alpha$ -D-glucopyranoses reliés en  $\alpha$ 1-4,  
sucre réducteur



**Cellobiose**

2  $\beta$ -D-glucopyranoses reliés en  $\beta$  1-4,  
sucre réducteur



**Lactose**

1  $\beta$ -D-glucopyranose et 1  $\beta$ -D-galactopyranose  
reliés en  $\beta$  1-4, sucre réducteur

# Le goût sucré des oses et osides

Oses et diosides ont tous un goût sucré mais nos récepteurs marquent des différences.

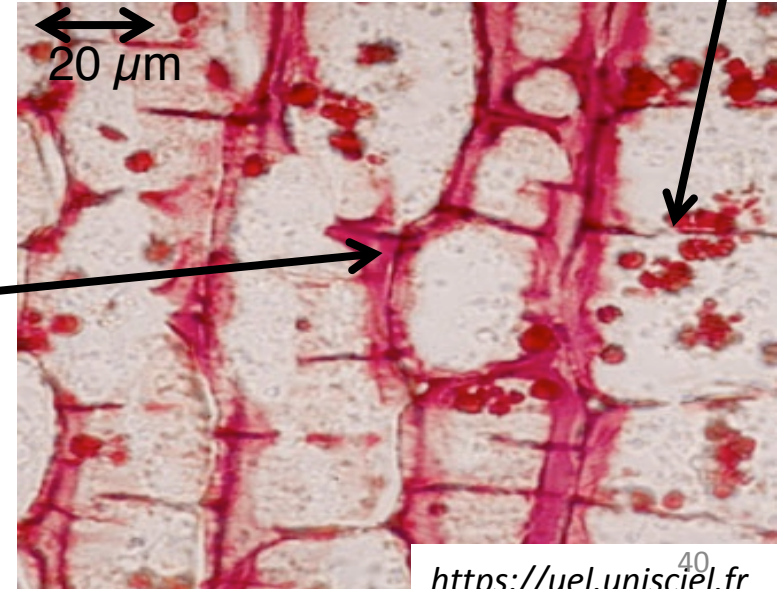
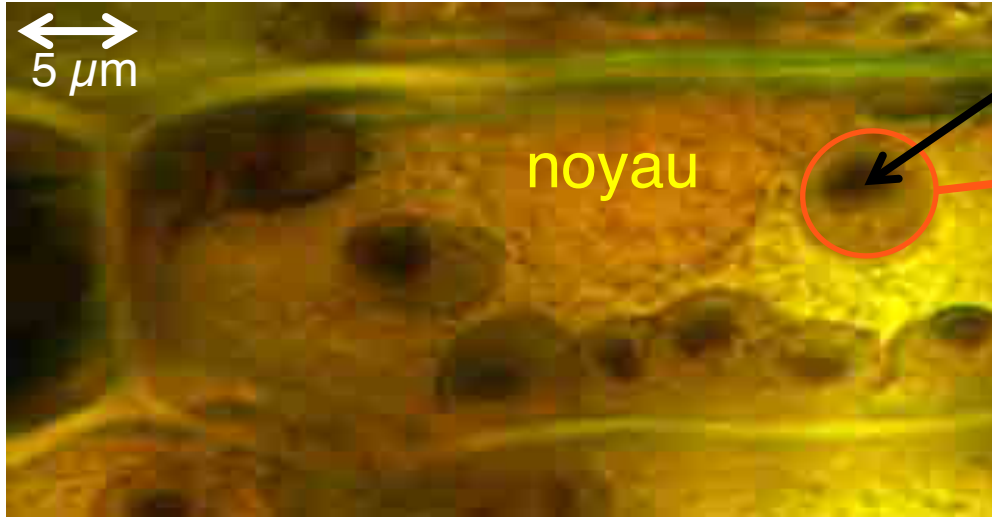
On attribue au saccharose une valeur arbitraire de goût sucré de 100.

Saccharose	100	<b>N.B.</b> La perception du goût sucré est quelque chose de subjectif. Elle varie d'une personne à l'autre.
Fructose	~ 150	
Glucose	~ 75	
Maltose	~ 40	
Galactose	~ 35	
Lactose	~ 20	

# **3. Les macromolécules glucidiques**

## **3.1. Comparaison amidon - cellulose**

# Localisation des polymères

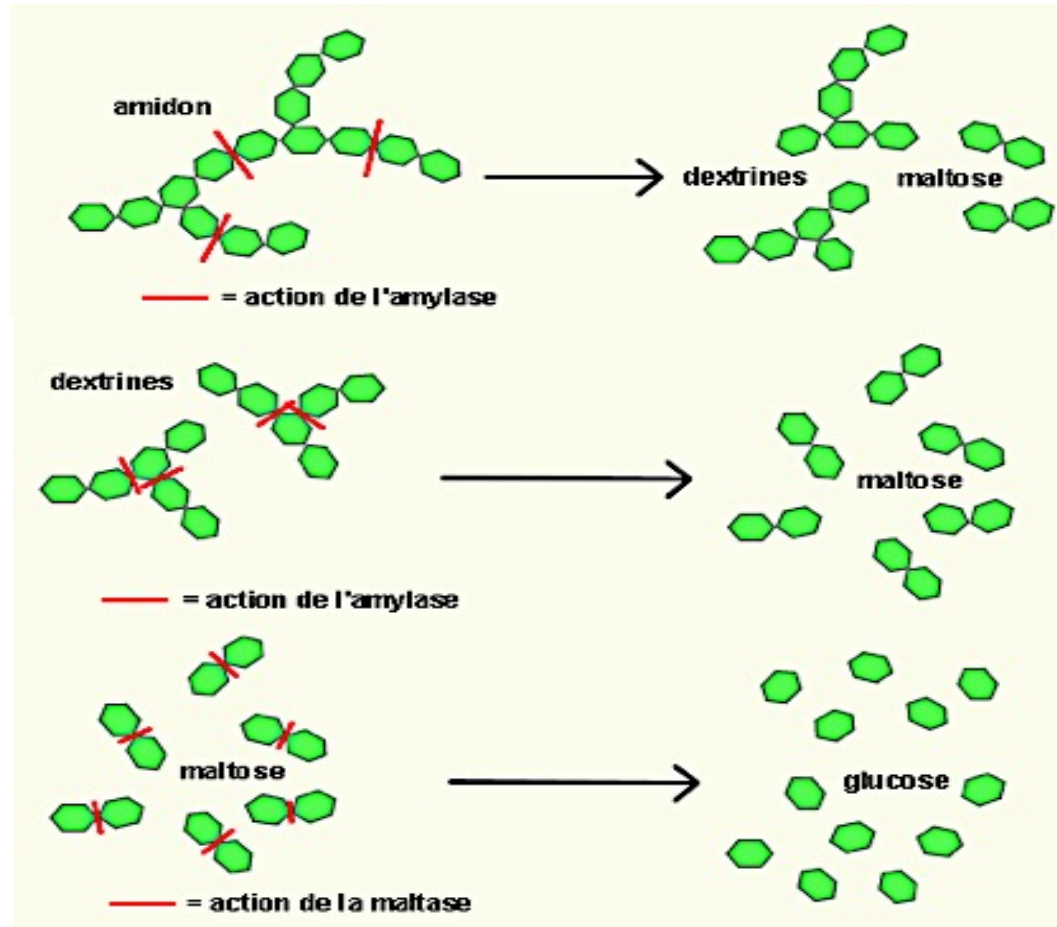


<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/Photosynthese/exp14.html>

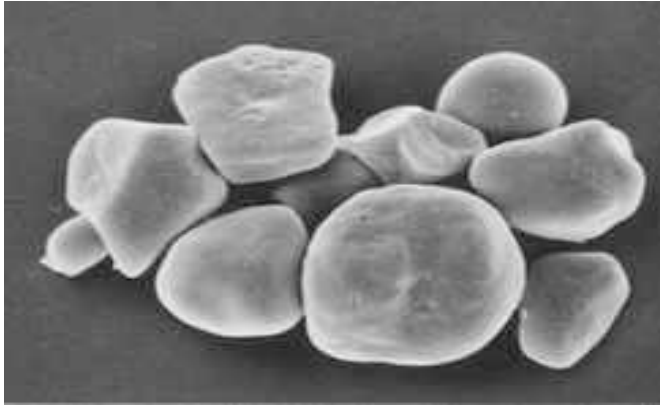
Coupe de racine de jacinthe traitée par le test APS (Acide Periodique Schiff) spécifique des polysaccharides. La coloration est observée essentiellement dans les parois (cellulose) et dans les amyloplastés (amidon).



# L'amidon, polymère monotone de glucoses



# Un polymère de milliers de glucoses



Stries de croissance

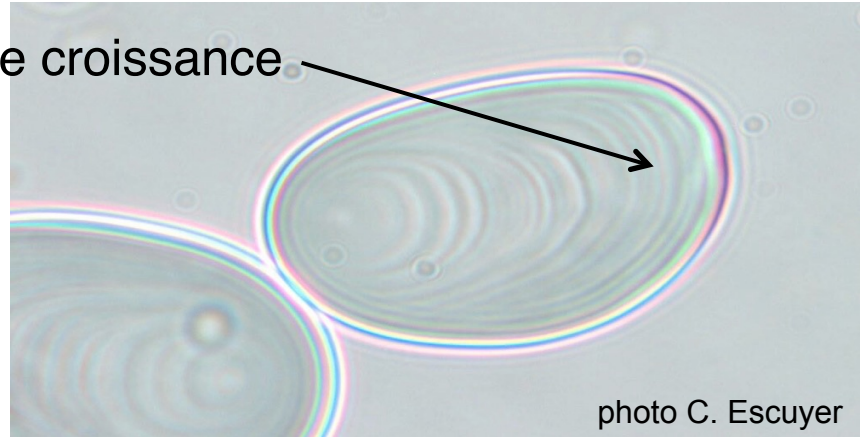
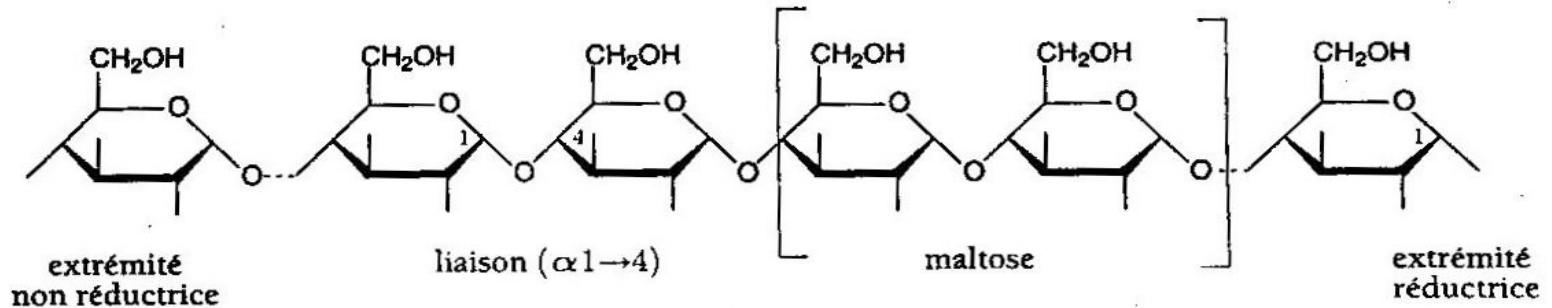


photo C. Escuyer

Grains d'amidon (x 3 000)

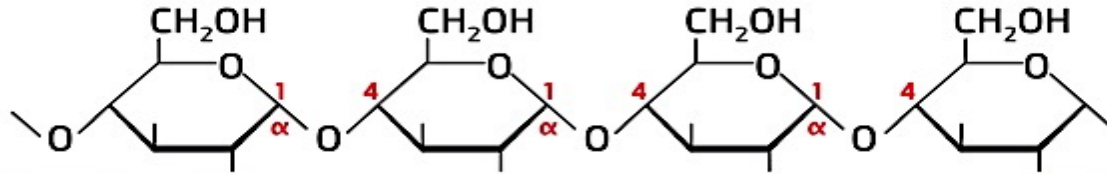
Grains d'amidon de pomme de terre (x 1 000)



Le squelette de base : glucoses associés par liaison  $\alpha 1,4$

# L'amylose, polymère non ramifié

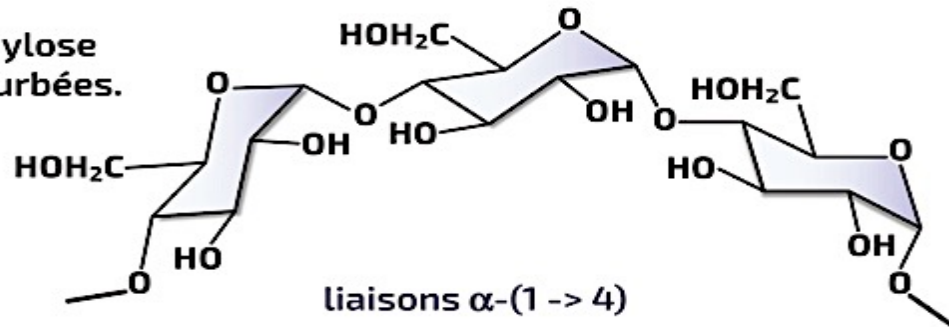
Polymère linéaire de résidus D-glucose liés entre eux par des liaisons  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ .



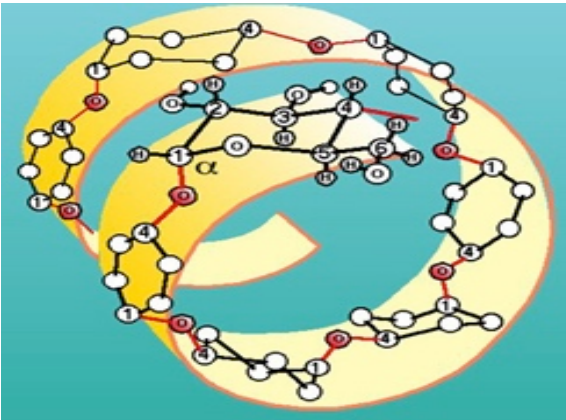
Extrémité non réductrice

Extrémité réductrice

Les liaisons  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  de l'amylose favorisent des structures courbées.

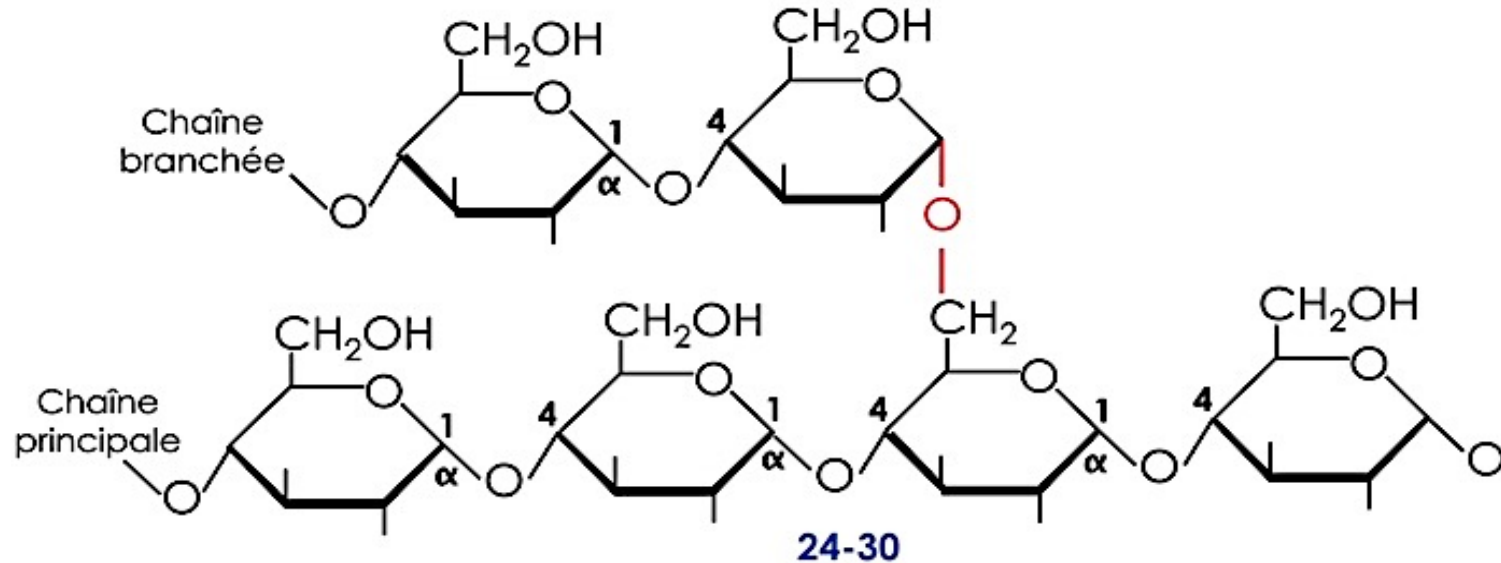


Hélice à 6 glucoses par tour

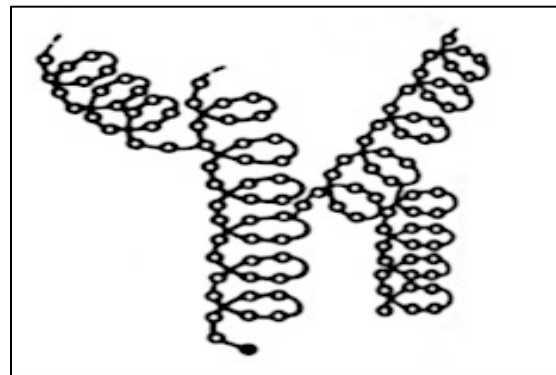
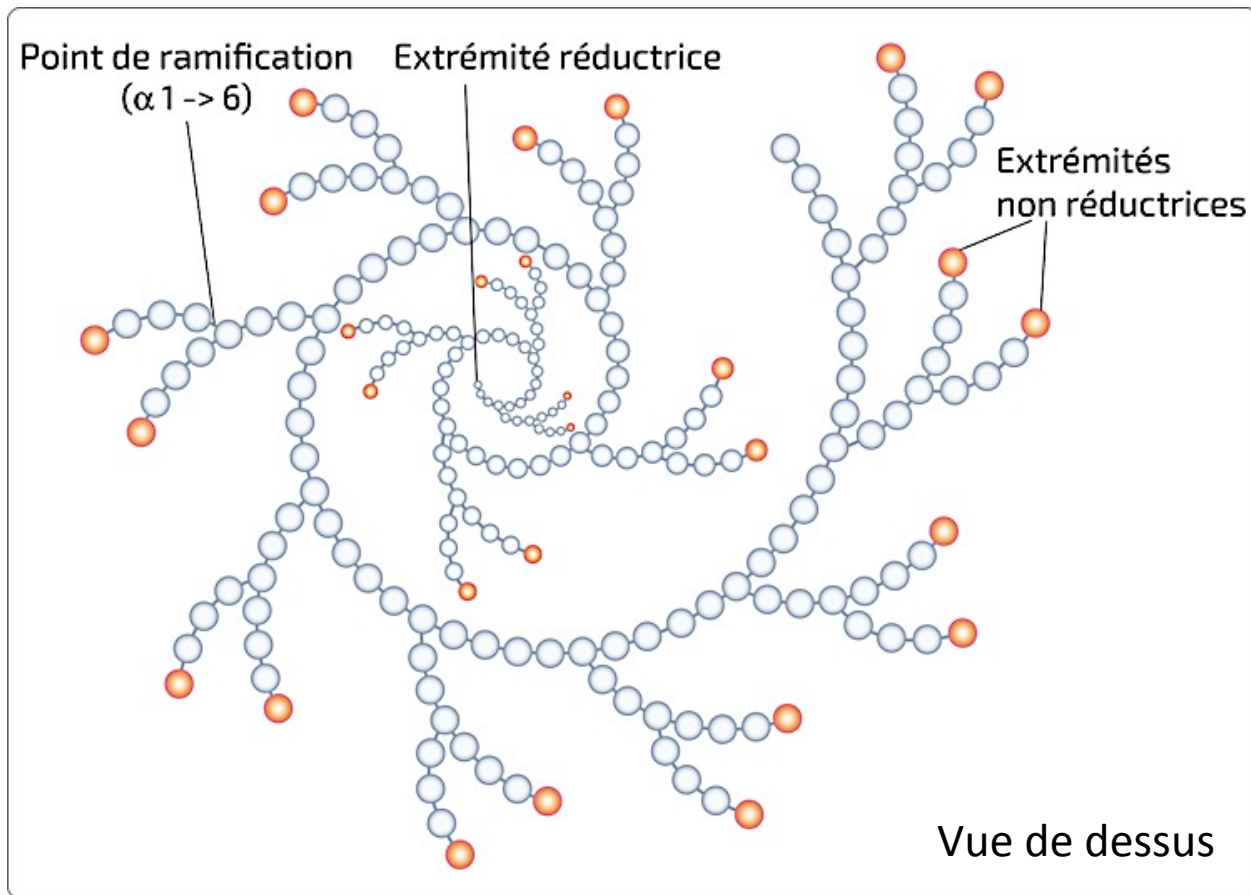


# L'amylopectine, un polymère ramifié

Branchement de chaînes ramifiées  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  tous les 24 à 30 résidus.



# Une forme en hélice

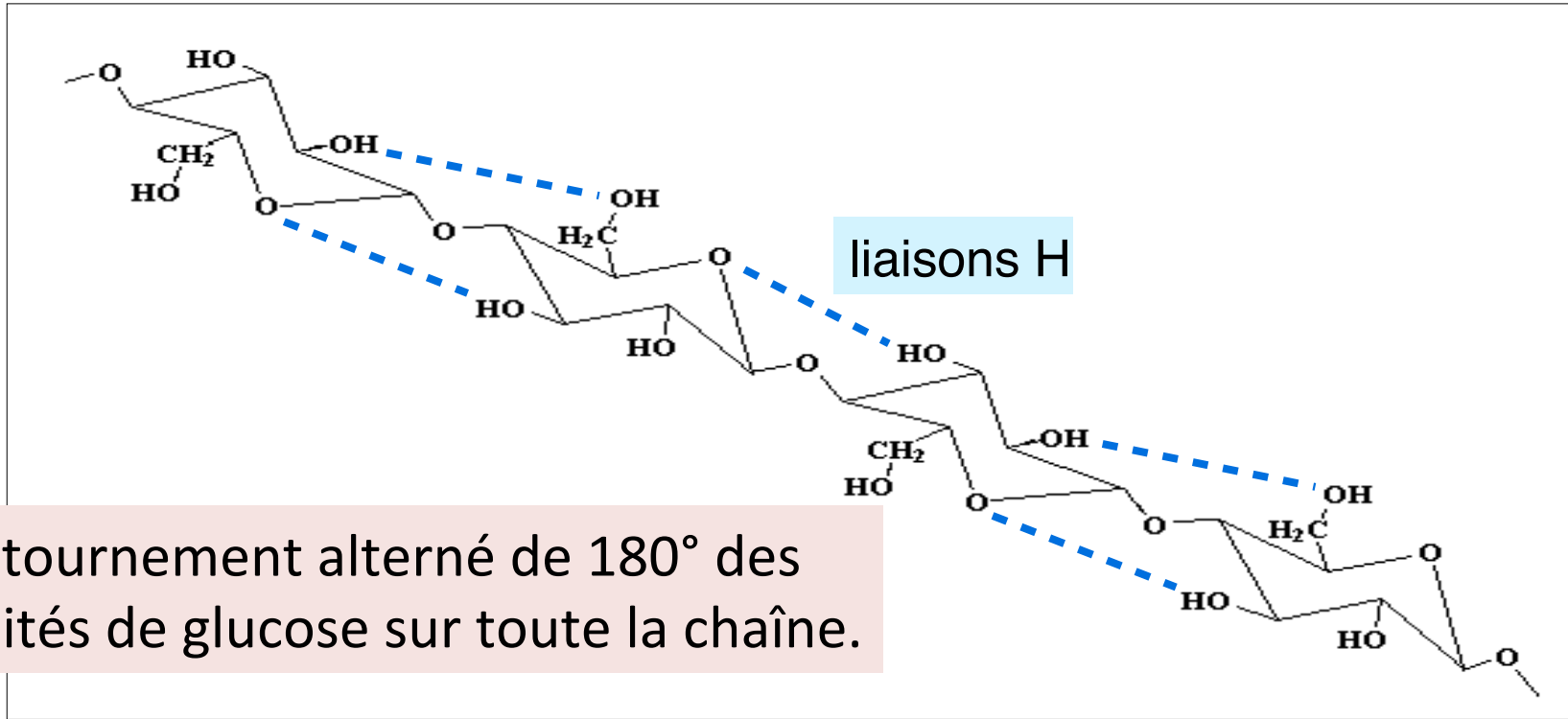


# Bilan sur l'amidon

## Rôle de réserve lié aux propriétés :

- très nombreux glucoses dans un petit volume grâce à la forme compactée du polymère (liaisons  $\alpha$ 1-4 et ramifications)
- grosse molécule donc n'influençant pas la pression osmotique et caractère insoluble (peu de liaisons H possibles avec l'eau)
- amylopectine très ramifiée donc de nombreuses extrémités pour ajouter ou libérer des glucoses : aspect dynamique

# La cellulose

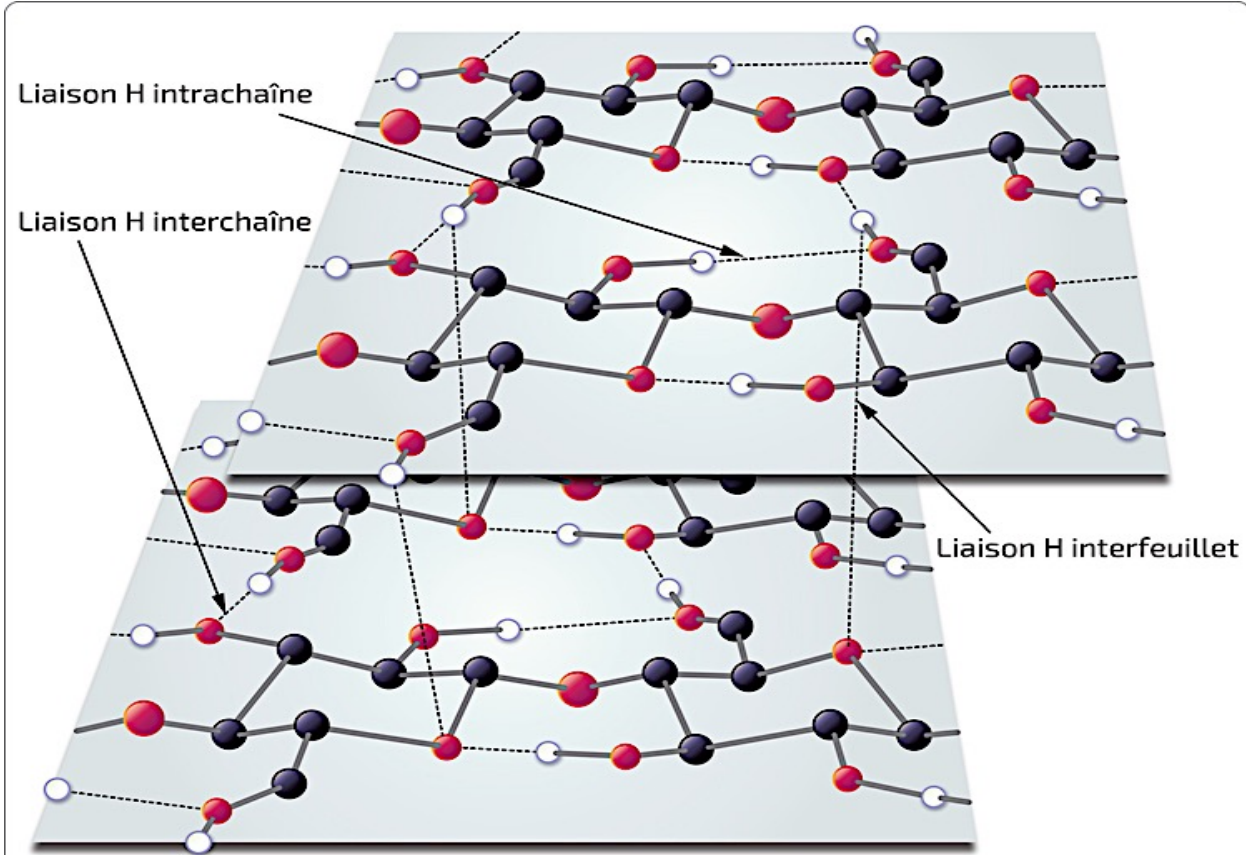


Retournement alterné de  $180^\circ$  des unités de glucose sur toute la chaîne.

Les liaisons H stabilisent une forme étirée de la molécule (liaisons intrachaînes)



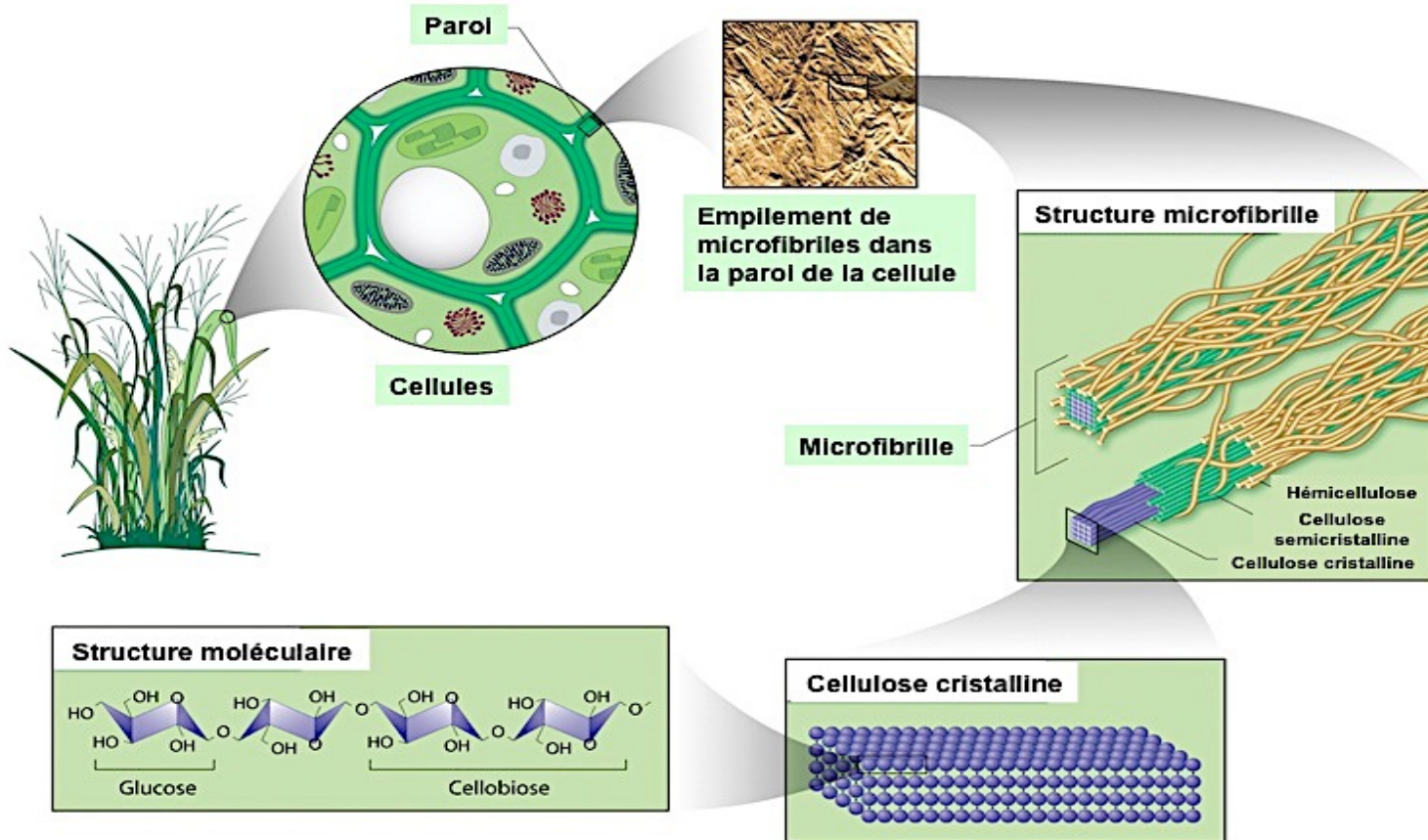
# Un assemblage en microfibrilles



Structure très cohésive : chaînes de cellulose disposées côte à côte liées par des liaisons H d'où la formation **de feuillets plats empilés et décalés.**



# Cellulose et paroi végétale



# Bilan sur la cellulose

## Rôle de structure lié aux propriétés

- molécule stable car non ramifiée : seulement 2 extrémités hydrolysables
- nombreuses liaisons H entre celluloses augmentant la cohésion et rendant le polymère insoluble dans l'eau
- association en structures fibrillaires donc molécules peu accessibles pour les enzymes d'hydrolyse

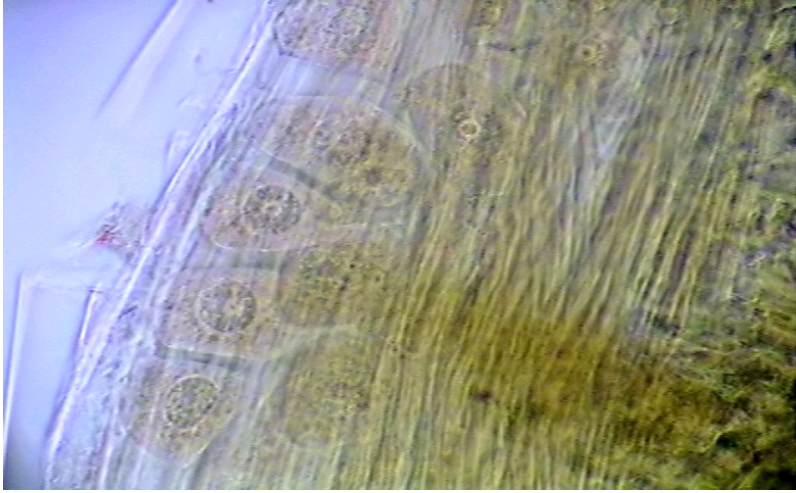
# 3. Les macromolécules glucidiques

## 3.2. La diversité des polymères glucidiques et leurs fonctions

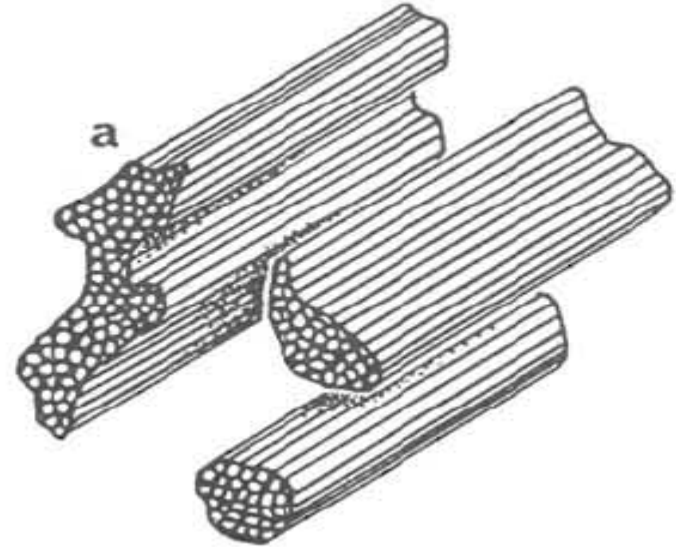
### a) Les polymères de structure

# La chitine, une molécule de structure

chitine en fibrille dans la cuticule des Crustacés

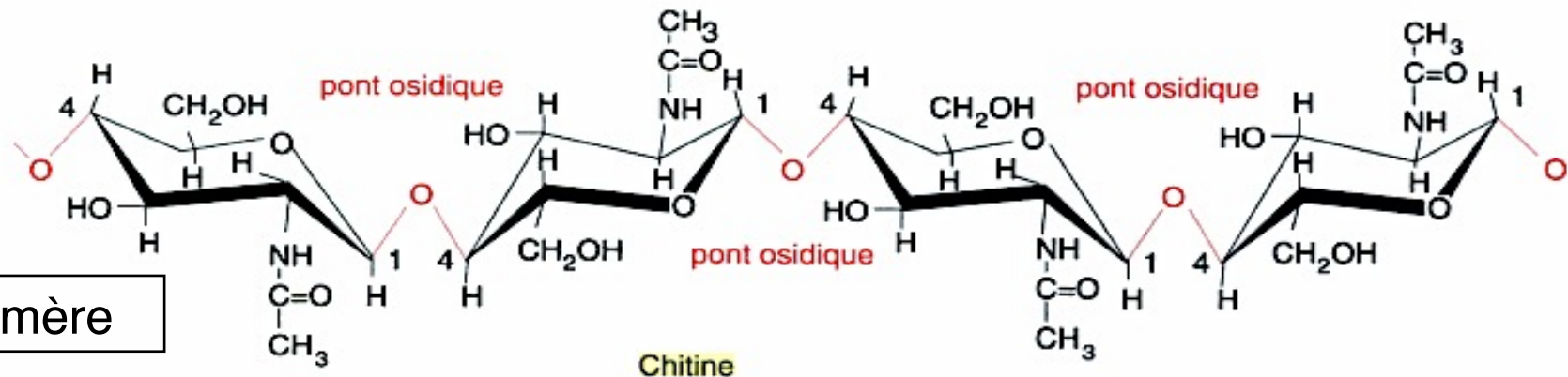
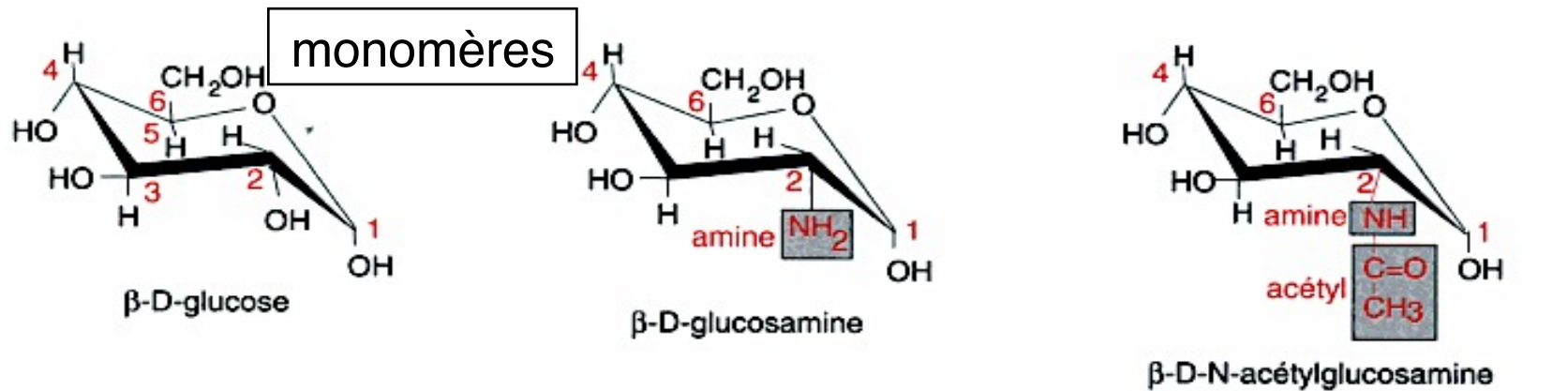


Cellules vues à travers la chitine du dos d'un copépode (x 40).  
Notez les fibres de chitine



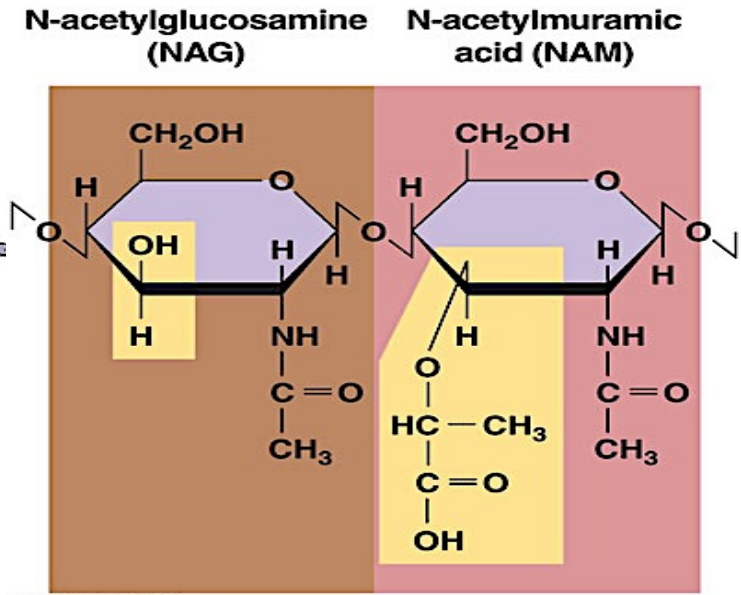
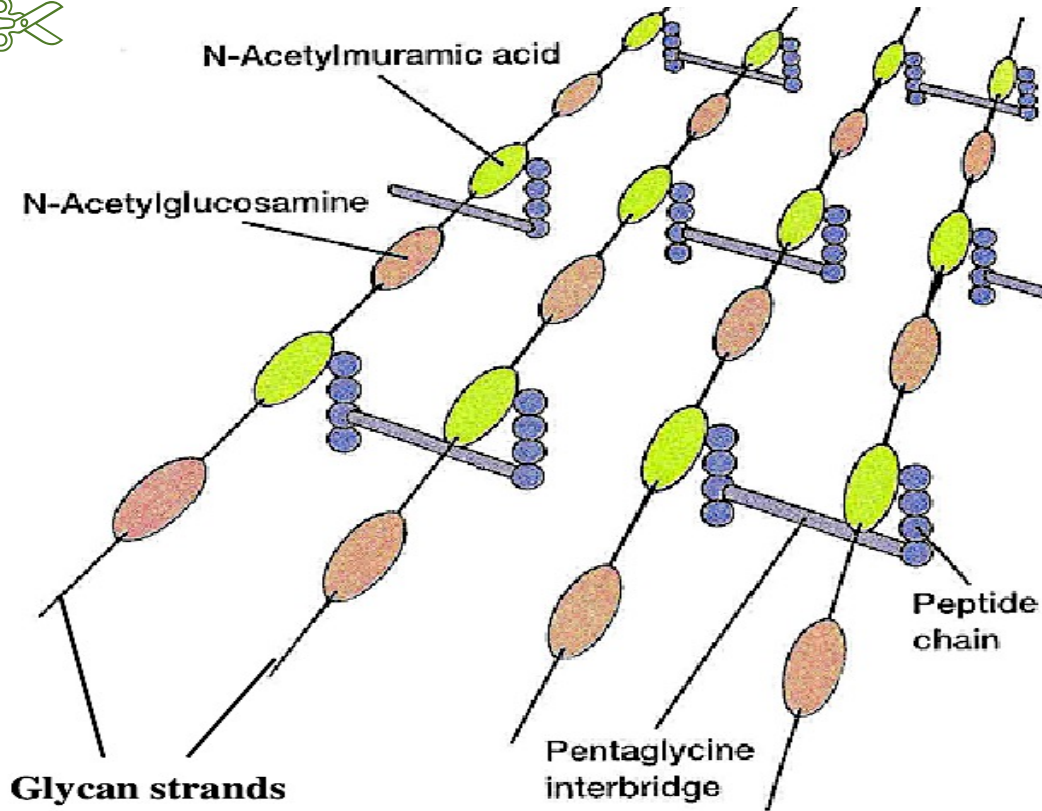
Dans la paroi des champignons et la cuticule des Arthropodes

# La chitine, une « cellulose azotée » ?



polymère de N-acétyl-glucosamine (NAG) et glucosamine +/- glucoses

# Le peptidoglycane, structure de la paroi bactérienne

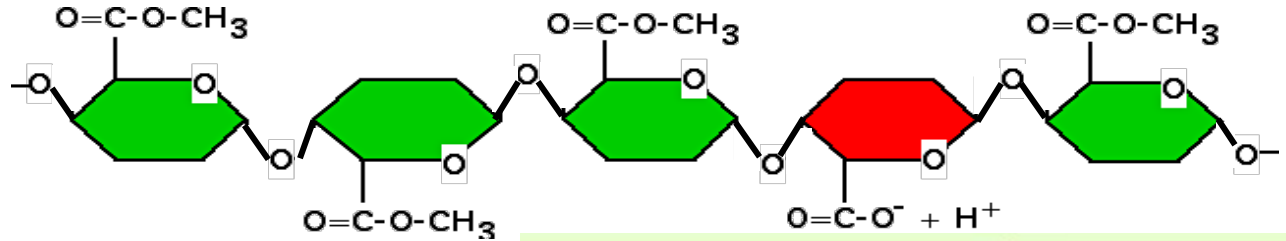
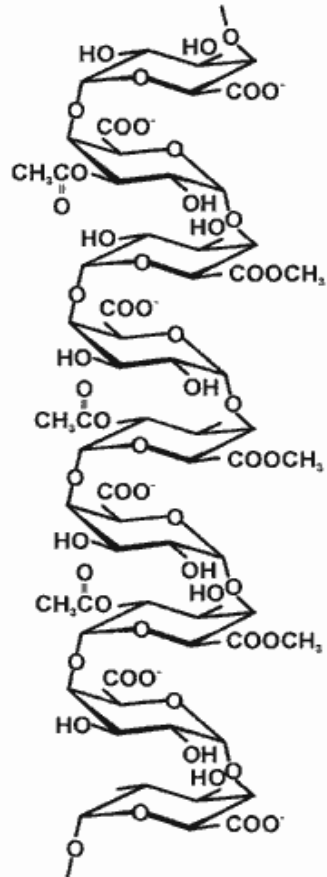


Motif de base dimère NAM-NAG

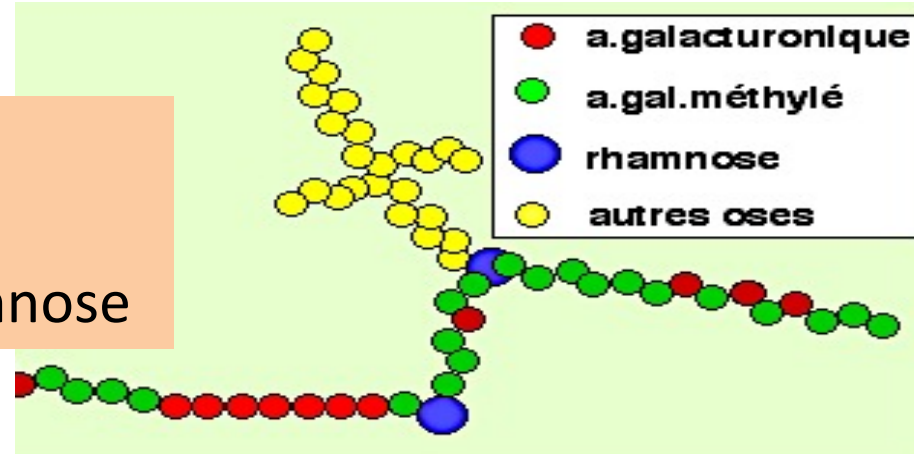


# Les pectines, polymères d'acides uroniques

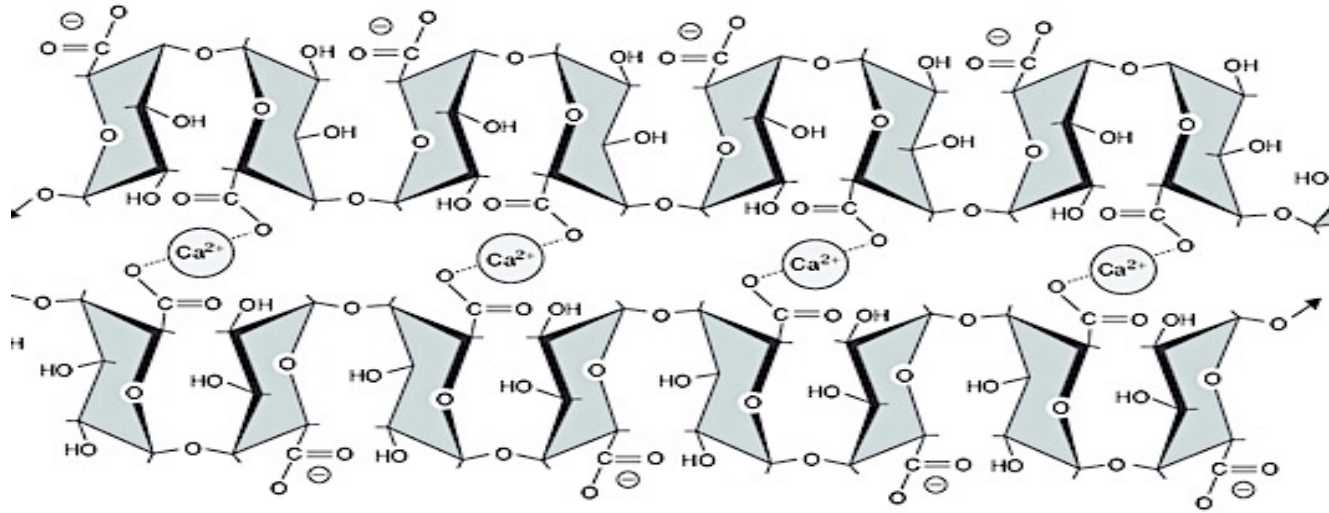
Motif de base du polymère **non monotone**  
acides galacturoniques +/- méthylés ou acétylés  
liaisons en  $\alpha 1-4$



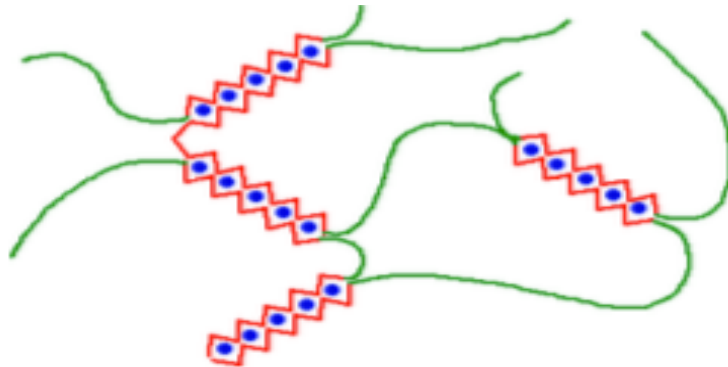
Ramifications et  
coudes dus à la  
présence de rhamnose



# Les pectines, liés par les ions $\text{Ca}^{2+}$



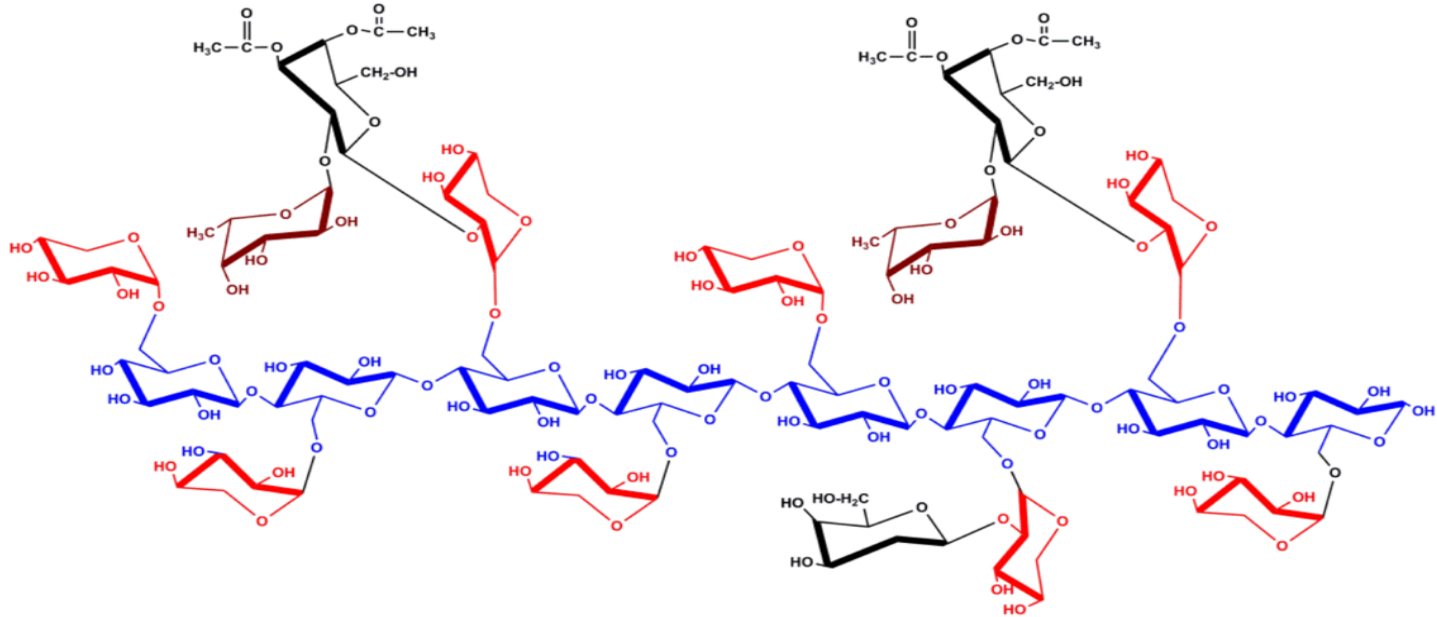
Source : Kalamaki, 2207



les zones riches en  $\text{COO}^-$  sont liées entre elles par des ions  $\text{Ca}^{2+}$



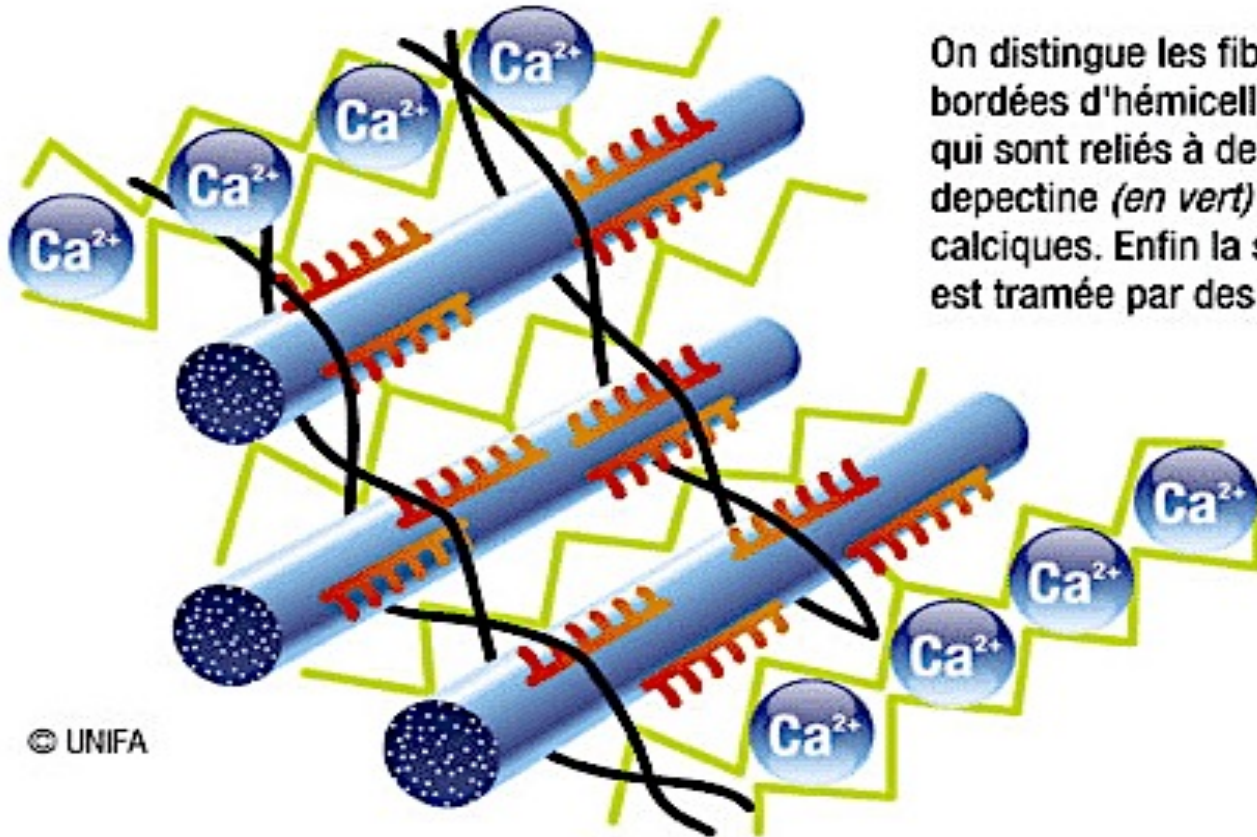
# L'hémicellulose



## Structure du xyloglucane, principal composant des hémicelluloses

En bleu, squelette de  $\beta$ -D-glucoses, en rouge xylose, en noir galactose et en brun fucose.

# Bilan : la structure tridimensionnelle de la paroi végétale



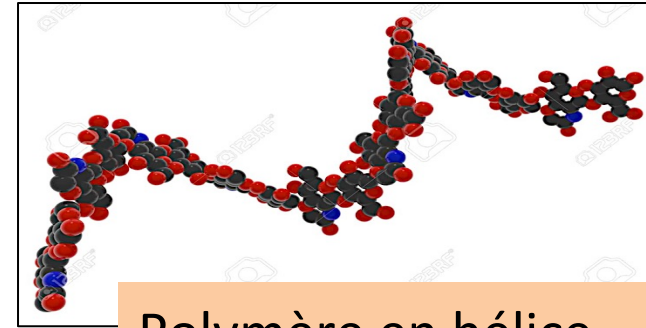
On distingue les fibres de cellulose, bordées d'hémicelluloses (*en rouge*), qui sont reliés à des molécules depectine (*en vert*) et leurs ponts calciques. Enfin la structure est tramée par des glycoprotéines.

# Les glycanes de structure : glycosaminoglycanes

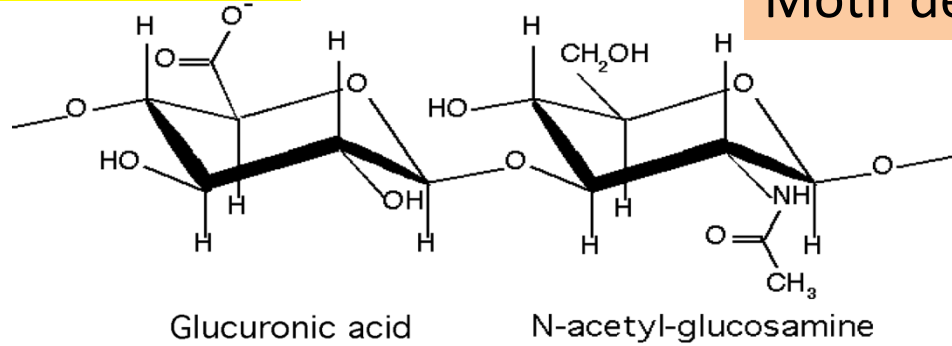
Exemple de l'acide hyaluronique (seul GAG non sulfaté)

Liaisons  $\beta$  1-3

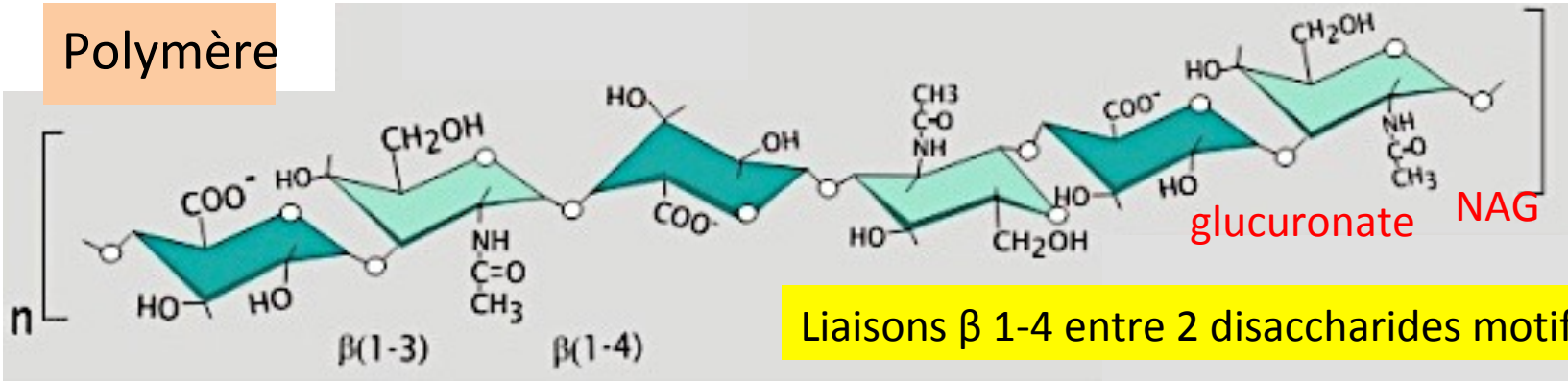
Motif de base



Polymère en hélice



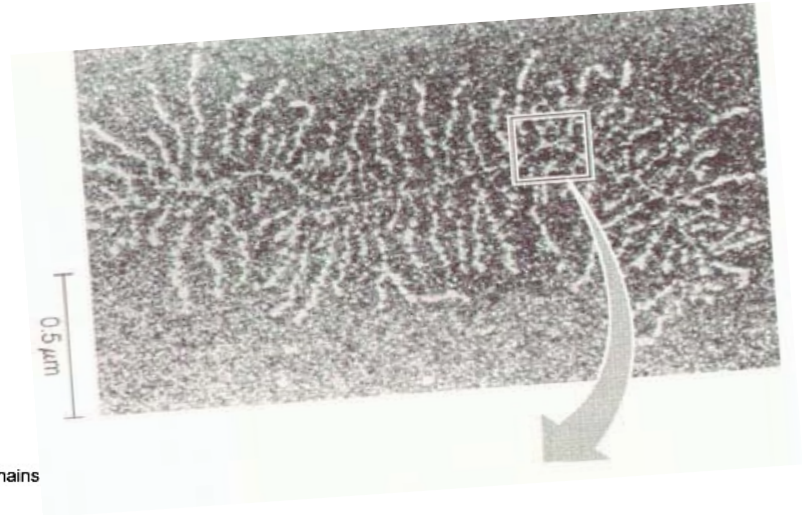
Polymère



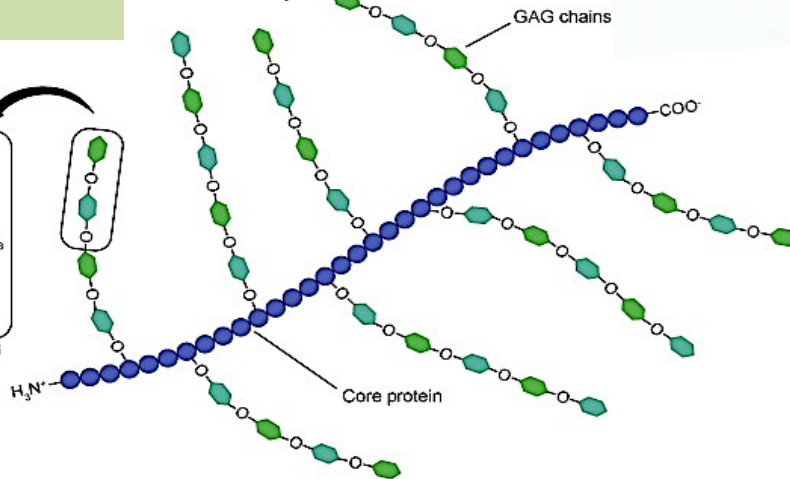
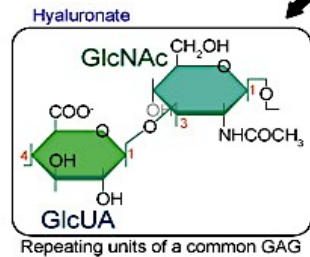
Liaisons  $\beta$  1-4 entre 2 disaccharides motifs

# Les glycanes de structure : PG et GAG

Un gros édifice moléculaire chargé - qui emprisonne de l'eau et forme un gel hydraté (synovie articulaire).



Acide hyaluronique, un GAG



Un **protéoglycane** un squelette protéique portant de nombreux GAG

# 3. Les macromolécules glucidiques

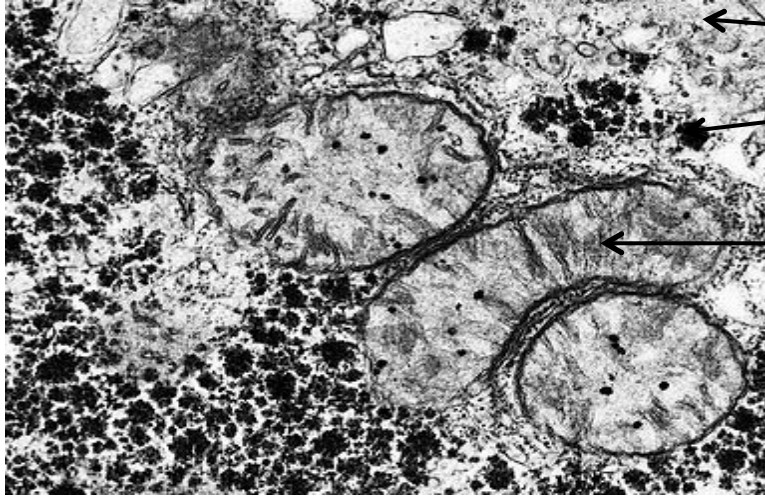
## 3.2. La diversité des polymères glucidiques et leurs fonctions

### b) Les polymères de réserve



# Le glycogène

1  $\mu\text{m}$



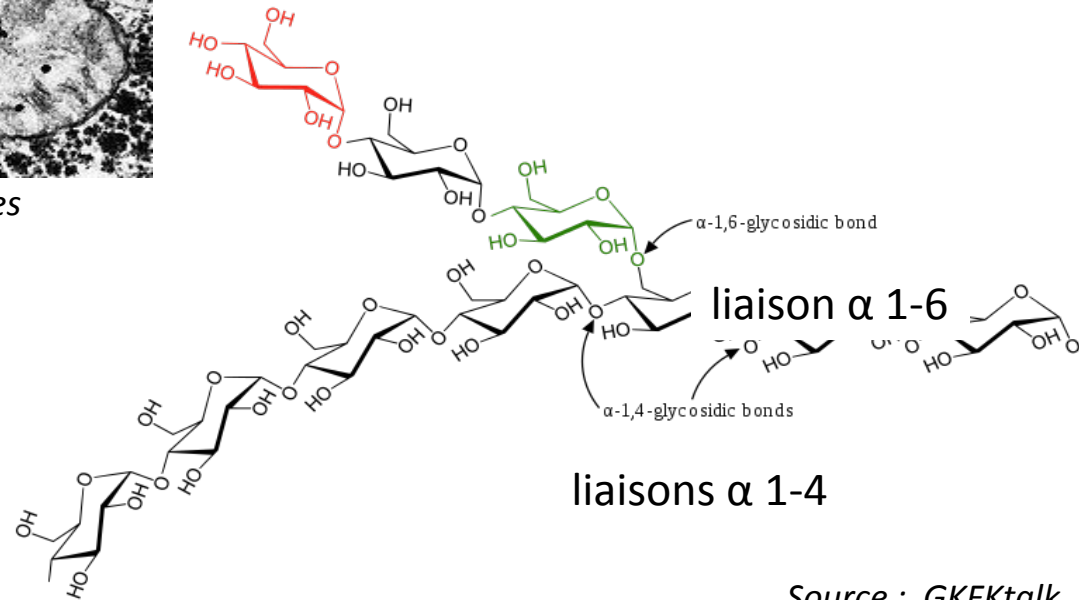
cytosol de l'hépatocyte

rosette de glycogène

mitochondrie

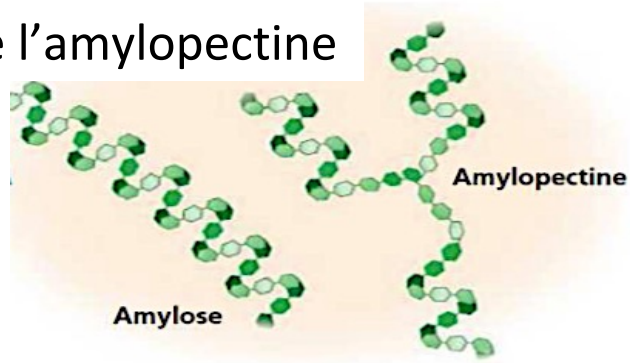
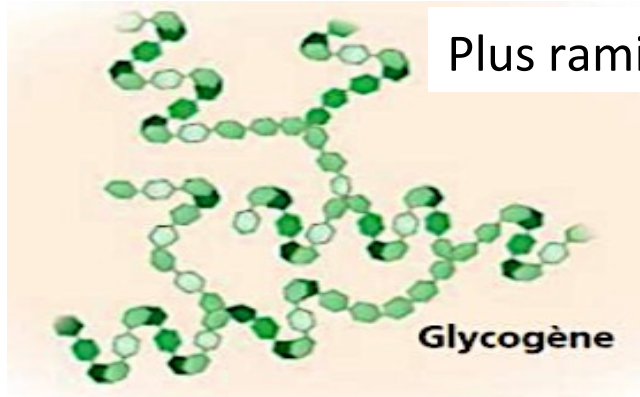
Source : Science Photo Library, BioPhoto Associates

Polymère de glucoses situé dans le foie et les muscles des Vertébrés, mais aussi dans les tissus des Mollusques, Arthropodes... et Champignons.

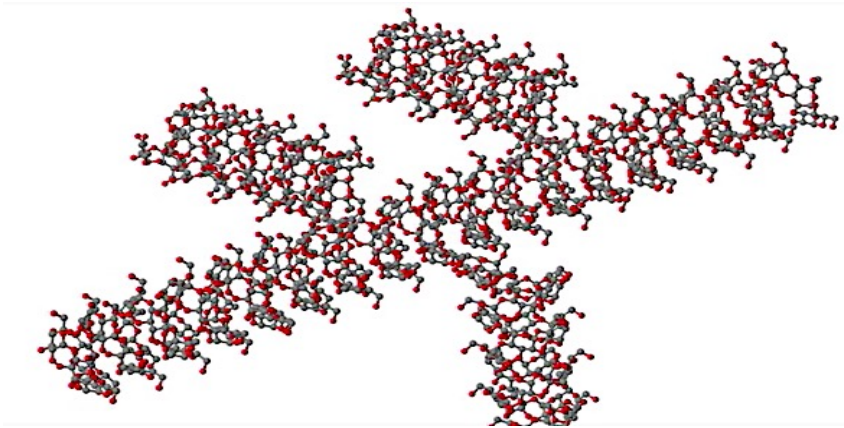


Source : GKFKtalk

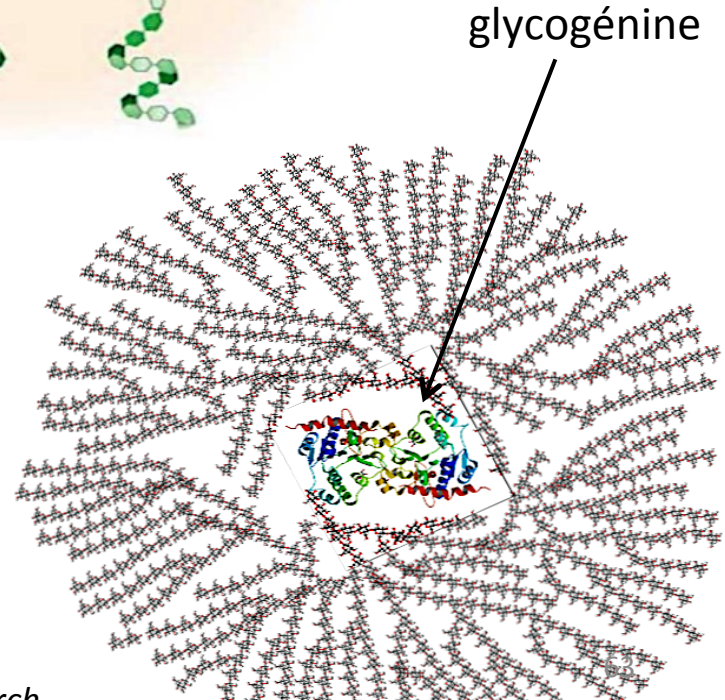
# Le glycogène



Source : Campbell 2012



Source : 123rf



Source : Ophys Research

# 3. Les macromolécules glucidiques



## 3.2. La diversité des polymères glucidiques et leurs fonctions

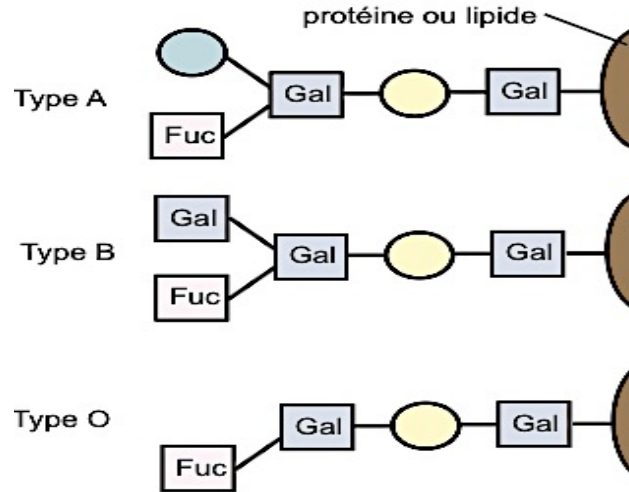
### c) Les polymères informatifs



# Les groupes sanguins

Oligosides de surface des cellules = marqueurs

Gal : galactose ; Glc : glucose ;  
Fuc : fucose; Xyl : xylose  
 N-acétylgalactosamine  
 N-acétylglucosamine



Membrane du  
globule rouge

# CONCLUSION

## Diversité des rôles des glucides

- soutien et protection extracellulaires grâce à une combinaison de polymères fibreux et matriciels (paroi végétale, bactérienne...)
- réserve intracellulaire de glucides plus ou moins rapidement mobilisables
- marqueurs et signaux moléculaires intervenant dans la communication entre cellules.

Cette diversité est liée aux type de liaisons, taille, activité osmotique, réactivité, solubilité...

➤ **Relation structure – fonction des glucides**