

SV-D-2.2

Texte du cours

Partie D : organisation fonctionnelle des molécules du vivant

Les grandes familles biologiques

Chapitre 2.2 : Oses et polysides

Les glucides sont les molécules organiques les **plus abondantes** de la matière vivante, et remplissent une **multitude de rôles** au sein des cellules et des organismes pluricellulaires : **métabolisme, stockages, structures, informations...**

Il s'agit en général de **composés ternaires (C, H, O)**, de formule générale $C_m(H_2O)_n$: d'un point de vue chimique, ce sont des **polyalcools**, tout au moins au niveau des structures de base.

Les composés élémentaires sont les **oses**, ou **glucides simples**. Ils peuvent être polymérisés pour former les **osides** (dimères ou polymères d'oses)

I. Les oses : petites molécules glucidiques

A. Deux trioses, ou oses à 3 carbones

Les oses sont des molécules de **3 à 7 carbones**, dont :

- 1 carbone porte une fonction **carbonyle** (soit aldéhyde, soit cétone sur le Carbone n° 2)
- Les autres carbones portent tous une fonction **alcool** (hydroxyle)

Les deux oses les plus simples sont donc les deux **trioses**, ou oses à 3 carbones :

➤ le **glycéraldéhyde**, avec fonction aldéhyde : $CH_2OH-CH(OH)-CHO$ ★★

➤ la **dihydroxyacétone**, avec fonction cétone : $CH_2OH-CO-CH_2OH$ ★★

B. Le glycéraldéhyde est une molécule chirale

Les oses (sauf Dihydroxyacétone) possèdent tous au minimum un **carbone asymétrique** : carbone substitué avec quatre groupements chimiques différents.

La conséquence de la présence de ce carbone asymétrique est l'existence de plusieurs isomères optiques, ou **énantiomères** : ils possèdent la propriété de dévier la lumière polarisée selon un angle différent (= pouvoir rotatoire différent).

Les deux isomères sont images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des molécules **chirales**. Elles possèdent par ailleurs des propriétés chimiques et physiques identiques.

Ainsi, le **glycéraldéhyde** existe sous deux formes différentes : le D-glycéraldéhyde et le L-glycéraldéhyde.

La forme D ou L correspond à la position du groupement OH en **représentation de Fisher** : à **droite (D)** ou à gauche (L).

Tous les oses naturels sont de la série D : cette dénomination correspond à la position de l'**avant-dernière fonction alcool** (sachant que la fonction carbonyle est portée par le carbone 1 (aldéhyde) ou par le carbone 2 (cétone)).

C. Deux familles d'oses : les aldoses et les cétooses

A partir du glycéraldéhyde ou de la dihydroxyacétone, on peut constituer l'ensemble des oses. D'un point de vue métabolique, la formation des divers oses sont réalisés par des réactions de combinaisons entre les oses (*cf. cycle de Calvin – chapitre métabolisme*).

On distingue ainsi deux familles d'oses :

- Les **aldoses**, qui comme le glycéraldéhyde possèdent une fonction aldéhyde sur le Carbone n°1
- Les **cétooses**, qui comme la dihydroxyacétone possèdent une fonction cétone sur le Carbone n°2

D. La cyclisation des oses

1. Une cyclisation par formation d'un pont osidique

Les angles de liaison entre les carbones imposent une forme en réalité non linéaire. **A partir de quatre carbones**, il peut se produire une réaction intra-moléculaire entre un groupement **alcool secondaire** et le groupement **carbonyle** conduisant à la formation d'un hétérocycle à oxygène, à 5 ou 6 sommets selon l'hydroxyle impliqué (il s'agit d'une réaction d'**hémiacétylation**, avec formation d'un **pont osidique**) :

- 5 sommets : forme **furanose**
- 6 sommets : forme **pyranose**

2. Conséquences de la cyclisation

Cette cyclisation conduit à l'existence de deux stéréo-isomères au niveau du C₁. Ce sont les deux **anomères** :

- -OH au dessous du plan du cycle : **anomère α**
- -OH au dessus du plan du cycle : **anomère β**

De plus, la cyclisation se traduit par deux conformations 3D possibles dans le cas d'un cycle pyranose : forme **chaise** et forme **bateau**.

Attention : en solution aqueuse, un ose n'est pas figé. A pH 7, le glucose est : 1% linéaire, 2/3 anomère β , 1/3 anomère α (99% cyclique pyranose).

II. Les oses peuvent s'associer grâce aux liaisons osidiques

Les fonctions présentes permettent la formation de liaisons covalentes entre deux oses.

A. Les liaisons osidiques

Une **liaison osidique** est la **conséquence d'une condensation** de la **fonction hydroxyle réductrice** (C1 ou C2 ; cela conduit à la formation d'une fonction hémiacétale C-O-C-OH) avec une **fonction -OH ou -NH₂**. Cette réaction fait disparaître le pouvoir réducteur.

Cette liaison permet l'ajout sur un ose :

- **D'autre ose** : formation de **diosides** et de **polymères**.
- **D'acides aminés** : **glycosylation** d'une protéine. → étiquette des protéines membranaires et sécrétées : tri et adressage, et glycoprotéines membranaires (ex : protéines d'adhérence N-CAM).
- **De phosphate** : **phosphorylation**. Ceci permet l'activation de l'ose, phénomène courant dans les voies métaboliques → intermédiaires métaboliques.
- **D'une base azotée** → formation de nucléosides (= ose + base azotée) et de leurs dérivés, dont les nucléotides.

B. Les di-osides : exemple du saccharose

Un grand nombre de di-osides peuvent être formé, en fonction :

- Des deux oses impliqués
- De l'anomère (α ou β) de l'ose fournissant la fonction hydroxyle réductrice
- Du carbone fournissant la fonction hydroxyle

Cf. polycopié pour quelques exemples « classiques »

Le **saccharose** est la forme de transport glucidique dans la **sève élaborée** des végétaux. C'est aussi une forme de **stockage** dans la **vacuole** cellulaire.

Le saccharose est l'association d'un **glucose α** avec un **fructose β** . Les deux carbones impliqués sont respectivement les **carbones 1 et 2**, soient les deux carbones portant la fonction carboxylique : du fait de leur implication dans la liaison osidique, les deux oses sont « bloqués » sous forme cyclique. Ainsi, le saccharose est un **sucres non-réducteur**, ce qui lui confère une plus **grande stabilité** : cette stabilité en fait une bonne molécule de réserve et de transport.

C. Bilan sur les oses

Les oses sont donc des petites molécules organiques, réductrices et porteuses de nombreuses fonctions alcool.

Les oses à cinq carbones et plus sont majoritairement cyclisés.

Les nombreuses fonctions alcools sont autant de sites de réactivité des oses (possibilités de modifications le long d'une voie métabolique, ou de mise en place de fonctions chimiques différentes) et d'associations covalentes entre ces oses.

III. Les polysides : des polymères osidiques

Les oses peuvent être liés entre eux par l'établissement de liaisons O-osidiques. Nous avons vu précédemment que dans le cas d'un diholoside comme le saccharose ces liaisons peuvent « bloquer » l'ose sous sa forme cyclique (à partir du moment où son carbone carboxylé est impliqué dans la liaison). Les polymères glucidiques sont formés de longues chaînes d'oses (ou de dérivés osidiques) :

de ce fait, les monomères sont bloqués sous leur forme cyclique et ne peuvent donc pas exprimer de propriétés réductrices ; les polymères glucidiques sont non-réducteurs.

Les polymères osidiques sont des molécules de grande taille : on parle de **macromolécule**. Ils sont souvent monotones, c'est-à-dire constitués d'une répétition du même monomère.

A. Des polymères à rôle de réserve

1. Des polymères monotones

L'**amidon** correspond à une forme de réserve présente chez les végétaux. Il s'agit de polymères de glucoses reliés par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$, qui forment des grains d'amidon insolubles, dans les **chloroplastes** (stockage temporaire) ou les **amyloplast** (stockage à plus long terme, par exemple saisonnier pour la pomme de terre).

L'amidon est formé de deux constituants :

- **Amylose** : que liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$. 10^4 à 10^5 Da.
- **Amylopectine** : ramifications en $\alpha(1\rightarrow6)$ de 20 à 25 glucoses. $\sim 10^6$ Da.

Les deux constituants sont en proportions variables (surtout selon les espèces), mais dans les deux cas l'établissement de liaisons hydrogènes permet l'obtention d'une structure compacte, de laquelle l'eau est exclue : bien que formées de molécules hydrophiles, ces polymères sont **insolubles dans l'eau**. Cette propriété fondamentale permet de limiter la quantité d'eau mobilisée dans le stockage du glucose.

Le **glycogène** est la forme de stockage du glucose utilisée par les animaux. Les champignons peuvent aussi former du glycogène. Il est formé de glucoses en liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$, avec des ramifications en $\alpha(1\rightarrow6)$, plus nombreuses et plus courtes que pour l'amylopectine. le glycogène se trouve dans le **cytoplasme** des cellules (Homme : essentiellement foie + muscles).

2. Une structure adaptée au rôle de réserve

Dans l'amidon comme le glycogène, les glucoses sont reliés entre eux par des liaisons α . Ceci conduit à une organisation de la chaîne glucide en hélice, ce qui est un paramètre important pour sa compacité et l'établissement de liaisons H entre les monomères de glucose.

Dans le même temps, la polymérisation permet un stockage d'un grand nombre de glucoses sans engendrer de pression osmotique élevée.

B. Des polymères structuraux

1. Cellulose et chitine, des polymères linéaires

La biomolécule la plus abondante sur Terre est la molécule de **cellulose**. Il s'agit de glucoses en liaison $\beta(1\rightarrow4)$. Du fait de la présence de cette liaison, chaque résidu glucose est disposé à 180° du suivant : on obtient une **structure linéaire, stabilisée par de nombreuses liaisons hydrogènes** (intra-chaînes).

Des liaisons hydrogènes peuvent **aussi** s'établir **entre les glucoses de chaînes** de cellulose **distinctes** : ces liaisons inter-chaînes maintiennent les polymères **parallèlement** les uns aux autres. On obtient donc des **microfibrilles de cellulose**, extrêmement résistantes (mécaniquement comme chimiquement). Seuls des micro-organismes et certains champignons possèdent une cellulase (d'où obligation de symbiose pour les ruminants et les termites).

Les Arthropodes (insectes, crustacés, arachnides...) présentent un squelette externe, qui est une différenciation de leur matrice extracellulaire. On trouve dans cet exosquelette des microfibrilles glucidiques rappelant la structure des microfibrilles de cellulose, mais constituées d'un autre polymère : la **chitine**.

Il s'agit d'un polymère monotone et linéaire de **N-acétyl-glucosamine** reliés en liaisons $\beta(1\rightarrow4)$. Tout comme pour la cellulose, il s'agit de **structures linéaires** stabilisées par de **nombreuses liaisons hydrogènes**.

2. Les polysides de la paroi végétale

La cellulose est un constituant majeur de la paroi des cellules végétales. Cette paroi comporte aussi d'autres polymères glucidiques :

- **Pectines**
- **Hémicelluloses**
- Parfois de la callose (glucoses en $\beta(1-3)$)

3. Les polysides de la matrice extracellulaire animale

Les polysides sont courants dans les matrices extracellulaires animales, souvent associés à des fractions polypeptidiques plus ou moins importantes.

Il s'agit initialement pour l'essentiel de glycosaminoglycanes (GAG), polymères glucidiques non ramifiés formés de la répétition de disaccharides :

- Un osamine (ose aminé, souvent par un groupement acétyl-amine)
- Un acide uronique

A l'exception de l'acide hyaluronique, les GAG sont reliés dans la matrice, à des protéines par des liaisons covalentes : ceci conduit à la formation de protéoglycanes. Dans certains cas comme les matrices cartilagineuses, ceux-ci peuvent s'associer en aggrégats géants.

Ces molécules sont fortement hydrophiles, et confèrent ainsi aux matrices extracellulaires des propriétés d'hydratation et de résistance aux pressions mécaniques.

Remarque : les MEC (Matrices ExtraCellulaires)

Les MEC, animale comme végétale, sont une association de nombreuses macromolécules, essentiellement reliées par des liaisons non covalentes. Ce sont donc des édifices supramoléculaires, à composition essentiellement glucidique et protéique (en particulier pour la MEC A).

IV. Bilan : les rôles des glucides

Les glucides remplissent des rôles nombreux au sein des cellules. D'un point de vue du fonctionnement des cellules, ils interviennent en particulier dans le métabolisme énergétique et dans quelques rôles de transfert d'information. Ils ont un rôle important dans les structures des matrices extracellulaires, ainsi que dans les informations portées au niveau de la membrane de la cellule.

A. Des rôles énergétiques

Les glucides ont une grande importance énergétique. Ces molécules sont moins énergétiques que les lipides, et nécessitent plus d'eau lors de leur mise en réserve (d'où une pression osmotique engendrée plus importante), mais :

- Les voies du **catabolisme oxydatif**, principal fournisseur d'ATP de la cellule sont basées au départ sur des oses : glucose au début des réactions de la glycolyse, et possibilité d'entrées en cours de glycolyse pour d'autres oses (comme le fructose).
- Les **polymères de réserve** énergétique glucidiques (glycogène, amidon, inuline) présentent une structure compacte, permettant un stockage important tout en limitant la mobilisation concomitante d'eau. Certains de ces polymères sont ramifiés, ce qui permet un stockage et une utilisation des réserves plus rapides, plusieurs enzymes pouvant être à l'action en même temps sur une même macromolécule.
- Les glucides sont aussi un **vecteur** de choix de la matière organique dans les organismes : sous forme de glucose chez les Mammifères, de tréhalose (diholoside formé de deux glucoses en liaison $\alpha 1-1$) chez les insectes, de saccharose dans la sève élaborée des végétaux.

B. Des rôles structuraux

Les glucides remplissent nombre de rôles structuraux au niveau des matrices extracellulaires :

- La **paroi** des végétaux est ainsi essentiellement glucidique, en comportant : de la cellulose, des hémicelluloses, de pectines.
- L'**exosquelette** des arthropodes utilise la chitine comme molécule structurant cette matrice rigide. La chitine se retrouve d'ailleurs aussi au niveau de la paroi de nombre de champignons.
- La paroi des bactéries est composée en grand part de peptidoglycane, molécule glucidique. (cf. figure 31 pour information)
- Enfin, les **matrices extracellulaires animales** possèdent nombre de molécules glucidiques ou dérivées : protéoglycanes, glycosamino-glycanes, etc.

C. Des rôles informationnels

Les glucides jouent des rôles dans certains processus informationnels (au-delà de leur participation à la formation des nucléotides) :

- Des lipides et des protéines membranaires portent des résidus osidiques, du côté extracellulaire de la membrane. Ces résidus de quelques oses forment le glycocalyx, qui présente un rôle important de transmissions d'informations. En particulier, les groupes sanguins ABO correspondent à des résidus glucidiques précis (soit « A », soit « B », soit « O » ; voir figure). Lorsque ces résidus glucidiques (= ensemble de quelques oses associés de manière linéaire ou non) sont portés par une protéine, ils comportent en général un même motif initial (voir figure), complété ensuite par quelques oses supplémentaires.
- Les résidus glucidiques portés par les protéines interviennent aussi dans l'adressage des protéines au sein du Golgi. Ils sont mis en place de manière primaire dans la lumière du réticulum endoplasmique, puis modifiés dans les saccules successifs du dictyosome. Par exemple, l'adressage vers le lysosome correspond à la présence d'un mannose-6-phosphate sur les protéines lysosomiales.
- L'**inositol triphosphate (IP3)** est une molécule de type glucidique (poly-alcool cyclique) libéré dans le cytosol lors de certaines transductions de messages hormonaux.