

L.AS

Glucides

Stage de pré-rentrée 2025
Pôle Biochimie

Inspiré du cours du Professeur Carré

Tous droits réservés Tutorat Santé Brestois © Toute diffusion et reproduction,
totale ou partielle, de ce document est interdite



Petit message d'avertissement avant de commencer :

Nous vous rappelons que ce diaporama, réalisé par des étudiants, est une aide et **non un support de cours officiel** et ne peut donc pas être considéré comme un ouvrage de référence lors de l'examen de PASS ou de L.AS.

Il se base sur le **cours de l'année précédente** qui peut être **amené à être modifié** dans sa forme et son contenu au bon vouloir du professeur.

Have fun ;)



Sommaire

I. Classification

- I. Définitions
- II. Les oses
- III. Les osides

II. Les oses

- I. Généralités
- II. Dérivation de la représentation de Fischer
- III. Quelques hexoses à retenir
- IV. Structure cyclique des oses
- V. Propriétés physiques des oses
- VI. Propriétés chimiques des oses
- VII. Propriétés chimiques dues aux fonctions alcools
- VIII. Monographie des oses

III. Les osides

- I. Oligosides
- II. Monographies des diholosides
- III. Polyosides ou polyholosides

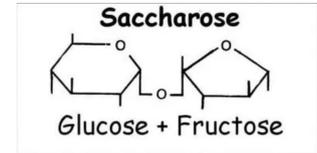
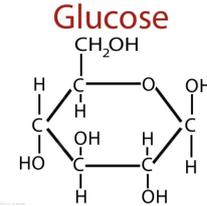


Généralités

Les glucides (ou sucres) sont aussi appelés “hydrates de carbones” du fait de leur formule brute $C_n(H_2O)_n$ ou $C_nH_{2n}O_n$.

Différents types de sucres :

- Les **oses**, ou sucres simples (ex : glucose)
- Les **osides**, ou combinaisons de sucres (ex : saccharose).



Glucides = composés biologiques les plus abondants sur Terre (cellulose et chitine).

Ils constituent une source d'énergie :

- **Immédiate** (ex : glucose) → sucres “rapides”,
- De **réserve** (ex : amidon, glycogène) → sucre “lents”.

Différents rôles :

- **Structuraux**,
- **Signaux de reconnaissance cellulaire.**



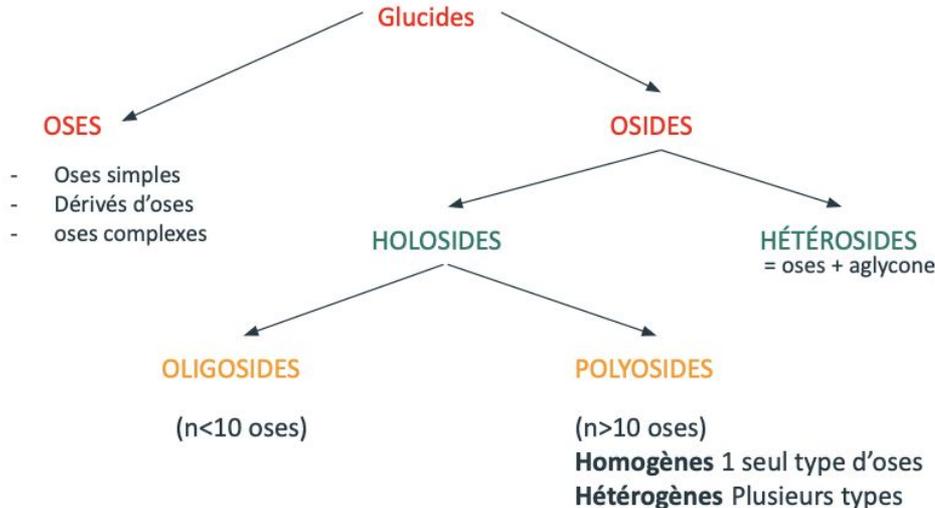
Classification - Définition

Oses = ne sont pas séparables par hydrolyse, ce sont des **monosaccharides**.

Osides = sont séparables par hydrolyse, ce sont des **polysaccharides**.

Polymères = plusieurs dizaines d'oses.

Oligomères = seulement quelques oses.



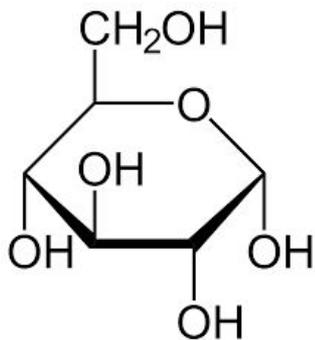
Polyosides **homogènes** = constitués d'un unique type d'ose.

Polyosides **hétérogènes** = composés d'unités de base différentes.

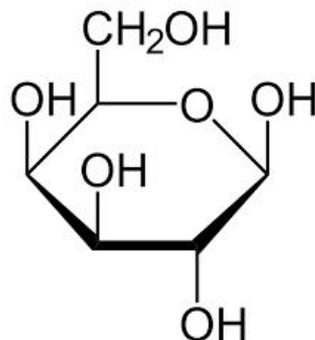


Classification - Les oses

Oses simples

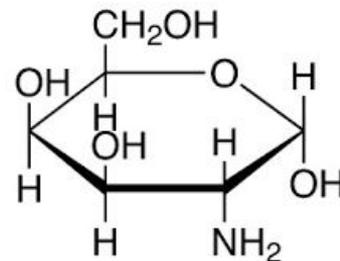


Glucose



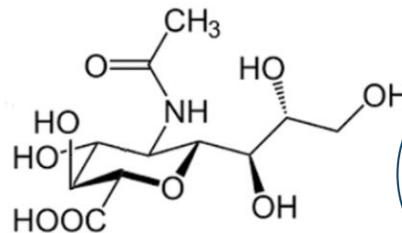
Galactose

Dérivés d'oses



Galactosamine

Oses dits complexes



Classification - Les osides

Osides = polysaccharides, assemblage d'oses.

Holosides qui ne contiennent que des oses et sont représentés par :

- Les **oligosides** → moins de 10 oses.
- Les **polyosides** → plus de 10 oses.
 - **Homogènes** = constitués d'oses d'un unique type répété un certain nombre de fois (ex : amidon).
 - **Hétérogènes** = osides constitués de plusieurs oses différents (ex : acide hyaluronique).

On parle d'**hétérosides** quand les oses sont liés à un **aglycone** (= partie non glucidique).

! ATTENTION à ne pas confondre hétérosides et polyosides hétérogènes !

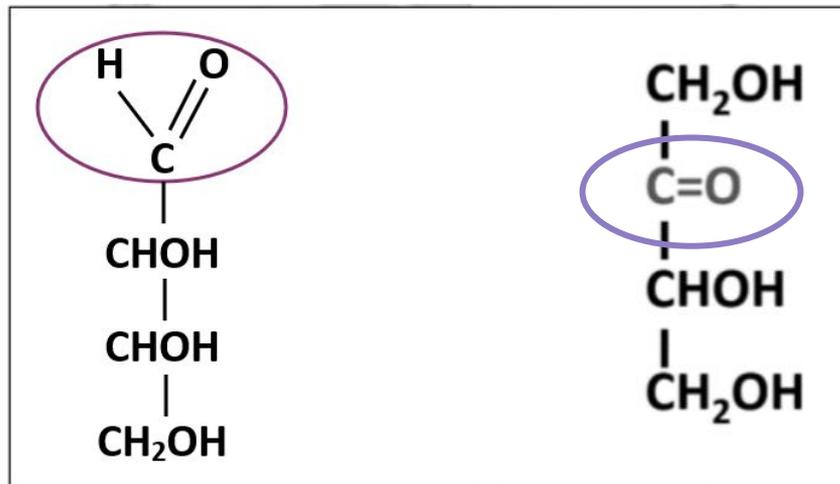


Les oses - Généralités

Oses = polyalcools renfermant une fonction à caractère **aldéhydrique** ou **cétonique**.

Si l'ose a une fonction aldéhyde → **aldose** (gauche).

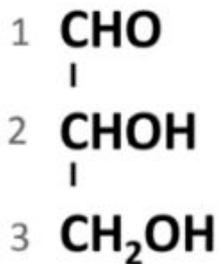
Si l'ose a une fonction cétone → **cétose** (droite).



Les oses - Généralités

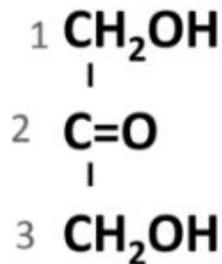
Nomenclature selon le nombre de carbones : triose (3C), tétrorse (4C), pentose (5C)...

Oses les plus simples → **trioses**.



Glycéraldéhyde

Aldotriose



Dihydroxyacétone

Cétotriose



Les oses - Dérivation représentation de Fisher

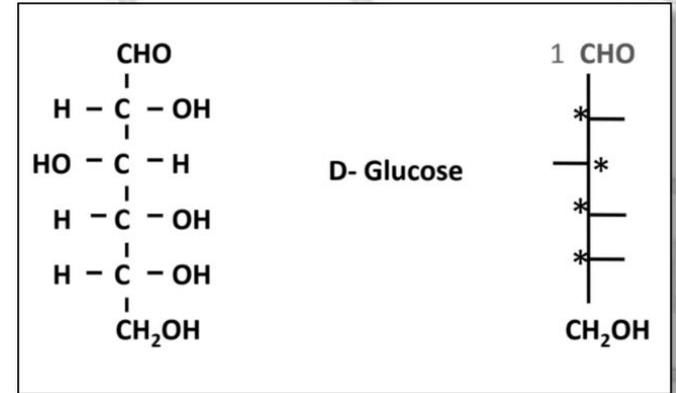
Pour la représentation de Fisher des sucres on remplace les **liaisons C-OH par un trait.**

Pour déterminer l'appartenance de l'ose à la série L ou D, il faut regarder la position du groupe hydroxyle précédant le groupement fonctionnel le moins oxydé :

- s'il se trouve à **droite** l'ose appartient à la **série D,**
- s'il se trouve à **gauche** l'ose appartient à la **série L.**

Exemple de l'aldohexose suivant :

L'avant dernier carbone est le carbone 5 et le groupement hydroxyle se trouve à droite donc on a ici le D-glucose.

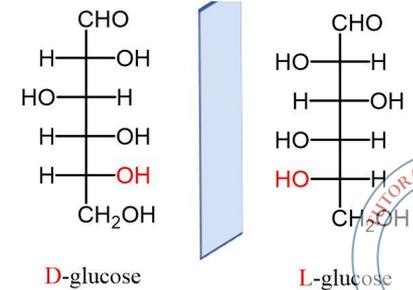
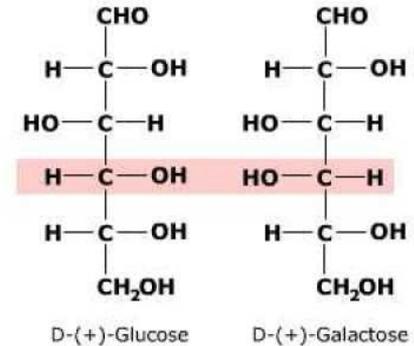


Les étoiles représentent les carbones asymétriques (4 substituants différents).

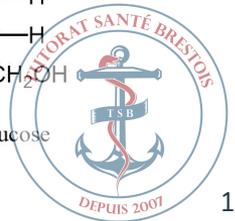


Les oses : Épipères - Énantiomères

- **Épipères** : deux oses qui diffèrent par la position d'un seul groupement OH.
- **Énantiomères** : deux oses image l'un de l'autre dans un miroir plan et qui sont non superposables.



Enantiomers



Les oses - Epimères

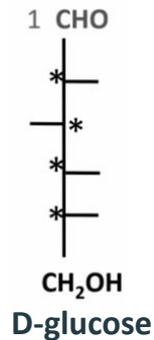
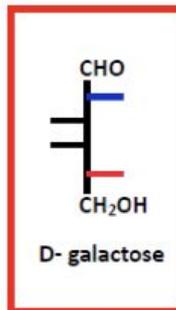
Notion d'**épimères** à ne pas confondre avec la notion d'énantiomères !

! Épimères ≠ Énantiomères !

Deux types d'épimères:

- **Épimères selon Fischer-Killiani:** on regarde l'orientation des substituants du carbone 2 (et uniquement celui-ci).
- **Épimères "simples":** on regarde l'orientation des substituants de n'importe quel carbone asymétrique (autre que le deuxième carbone).

Epimère en 4 du glucose.



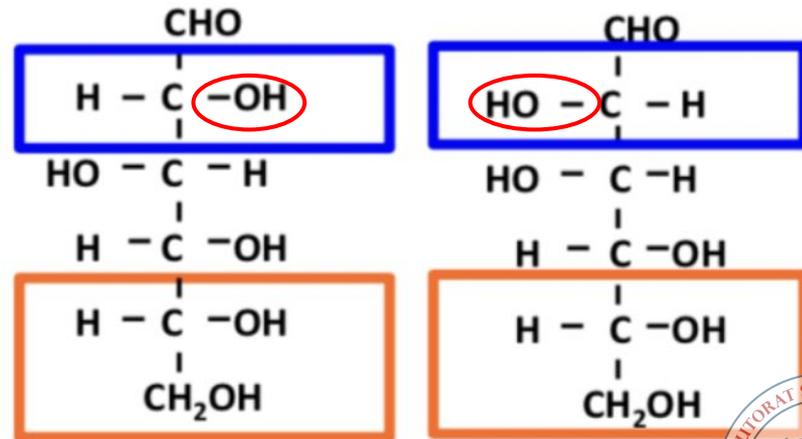
Les oses - Epimères

Position différente de l'hydroxyle en C2

Épimères selon Fischer-Killiani:

Ce sont des oses qui diffèrent uniquement par rapport à la position du groupement -OH porté par le **second carbone**.

Le D-Glucose et le D-Mannose sont des épimères selon Fischer-Killiani.



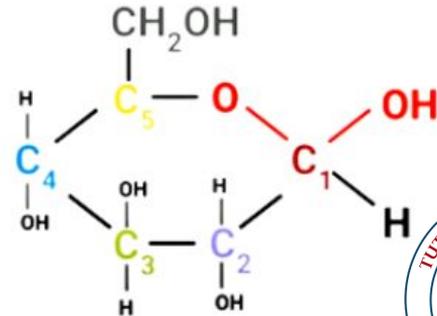
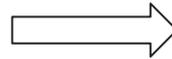
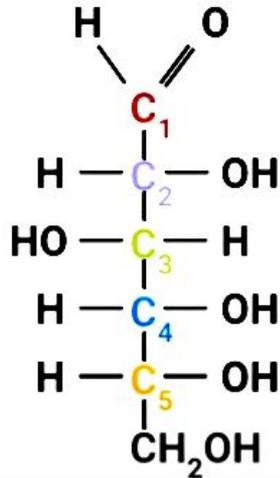
D-Glucose

D-Mannose



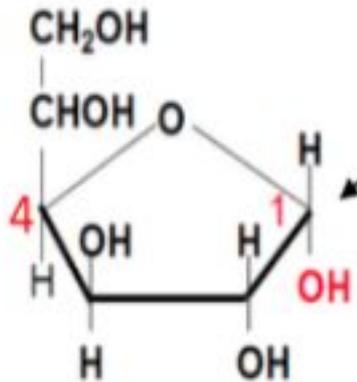
Les oses - Structure cyclique des oses

- La forme cyclique est plus stable que la forme linéaire, c'est pourquoi on la retrouve en majorité.
- La cyclisation des oses possible uniquement pour les oses à **4 carbones ou plus** (minimum tétrose).
- La cyclisation des oses peut être appréciée par la représentation de **Haworth** (= forme cyclique d'un ose).

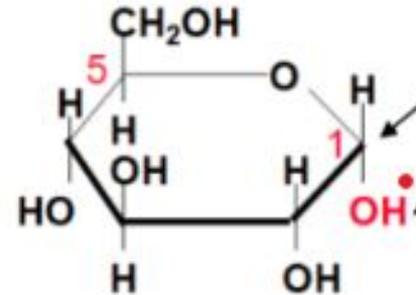


Les oses - Structure cyclique des oses

- Représente la structure cyclique des glucides. Avec cette représentation, on tente de représenter en 2D une structure tridimensionnelle.
- Il existe deux types de cycles : **pentagonal (=furanique)** et **hexagonal (=pyranique)**.



Cycle furanique



Cycle pyranique

Les oses - Propriétés physiques des oses

Les glucides sont des poudres blanches à saveur sucrée dont le pouvoir sucrant est variable.

- Ils sont très solubles dans l'eau.

Rappel: Pour comprendre cette solubilité, il faut se souvenir que la structure moléculaire de l'eau est polarisée ($O \rightarrow \delta^-$ et $H \rightarrow \delta^+$). De ce fait, lorsque l'on a des molécules qui comportent des groupes OH également polarisés, ces dernières s'insèrent très facilement dans le réseau des liaisons hydrogène qui existent entre les molécules d'eau. En revanche, leur solubilité dans les alcools est faible. Les glucides ne sont pas du tout solubles dans les solvants hydrophobes tels que l'éther, et plus ou moins solubles dans les solvants organiques.

- Il n'y a pas d'absorption en UV (car il n'y a pas beaucoup de liaisons doubles).



Les oses - Propriétés chimiques des oses

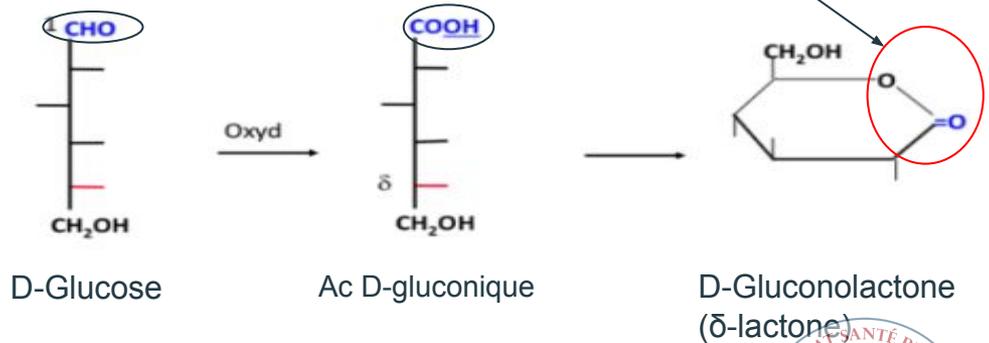
1) OXYDATION

L'oxydation est une propriété due à la présence du carbonyle.

Oxydation des oses (C1)

Par oxydation du **C1**, on obtient un **acide aldonique**. Après cyclisation, on obtient une **lactone**. Exemple ici du D-gluconolactone.

Après cyclisation, on obtient une fonction **lactone**.



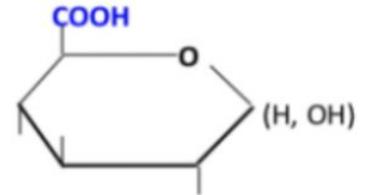
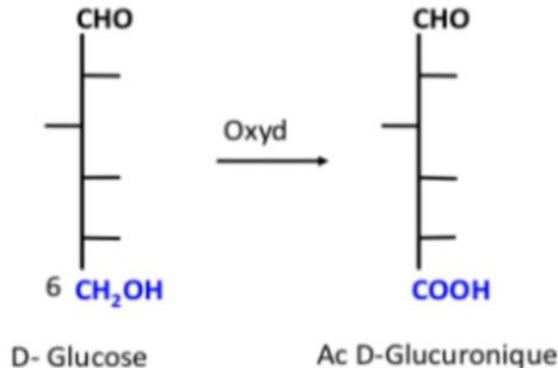
Les oses - Propriétés chimiques des oses

1) OXYDATION

Oxydation des oses (C6)

L'oxydation de la fonction alcool en **C6** mène à un acide carboxylique en C6. On parle **d'acide uronique**.

L'image suivante montre l'exemple du glucose.



Rôle important :
Glucurono-
conjugaison

Rôle important :

La **glucuronoconjugaison** du D-Glucose qui permet **l'élimination de toxines et de médicaments**.



Les oses - Propriétés chimiques des oses

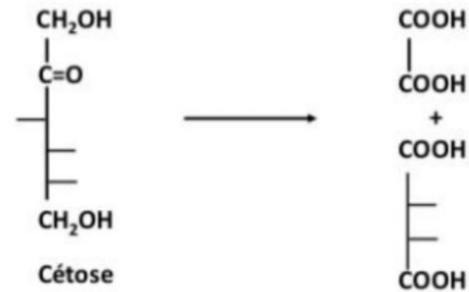
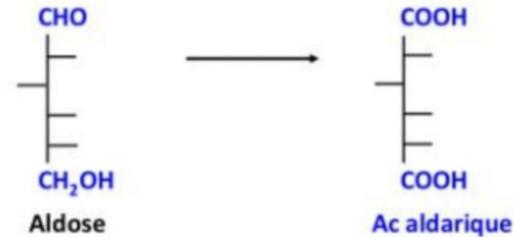
1) OXYDATION

Oxydation des oses (C1 + C6)

Oxydation par oxydant **fort** (comme l'acide nitrique) à **chaud**

-> Oxydation **alcool C6** et **aldéhyde C1**.

Formation de deux acides carboxyliques en C1 et C6 ce qui nous donne un **ACIDE ALDARIQUE**.



Les oses - Propriétés chimiques des oses

2) RÉDUCTION

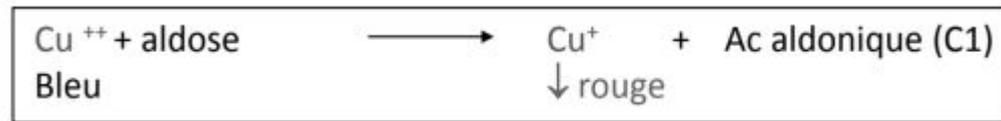
Pouvoir réducteur des oses

La liqueur de Fehling

Il y a réduction de la liqueur de Fehling par les **aldoses**. Il n'y a pas de réduction par les cétooses (donc pas de changement de couleur pour les cétooses).

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

La réaction à la liqueur de Fehling est utilisée pour caractériser le pouvoir réducteur des oses, c'est-à-dire la présence d'aldose dans la solution.



Pour rappel : réduction = gain d'électron oxydation = perte d'électron



Les oses - Propriétés chimiques des oses

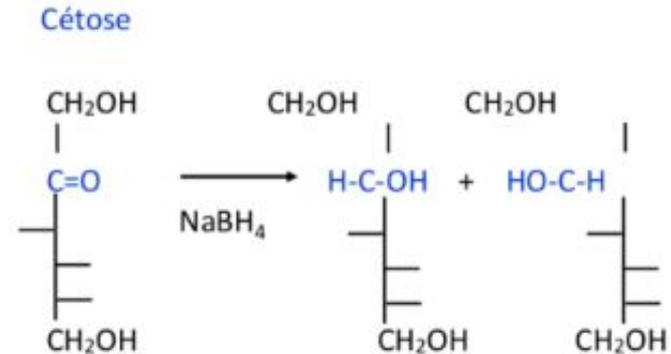
2) RÉDUCTION

Réduction des cétooses

Si on réduit un cétoose, on obtient alors deux polyols épimères.

On ne réduit pas vraiment l'ose, on le transforme juste en 2 polyols épimères.

Le D-fructose donne 50% de D glucitol et 50% de D-mannitol.



2 épimères



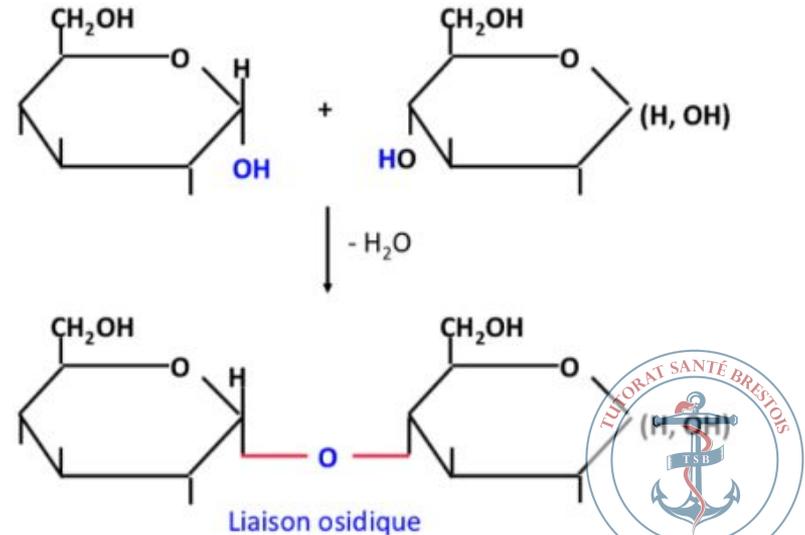
Les oses - Propriétés chimiques des oses

3) Condensation des oses

Lors de la condensation de deux oses, on a formation d'une **liaison osidique**, ou **liaison acétalique**. Elle fait intervenir la fonction hémiacétalique d'au moins un des 2 oses.

Cette réaction est à l'origine des polyosides.
La condensation implique une déshydratation intermoléculaire.

Il est possible de lier des sucres à des acides aminés constitutifs des protéines par condensation ; on parle d'O-Glycosylation (sérine et thréonine) et de N-glycosylation (asparagine). Les liaisons sont alors dites O-glycosidiques et N-glycosidiques.

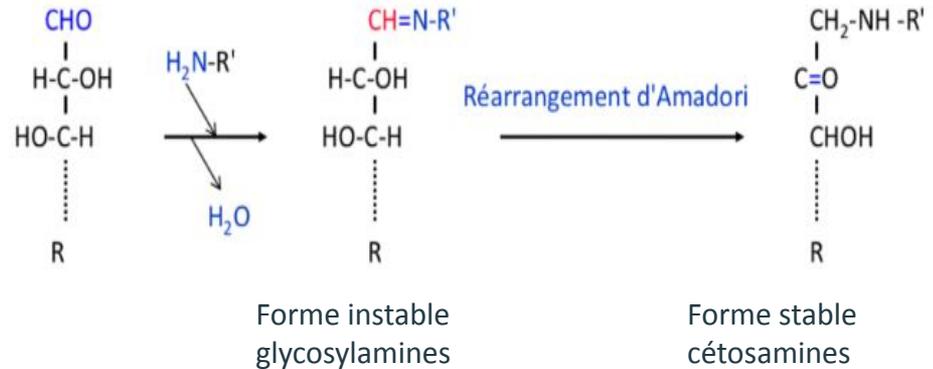


Les oses - Propriétés chimiques des oses

4) Réaction avec les protéines

Réaction de Maillard : on condense un ose avec un groupement amine des protéines, à chaud, en milieu anhydre.

On a d'abord un intermédiaire instable puis on obtient une protéine glyquée (ex : Hémoglobine glyquée).



Ce phénomène se nomme la **glycation** et est **non-enzymatique**, contrairement à la **glycosylation** qui, elle, est **enzymatique**.

Les oses - Propriétés chimiques dues aux fonctions alcools

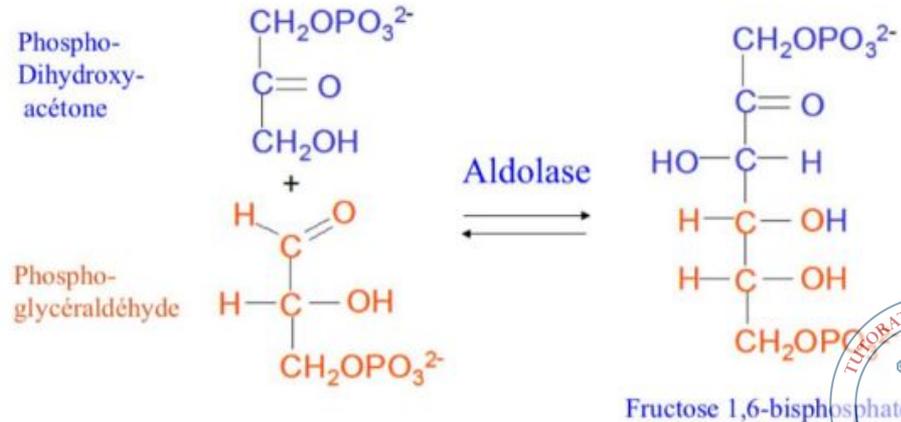
1) Aldolisation

L'**aldolisation/cétolisation** consiste en la **condensation de deux molécules**. Un aldéhyde et une cétone s'unissent pour donner un aldol ou un céto.

Il s'agit d'une réaction très importante dans le métabolisme des glucides, et notamment du glucose

On a une condensation du phospho-dihydroxyacétone et du phospho-glycéraldéhyde pour donner un Fructose 1,6-biphosphate.

Il y a implication de l'enzyme aldolase.

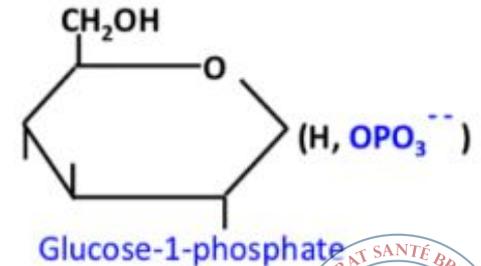
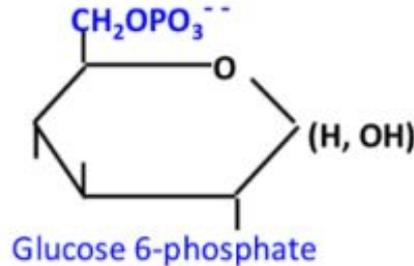


Les oses - Propriétés chimiques dues aux fonctions alcools

2) Estérification par l'acide phosphorique (H₃PO₄)

Le plus souvent, c'est la fonction alcool primaire (C6 pour le glucose) qui est estérifiée. Il se peut toutefois que l'estérification se fasse au niveau de la fonction héli-acétalique (comme c'est le cas pour le G1P). On peut estérifier le C1 ou le C6.

Le G-6-P est la plaque tournante du métabolisme du glucose. C'est un composé important à la jonction de plusieurs voies métaboliques. Le Glucose-1-phosphate joue quant à lui un rôle majeur dans le métabolisme du glycogène.



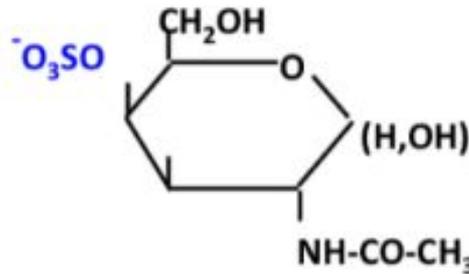
Les oses - Propriétés chimiques dues aux fonctions alcools

3) Estérification par l'acide sulfurique (H₂SO₄)

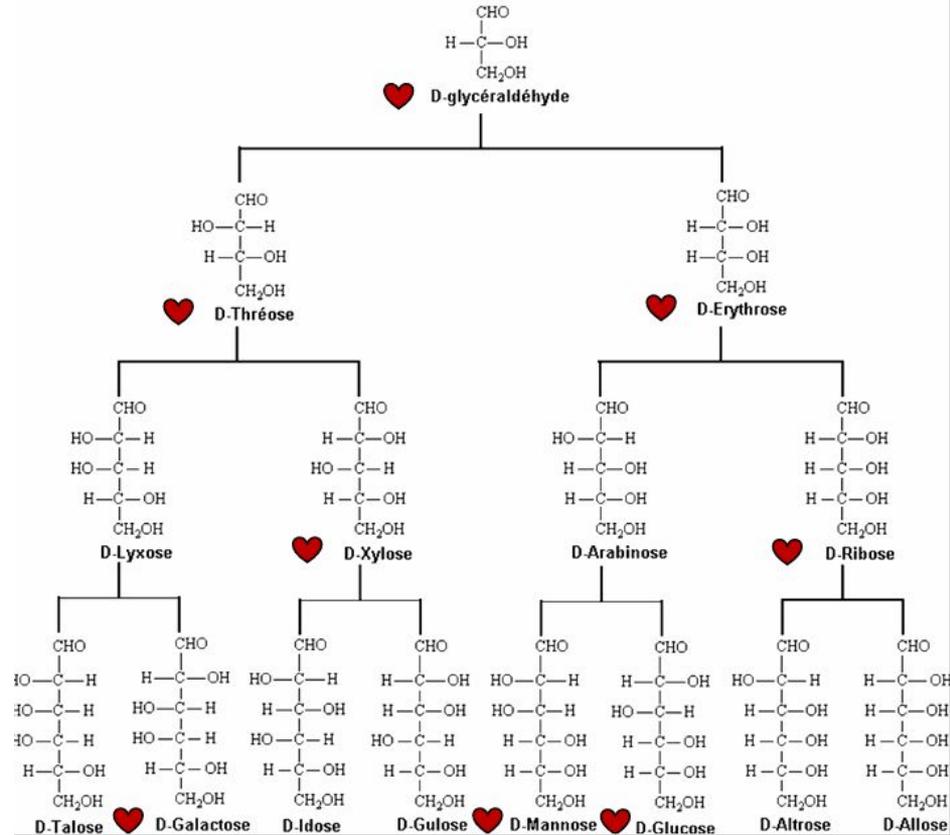
L'estérification par l'acide sulfurique permet l'obtention d'esters sulfuriques.

Les atomes de carbone 2,3,4 et 6 des oses peuvent être sulfatés.

Contrairement au C1 et C5 qui ne peuvent pas être sulfatés pour les aldohexoses car ils ne sont pas libres.



Les oses - Monographie des oses



Les osides - Généralités

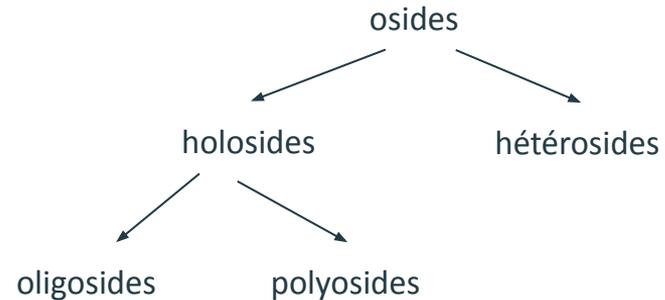
Les osides sont des composés qui, par hydrolyse, donnent deux molécules d'ose ou plus.

On en distingue deux types :

- Les **holosides**, exclusivement constitués par des oses ;
- Les **hétérosides**, constitués d'oses et d'une partie non « sucrée » appelée aglycone.

Dans les **holosides**, on trouve :

- Les **oligosides**, ou oligoholosides (< 10 oses).
- Les **polyosides**, ou polyholosides (>10 oses), pouvant être homogènes (constitués d'un unique type d'ose) ou hétérogènes (constitués d'oses de différents types).



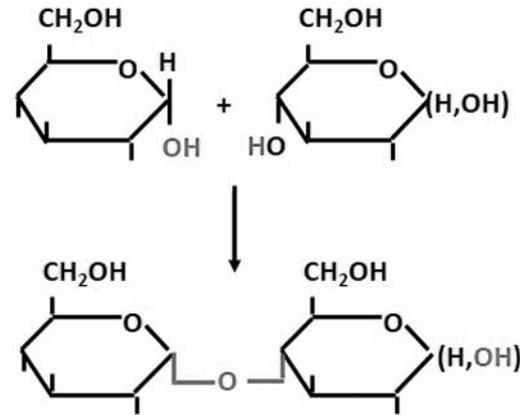
Les osides - Oligosides

1) Liaison osidique (= liaison acétalique)

En cas de **condensation entre deux oses**, il y a **création d'une liaison osidique (acétal)**.

Généralement, la liaison est formée par condensation de la fonction hémiacétalique du 1er ose avec une fonction alcool du 2ème ose, et élimination d'une molécule d'eau due à la condensation.

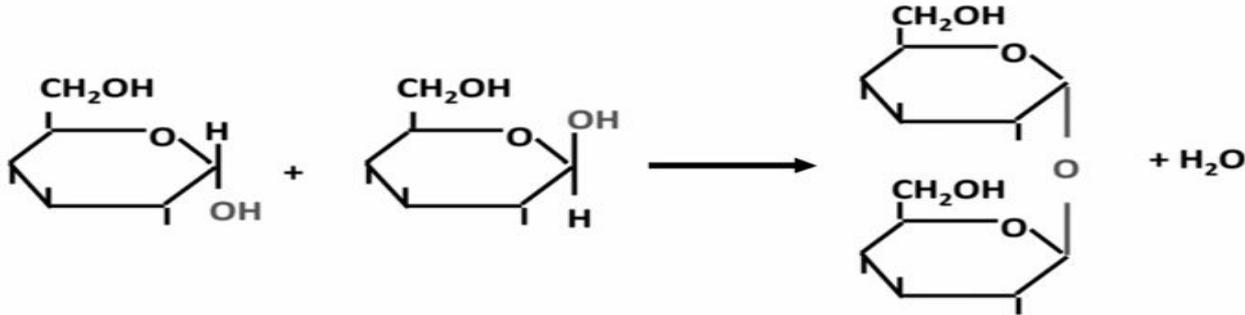
La liaison osidique sur le schéma précédent est une liaison oside-ose (oside pour la molécule qui a sa fonction hémiacétalique intégrée dans la liaison osidique et ose pour celle dont la fonction hémiacétalique est libre). Ce diholoside est réducteur car il possède une fonction hémiacétalique libre.



Les osides - Oligosides

2) Condensation entre deux fonctions hémiacétaliques

On a une **liaison oside-oside**. Le diholoside **n'est pas réducteur** car il n'a aucune fonction hémiacétalique libre.



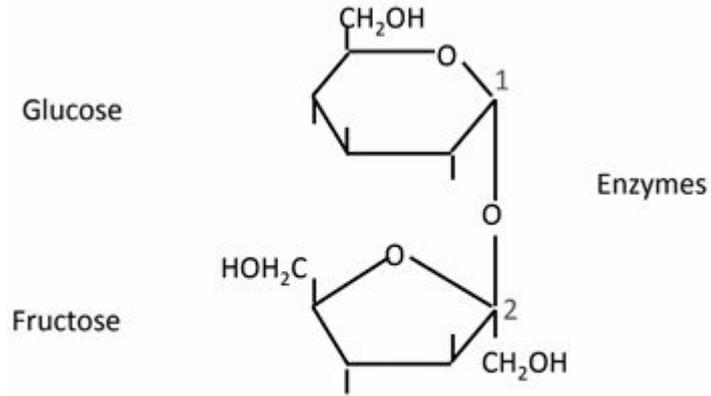
La liaison osidique est rompue par hydrolyse acide ou enzymatique.

Les **osidases** sont des enzymes spécifiques :

- De la structure du sucre engagé dans la liaison osidique par son C anomérique ;
- De sa configuration α ou β .

Les osides - Monographie des diholosides

1) Diholosides non-réducteurs



α -D-glucopyranosido (1-2) β -D-fructofuranoside

Saccharose (= sucrose) : Les enzymes qui sont capables de cliver cette liaison sont les α -glucosidases et les β -fructosidases (invertases).

Petit plus :

Il faut faire très attention aux noms des diholosides car ils permettent de savoir si la fonction hémiacétalique est impliquée ou non.

En effet, si le nom se termine par oside, alors la fonction hémiacétalique n'est pas libre.

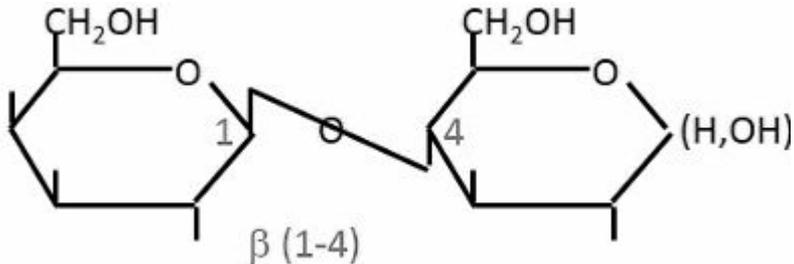


Les osides - Monographie des diholosides

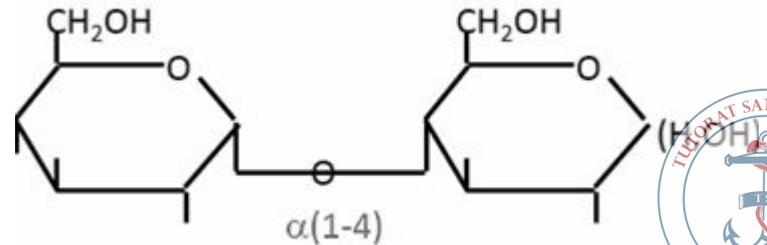
2) Diholosides réducteurs

Dans les diholosides réducteurs, caractérisés par une fonction hémiacétalique libre, on retrouve le lactose ou le maltose.

Lactose : On retrouve cette molécule dans le lait. Son hydrolyse par une β -galactosidase donne du galactose et du glucose.



Maltose : Le maltose est une molécule issue de la dégradation de l'amidon par certaines amylases.



VRAI ou FAUX

Un hétéroside est un polyside composé uniquement d'oses dont au moins 2 sont différents.



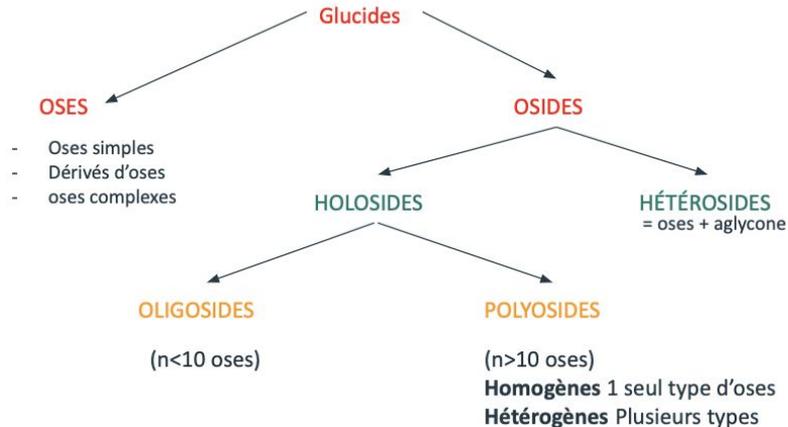
VRAI ou FAUX

Un **hétéroside** est un polyside composé uniquement d'oses dont au moins 2 sont différents

FAUX

Cette définition correspond à celle d'un **polyoside hétérogène**. Un hétéroside est composé d'oses reliés à un aglycone (= partie non glucidique).

Pour rappel :



VRAI ou FAUX

Deux oses sont épimères lorsqu'ils sont image l'un de l'autre dans un miroir plan et qu'ils sont non superposables.



VRAI ou FAUX

Deux oses sont **épimères** lorsqu'ils sont image l'un de l'autre dans un miroir plan et qu'ils sont non superposables.

FAUX

Cette définition correspond à deux oses qui sont **énantiomères** et non épimères.

Pour rappel :

- **Épimères** : deux oses qui diffèrent par la position d'un seul groupement OH.
- **Énantiomères** : deux oses image l'un de l'autre dans un miroir plan et qui ne sont pas superposables.



VRAI ou FAUX

Le pouvoir réducteur d'un ose peut être caractérisé par une réaction à la liqueur de Fehling.

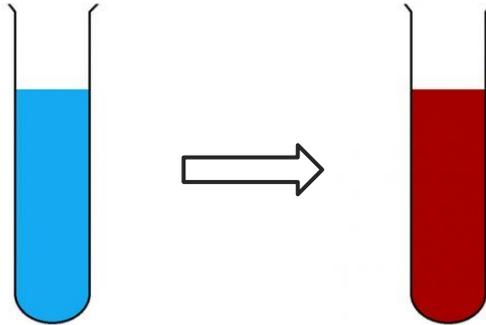


VRAI ou FAUX

Le pouvoir réducteur d'un ose peut être caractérisé par une réaction à la liqueur de Fehling.

VRAI

Fehling's Test



VRAI ou FAUX

Lors de la condensation de deux oses, si une liaison oside-oside, se forme alors le diholoside perd son pouvoir réducteur.



VRAI ou FAUX

Lors de la condensation de deux oses, si une liaison oside-oside, se forme alors le diholoside perd son pouvoir réducteur.

VRAI

Lorsqu'on a une **liaison oside-oside**, le diholoside **n'est pas réducteur** car il n'a aucune fonction hémiacétalique libre.

