

BIOCHIMIE STRUCTURALE : LES GLUCIDES

Définition : Terme regroupant tous les **sucres** de la nature, classés selon leur complexité.

Ose : monosaccharide comprenant de 3 à 7 atomes de carbone, structure **CH₂₀(n)**

- **Holosides** : enchainement d'oses reliés par des liaisons osidiques : disaccharides, polysaccharides.
- **Hétérosides** : oses + molécule aglycone (composé non glucidique) : glycolipides, glycoprotéines.

5 rôles :

- **Energétique** : représente *50% des calories corporelles*, stocké sous forme de **glycogène**.
- **Structural** : glycono-conjugaison des oses avec une molécule non osidique
- **Stockage** : glycogène dans le foie (relargage en cas d'hypoglycémie) et dans le muscle (substrat énergétique)
- **Reconnaissance** : déterminants antigéniques et groupes sanguins
- **Structuration** : Acides nucléiques + coenzymes

I) Classification des oses

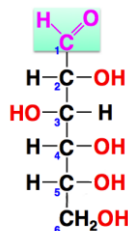
On classe les oses par rapport à leur structure :

- Selon le **nombre d'atomes de carbone** :

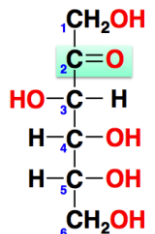
- **Triose** : 3 carbones
- **Tetrose** : 4 carbones
- **Pentose** : 5 carbones
- **Hexose** : 6 carbones
- **Heptose** : 7 carbones

- Selon la **fonction principale** :

- **Aldoses** : fonction aldéhyde sur C1



- **Cétooses** : fonction cétone sur C2



Tous les autres carbones possèdent chacun un groupement hydroxyle.

Un carbone est dit **asymétrique** si 4 résidus différents sont liés sur ce même carbone. Cela confère un *pouvoir rotatoire de la lumière*.

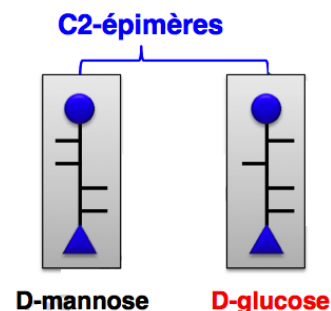
- Pour les **aldoses** :
 - N carbones → **N-2 carbones asymétriques** (C*)
 - Le premier C* apparaît sur l'aldotriose : le glycéraldéhyde
- Pour les **cétoses** :
 - N carbones → **N-3 carbones asymétriques**
 - Le premier C* apparaît sur le céto-tétrose : le dihydroxyacétone (cétotriose) ne possède PAS de carbone asymétrique

Le dernier carbone asymétrique détermine la série : si le groupement –OH est à droite du C* sur une représentation de Fischer l'ose sera de la série D ; si il est à gauche du C* l'ose sera de la série L. **La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D** (≠ les acides aminés).

Définitions : <3

Isomérisation	Cause	Exemple
Isomères	Composés de même formule chimique mais possédant une structure différente	Glucose, fructose, mannose, galactose
Isomères de fonction	Composés de même formule chimique avec des fonctions différentes (aldéhyde/ cétone)	Glucose et fructose
Énantiomères	2 stéréoisomères image l'une de l'autre dans un miroir et non superposables. Les deux membres sont associés soit série D ou série L	D-glucose et L-glucose
Épimères	Composés de même formule chimique mais qui diffèrent par la configuration d'un C asymétrique	Glucose et galactose (épimères en C4)
Anomères	Composés de même formule chimique mais diffèrent par la position dans l'espace du [-OH] du C anomérique	β -D-glucopyranose et α -D-glucopyranose

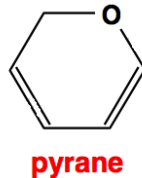
Les épimères ne diffèrent par la disposition dans l'espace d'un et d'un seul C* :



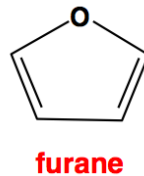
II) Structure cyclique

Dans la nature, seul 1% des oses sont sous forme linéaire. Ils doivent tous répondre à une contrainte : **prendre la forme la plus stable possible**. De ce fait, à partir de 5 carbones ils se cyclisent en deux formes possibles :

- **Pyranose** : cycle à 6 sommets



- **Furanose** : cycle à 5 sommets

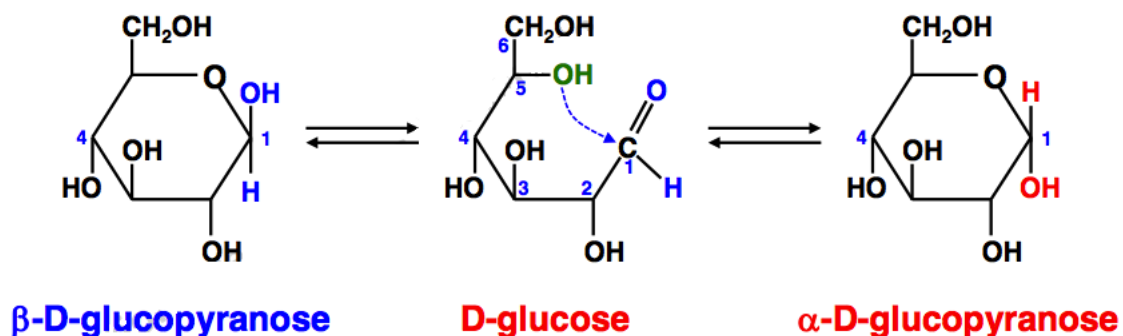


Les différents types de cyclisation :

- C1 interagit avec C5 -> forme **pyrane**, retrouvée **majoritairement** chez les aldoses
- C1 interagit avec C4 -> forme **furane**, **uniquement** pour les aldoses
- C2 interagit avec C5 -> forme **furane**, **uniquement** pour les cétones

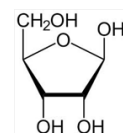
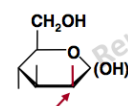
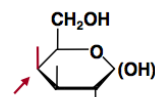
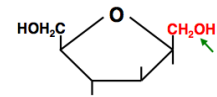
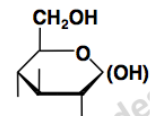
Propriété d'un ose cyclisé : cyclisation du glucose sous forme pyrane

- Conservation des propriétés énantiomères et de la série D ou L
- Changement de nom : sous forme cyclique de type pyrane, le glucose devient le **glucopyranose**
- **Le C1 devient un C***, perte de la fonction aldéhyde pour gagner une fonction hydroxyle qui se positionne en dessous du plan = α ou au-dessus du plan = β : propriétés différentes ; ce sont des **anomères**. Passer d'un anomère α à l'anomère β est le phénomène de **mutarotation** qui nécessite une perte de cyclisation du sucre



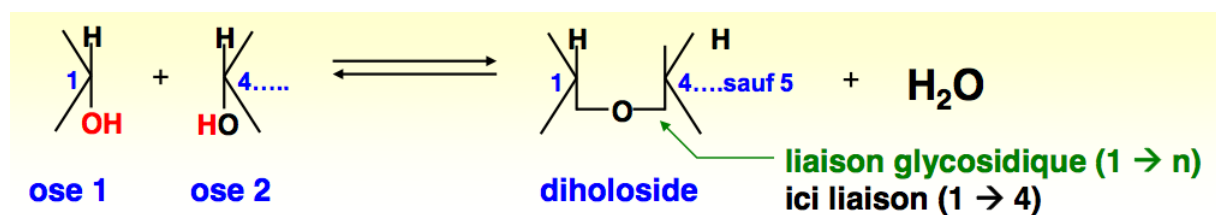
Les principaux monosaccharides

- **Glucose** : c'est un **aldohexose** directement assimilable par l'organisme et sert de **carburant** essentiel (permet la production d'énergie) pour le cerveau, les muscles... C'est l'ose le plus **abondant** dans la nature.
- **Fructose** : c'est un **cétohexose**. C'est l'**isomère** du glucose, ils ont tous les deux la même formule brute (C₆H₁₂O₆) mais différent par l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres. On le retrouve notamment dans les fruits et le miel.
- **Galactose** : c'est un **aldohexose**, **épipère** du glucose en **C4**. Il est présent dans le lait sous forme de **lactose**.
- **Mannose** : c'est un **aldohexose**, **épipère** du glucose en **C2**. On le retrouve dans les glycoprotéines.
- **Ribose** : c'est un **aldopentose** qui entre dans la composition de l'ARN. Sa forme désoxygénée en C2 entre dans la composition de l'ADN.



III) La liaison osidique

Elle est strictement **ordonnée**, et impliquera **toujours** le carbone anomérique du premier ose, ainsi que n'importe quelle fonction hydroxyle de l'autre ose sauf celle qui est impliquée dans la cyclisation du sucre.



Elle permet de réaliser un enchainement d'oses conduisant à des diholosides / polyholosides, à chaque fois en **libérant une molécule d'H₂O**.

Propriétés associées au carbone anomérique :

1) Propriétés réductrices des sucres : **Le pouvoir réducteur des sucres est porté par le carbone anomérique** de l'ose, et ne sera exprimé que sous deux conditions :

- Il ne peut s'exprimer que si le sucre est sous forme linéaire (donc nécessité de dé-cyclisation),

- Le carbone anomérique doit être libre, donc non engagé dans une liaison osidique. Ainsi, un diholoside comportant une liaison osidique entre les deux carbones anomériques sera non réducteur.

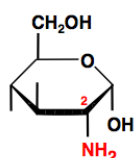
Test à la liqueur de Fehling : Permet de caractériser les sucres réducteurs par leur oxydation avec les ions cuivres -> précipité rouge brique après chauffage.

On notera que si une liaison osidique met en jeu les deux carbones anomériques, alors le sucre perdra son pouvoir réducteur.

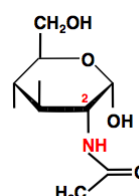
2) Propriétés réactionnelles des sucres : Les oses peuvent réagir avec :

- **Un groupement amine** : Permis par le C1 anomérique des aldoses, C2 des cétooses mais surtout C2 des aldoses (la réactivité n'est donc pas propre au C anomérique). Cela engendre des liaisons de type N-glycosidiques et donc la mise en place de sucres complexes : les hétéroglucides, ou hétérosides.

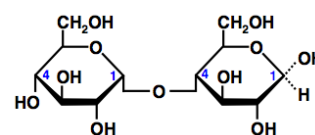
Exemples : glucosamine



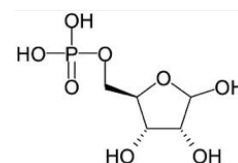
N-acétyl-glucosamine



- **Un groupement hydroxyle** : entre le carbone anomérique d'un ose et le groupement -OH d'un autre ; c'est ce qui permet la liaison O-glycosidique entre deux oses et la mise en place de polymères de monosaccharides (vu précédemment).

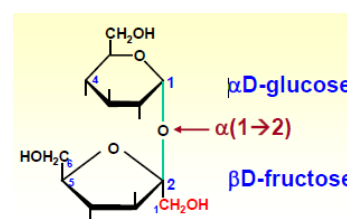


- **Un groupement acide phosphorique** : Permet l'élévation du niveau énergétique du sucre, et donc son activation afin qu'il soit plus réactif. La réaction entre un ribose et un phosphate permet la mise en place de la structure de base de l'ADN.

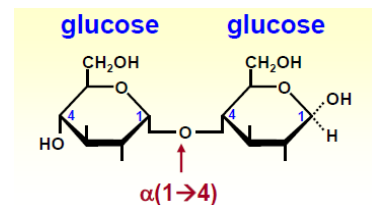


Les disaccharides

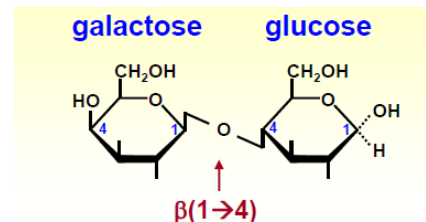
- Le **saccharose** : α D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β D-fructofuranose. C'est un exemple de sucre **non réducteur** car la liaison osidique implique le carbone anomérique C1 du glucose avec le carbone anomérique C2 du fructose. C'est le sucre alimentaire traditionnel.



- Le **maltose** : α D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) β D-glucopyranose. C'est un sucre **réducteur**. Il est peu abondant, et est obtenu par hydrolyse lors de la digestion de l'amidon par les amylases.

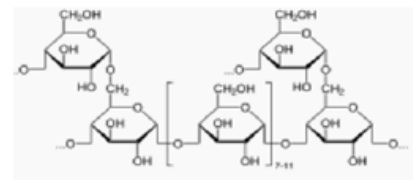


- Le **lactose** : β D-galactopyranosyl (1-4) β D-glucopyranose. C'est un sucre **réducteur**. Il est présent dans le lait de tous les mammifères, hydrolysé en conditions physiologiques en galactose et glucose par la lactase afin de pouvoir passer la barrière intestinale, et donc être absorbé dans l'organisme.

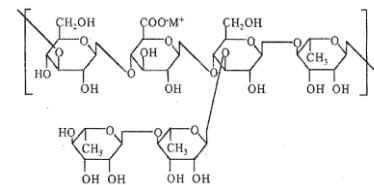


Les **polysaccharides** : La plupart des glucides retrouvés dans la nature existent sous forme de polymères, à **haut poids moléculaire**. On subdivise les polysaccharides en :

- Homopolysaccharides** : Contiennent **un seul monomère**, répété n fois.
Exemple : amidon, glycogène



- Hétéropolysaccharides** : Contiennent deux ou **plusieurs** sortes différentes de monomères.



Ils peuvent être **linéaires** (tous les oses seront associés par le même type de liaison), ou **ramifiés** (on retrouvera au moins deux types de liaisons glycosidiques dans la même molécule). Contrairement à la formation des protéines, l'organisation du polymère est totalement **indépendante du code génétique**, mais régulé par les enzymes.

IV) Les hétérosides

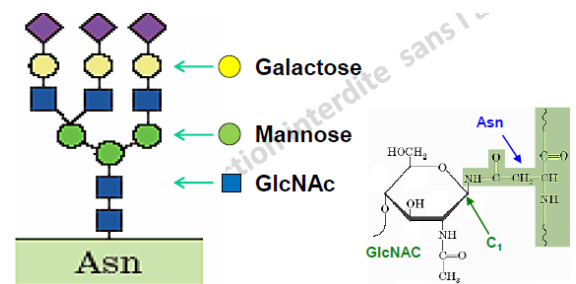
Résulte de la **polymérisation** d'unités monosaccharidiques associées à une entité non glucidique (protéine, lipide).

I) Les glycoprotéines

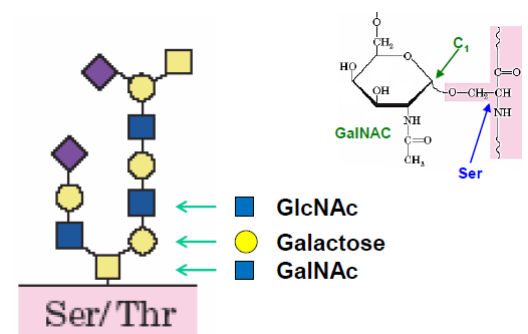
Elles correspondent à une maturation **post-traductionnelle et irréversible** de la protéine. Elles permettent entre autre la mise en place d'une cupule glucidique conférant un environnement **hydrophile** à la protéine, et assurant un rôle de protection notamment contre les enzymes au niveau du jéjunum. L'organisme va donc utiliser cette barrière glycosidique que l'on appelle le **glycocalyx** pour tapisser toutes les cellules intestinales sur le bord apical. La glycosylation se fera toujours dans un environnement non cytosolique (donc du côté extra-cellulaire).

Mise en place : elle est covalente et régulée, et impliquera 3 monosaccharides : mannose, glucose et galactose. La cupule glucidique s'associera uniquement à 3 acides aminés : asparagine (N), sérine (S) et thréonine (T). On étudiera 2 structures :

- **Structure N-glycosylée** : Implique obligatoirement une **asparagine** de la protéine positionnée dans une séquence consensus. Le sucre se fixant à l'asparagine sera une **N-acétyl-glucosamine** par son carbone anomérique (C1), suivi d'une autre **N-acétyl-glucosamine** et d'une première ramification portée **par 3 mannoses**.



- **Structure O-glycosylée** : Implique obligatoirement **une sérine ou une thréonine** positionnée dans une séquence consensus. Elle implique le -OH porté par le C1 d'un **N-acétyl-galactosamine**, avec le -OH porté par l'acide aminé.



II) Les protéoglycanes

Unité de base : protéine liée de façon covalente par son résidu **sérine** avec un **glycosaminoglycane** (GAG)

Exemple de GAG : Acide hyaluronique → séquence disaccharidique répétitive constitué d'un Acide glucuronique + N-acétyl-glucosamine.

