

LES GLUCIDES

Intro

Ehh coucou la miff, petite fiche tranquille sur les glucides en espérant qu'elle servira! Enjoyyy <3 (c'est sensé être un coeur)

Parmi les glucides on retrouve:

- **les oses** (monosaccharides)
- **les holosides avec les disaccharides** (deux unités monosaccharides)
- **les polysaccharides** (> 10 unités monosaccharides)
- **les hétérosides** (glycoprotéines/protéoglycanes et glycolipides).



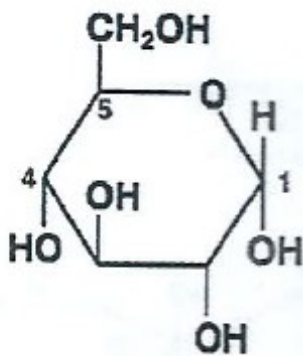
Ils ont **rôle énergétique en apportant 40-50% des calories par l'alimentation** et un **rôle de réserve** (limité) grâce au **glycogène stocké dans le foie et les muscles**. (si il est pas stocké il sera transformé en graisse= lipides).

Ils ont d'autres fonctions :

- Elément de **soutien, de protection et de reconnaissance dans la cellule**.
- Elément de **réserve des animaux (glycogène) et des végétaux (amidon)**
- **Constituants des molécules fondamentales** : **acides nucléiques et coenzymes**.
- **Signaux de reconnaissance**
- **Déterminants antigéniques**
- **Rôle d'adressage des protéines dans les cellule**



I. Les oses/ monosaccharides

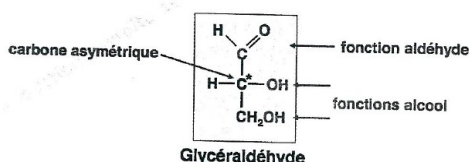


Ce sont des **glucides simples**, très solubles dans l'eau et non **hydrolysables**. Ils ont tous la **même forme, la même formule globale (CH₂O)_n** avec **n=3 à 7 atomes**.

D'un point de vue structural, **les oses possèdent:**

- Un **carbone porteur** soit d'un **aldéhyde** soit d'une **cétone**
- Des **fonctions alcools sur tous les autres atomes de carbone** (polyalcools aliphatiques)

- Dans certains cas, on peut observer un **carbone porteur** d'une **fonction acide, amine, phosphate ou sulfate**.



est gratuit. Toute reproduction est interdite.

Nbre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	triose	aldotriose	cétotriose
4	tétrade	aldotétrade	cétotétrade
5	pentose	aldopentose	cétopentose
6	hexose	aldohexose	cétohexose

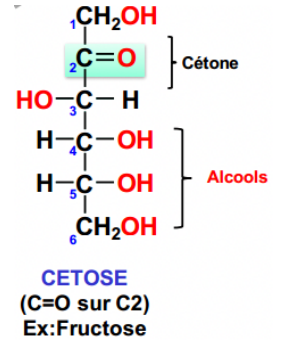
Certains oses ont une fonction réductrice (réduction à la liqueur de Fehling).



EH MAIS WSH Comment on classe ces petits sucres? (c'est toi mon petit sucre *clin d'oeil*)

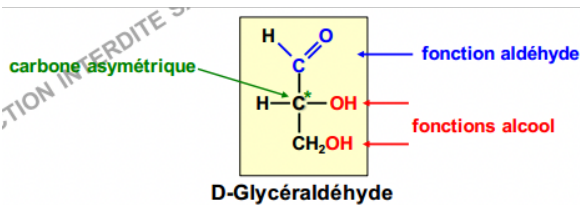
-> compter le nombre de carbonnes (ex: si 3 carbonnes c'est un triose).

-> Regarder la nature du groupement carbonyle: si l'ose possède un aldéhyde en C1 c'est un aldose, si il possède une cétone sur son C2 c'est une cétose.



Dans le **glucose** il y a 6 atomes de carbone comme dans le **fructose**. Le **glucose** est un **aldose** alors que le **fructose** est un **cétose**.

Les **aldoses** en structure linéaire possèdent une fonction **aldéhyde** sur le C1 (imprime pelo), les **autres carbonnes** possèdent une fonction **alcool**. L'aldose le plus simple est le glycéraldéhyde(3C). Les aldoses possèdent au moins un carbone **asymétrique** qui confère à la molécule le **pouvoir rotatoire de la lumière**.



A) Le centre de chiralité (carbone asymétrique) : isométrie de configuration



DEF Chiralité: Tout objet qui ne peut être superposé à son image dans un miroir.

Un atome de carbone chiral (asymétrique): se caractérise par 4 groupements différents qui lui sont associés par liaisons covalentes.

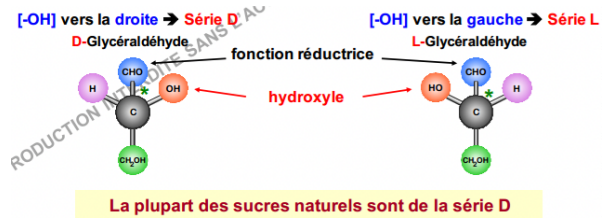
La présence d'un carbone asymétrique donne: 2 énantiomères de série D ou série L (=2 isomères de configuration: images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.)



Pour représenter des structures d'oses en 2 dimensions, on fait appel à la **projection de Fisher** qui permet de différencier les deux séries D et L.

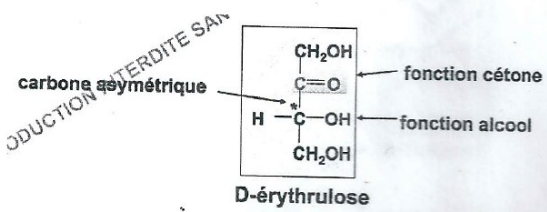
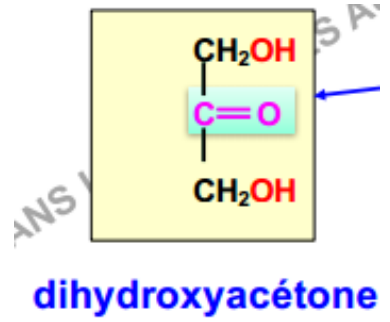
Explications:

On place la molécule d'ose avec **la fonction réductrice en haut**. On classe ensuite les oses **en fonction de la position de l'hydroxyle porté par l'avant dernier carbone** si il est a **droite**, l'ose est de la **série D**, à **gauche** il sera de la **série L**. (Ex: D-glyceraldehyde et L-glyceraldehyde sont enantiomeres).



Contrairement aux AA, la configuration la plus importante est la série D +++
+: la **plupart des sucres naturels sont de la série D**.

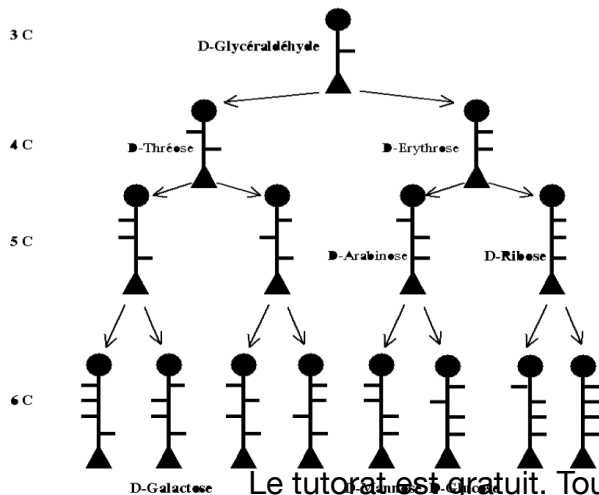
Pour ce qui en est des cétooses: Le **cétose le plus simple est le céto triose** avec **3C (dihydroxyacétone)**, il n'a **pas de carbone asymétrique donc pas de série D ou L**. Les autres propriétés sont identiques à celles des aldoses. Pour parler d'enantiomeres ici il va falloir **monter à une cétoose qui a 4C: céto tétrorse (érythrulose)** (car on a enfin un carbone asymétrique).



DEFINITIONS A CONNAITRE:



<i>énantiomères</i>	stéréo-isomères qui sont l'image l'un de l'autre dans un miroir	D-érythrose/L-érythrose D-glucose/L-glucose
<i>diastéréoisomères</i>	Les stéréoisomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères (les diastéréoisomères ont donc forcément plusieurs carbones asymétriques)	D-érythrose/L-thréose
<i>anomères</i>	formes d'un ose ne différant que par la configuration des substituants sur le carbone asymétrique semi-acétalique	α-D-glucopyranose/ β-D-glucopyranose
<i>épimères</i>	oses ne se différenciant que par la configuration au niveau d'un seul atome de carbone autre que le carbone semi-acétalique	D-glucose/D-galactose D-glucose/D-mannose
<i>mélange racémique</i>	mélange en quantité égale de 2 énantiomères, ce qui a pour conséquence d'annuler l'effet de déviation de la lumière polarisée	mélange équimolaire de D-glucose et de L-glucose
<i>mutarotation</i>	variation du pouvoir rotatoire d'une solution fraîchement préparée d'ose due à la conversion d'anomères	transformation de α-D-glucose en β-D-glucose



A APPRENDRE LA FILLIATION CHIMIQUE DES D-ALDOSES AUSSI +++

++:

(Chaque flèche correspond à l'ajout d'un carbone asymétrique.) C'est **grâce au nombre de carbones et à la composition des oses qu'on peut établir leur filiation chimique**

- > Le D-glucose et L-glucose sont énantiomères
- > D-glucose et D-mannose sont épimères en C₂
- > D-érythrose et D-thréose sont épimères en C₂
- > D-galactose et D-glucose sont épimères en C₄
- > D-glucose et D-fructose sont isomères

Ex: Le glucose (= aldohexose -> 6 carbones)

nbr de carbones asymétriques: $6-2=4$

Nbr de stereoisomeres: $2^4=16$ (donc 8 de la série L et 8 de la série D).

A nombre égal de carbones, il y a deux fois plus de stéréoisomères chez les aldoses que chez les cétooses.

CALCULS:

- Pour calculer le nombre de Carbone asymétriques:

Aldose -> (nbr de C -2)

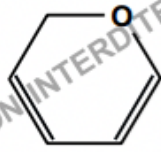
Cetose -> (nbr de C -3)

- Pour calculer le nombre de stereoisomeres:

$2^{\text{nombre de C}^*}$

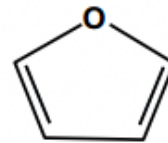
La structure cyclique des monosaccharides:

C₁ et l'hydroxyle du C₅ → pyranose
(cycle ayant 5 C et un O)



pyrane

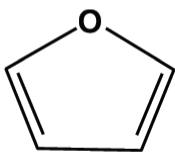
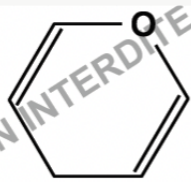
C₁ et l'hydroxyle du C₄ → furanose
(cycle ayant 4 C et un O)



furane

Moins de 1% des monosaccharides avec plus de 5 carbones existent en structure linéaire (donc en gros la très grosse majorité est sous forme cyclique(à savoir)).
En solution aqueuse, **l'essentiel des monosaccharides est principalement sous formes cycliques.** La cyclisation d'un ose donne un **hémiacétal**. Cette réaction résulte de la **forte réactivité du groupement carbonyle**

Cyclisation des Aldoses:

Interactions et liaisons entre les carbones:	Cycle formé	Structure:
C1 et C4	Furanose	 furanose
C1 et C5	Pyranose	 pyranose

Le cycle pyranose est la forme la plus stable et majoritaire de la molécule++++.

Si on a une liaison entre C1 et l'hydroxyle du C4 c'est un furanose.

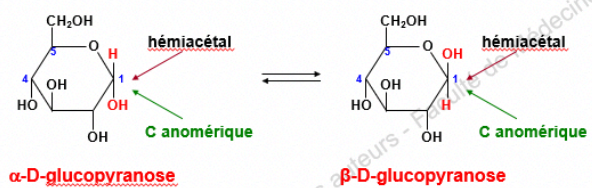
Si on a une liaison entre le C1 et l'hydroxyle du C5 c'est un pyranose.

La cyclisation de l'aldose permet la création d'un nouveau carbone asymétrique en C1 (il est appelé **carbone anomérique**) ce qui génère 2 anomères α et β . (cas particulier d'epimères).

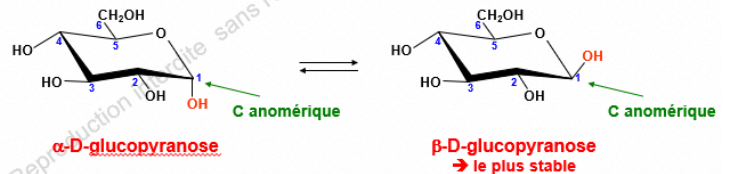


Les anomères: Lorsque le groupement -OH porté par C1 est dirigé vers le bas (comme celui de C4), on obtient de l'**alpha-D-glucopyranose**. Si le groupement-OH porté par C1 est dirigé vers le haut (à l'opposé de celui de C4), on obtient du **bêta-D-glucopyranose**. Les anomères ici ne vont se différencier que par la configuration du carbone anomérique. (pas pareil que les enantiomères où on fait la diff entre la forme D et L via la position de l'avant dernier OH) (La présentation en forme de chaise est préférable pour savoir quelle est la structure la plus stable)

D-Glucopyranose en utilisant la représentation Haworth



D-Glucopyranose en utilisant la représentation chaise

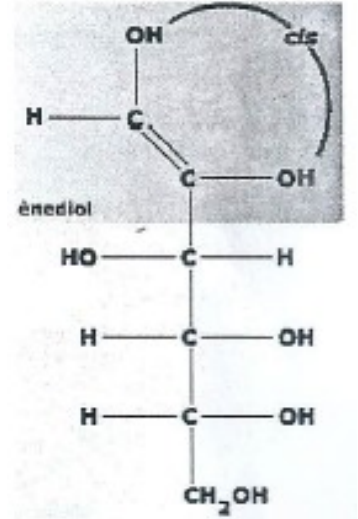


L'interconversion entre α et β passe par la forme linéaire de l'ose obligatoirement: c'est la **mutarotation** (Ça veut dire que pour passer de la forme α à β il faut repasser par la forme linéaire). La **cyclisation est donc une réaction réversible**.

A PH=7 \rightarrow 99% du glucose est cyclique avec 1/3 en α et 2/3 en β .

la forme bêta est majoritaire car elle est plus stable++++.

RECAP: La cyclisation d'un aldose ou d'un cétose forme un hémiacétal. les formes les plus stables sont les énantiomères D, les anomères bêta et les cycles pyranes. Ces structures sont thermodynamiquement plus favorables et majoritaires. **DONC** La molécule de glucose la plus stable est donc le **bêta-D-glucopyranose**.



Cyclisation des Cétoles

Interaction et liaison entre les carbonnes :	Cycle formé	Structure
C2 et C5	Furanose	 furane
C2 et C6	Pyranose	 pyrane

C'est la même chose pour les **cétoles** à la différence que la conformation **pyrane** est l'union entre le **C2** et l'**hydroxyle du C6** et la conformation **furane** résulte de la liaison entre **C2** et l'**hydroxyle du C5**.

Ici donc La forme la plus stable est le bêta-D-fructopyranose +++



Propriétés associées au carbone anomérique:

La présence d'une **fonction aldéhyde libre** chez les aldoses les rend **réducteurs**.

La **fonction réductrice** est exprimée seulement si le **C anomérique** n'est pas impliqué dans une liaison et que l'**ose** est sous forme **linéaire**

Les **cétoles** ne sont pas naturellement réducteurs : ils doivent **subir une énolesation**.

Cette **réaction** crée un **équilibre** entre la **cétone** et l'**OH porté par C1**, permettant l'**oxydation** de celui-ci en **fonction carboxylique**, qui est elle **réductrice**.

Le glucose est réducteur et le fructose l'est indirectement par transformation. (donc OUI le fructose est réducteur mais jamais directement comme le glucose).



Différentes réactions peuvent intervenir sur le D-glucose :

Oxydation en C1 -> **GluconolactONE** (memo: en C1 comme ONE en anglais)

Oxydation en C6 -> **Glucuronate** (memo: on pense à une tresses avec 6 boucles donc c'est une NATE) (je précise que ces memo viennent de votre ancien tuteur de bioch, il faut rendre à César ce qui est à César)

Réduction en C1 -> **Sorbitol** (memo: réduction comme un sorbet qui fond)

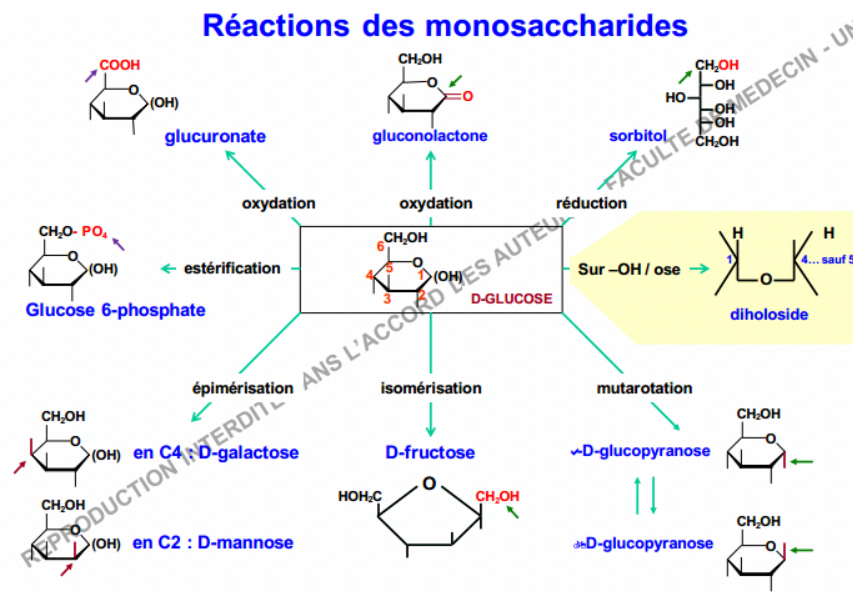
Phosphorylation (sorte d'estérification) en C1 ou C6 -> **G1P** ou **G6P**

Mutarotation en milieu liquide : passage de l'**alpha-D-glucopyranose** -> **bêta-D-glucopyranose**

Isomérisation -> **D-fructose**

Épimérisation en C2 -> **D-mannose**

Épimérisation en C4 -> **D-galactose**



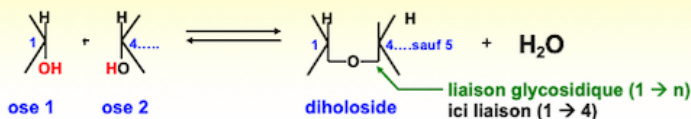
II. Holosides

I. Liaison osidique (= glycosidique) :



DEF: La liaison osidique ou glycosidique: résultat de la condensation d'une fonction **hémiacétal** d'un ose à une fonction **hydroxyle** d'un autre ose en libérant une **molécule d'eau**: formation d'un **Di(deux)holoside**.

ATTENTION: Il faut qu'**au moins** un des deux hydroxyles appartienne au **carbone anomérique ++** (ici l'ose 1 à sa fonction hémiacétale (OH sur le C1 très réactif) qui s'unit à la fonction hydroxyle de l'ose 2 (sur son C4).



Selon la **liaison**, la **fonction réductrice** peut être **libre** ou **engagée** dans la **liaison osidique** : le **diholoside** formé ne sera ainsi **pas forcément réducteur**.

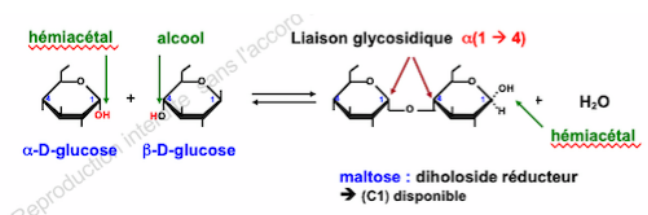
• **Diholoside non réducteur (ex tréhalose, le saccharose):**

les **deux oses** engagent les **fonctions hémiacétal** de leurs **carbones anomériques** dans la **liaison** -> **liaison glycosidique** de type **(1à1)**. Ce qui fait qu'ils ne **peuvent plus repasser sous forme linéaire** et **restent dans la position cyclisée** alpha ou beta **perdant alors leur pouvoir réducteur**. (Je remets l'explication de l'année dernière pq elle est top): *Ici c'est condensation de deux α -D-glucose reliés par une liaison $\alpha(1\rightarrow1)$ c'est-à-dire qu'elle engage le OH du C1 des deux oses, donc leur deux fonctions hémiacétales. Le Tréhalose n'est plus réducteur car il n'y a plus de carbone anomérique en position C1 qui soit disponible.*



• **Diholoside Réducteur (ex du maltose):**

C'est la **condensation d'une fonction hémiacétal** d'un ose avec la **fonction alcool** d'un autre ose **réducteur** (OH placé sur un autre carbone que le carbone anomérique). On a donc **PAS de liaison osidique de type (1à1)** et ils peuvent ainsi **repasser sous la forme linéaire**. (Je remet l'explication de l'année dernière pq pareil je la trouve très complète) :

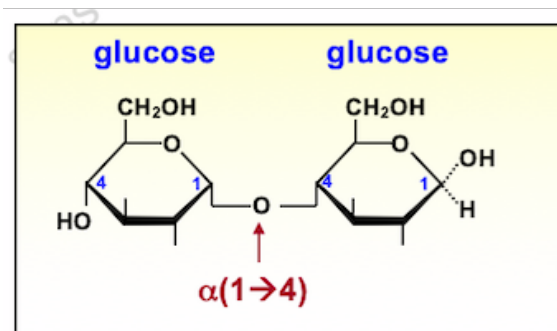


Ici le maltose résulte de la condensation de deux D-glucoses. Le OH présent en C1 sur le α -D-glucose va se lier au OH du β -D-glucose en C4 (qui est ici une fonction alcool et non hémiacétale). Cela donne une liaison $\alpha(1\rightarrow4)$. Il peut donc repasser sous forme linéaire puisque le carbone anomérique C1 du β -D-glucose est toujours disponible. Il est donc important de comprendre qu'on peut avoir des disaccharides réducteurs lorsque leur carbone anomérique C1 n'est pas engagé dans une liaison.

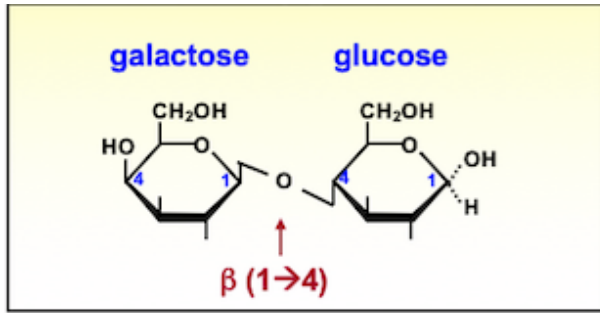
Les diholosides réducteurs

Les **disaccharides réducteurs** ci dessous sont à **connaitre +++** et ils **proviennent tous** de la **condensation de 2 molécules de D-glucose**.

- **Maltose: α D glucopyranosyl (1->4) β D-glucopyranose A**

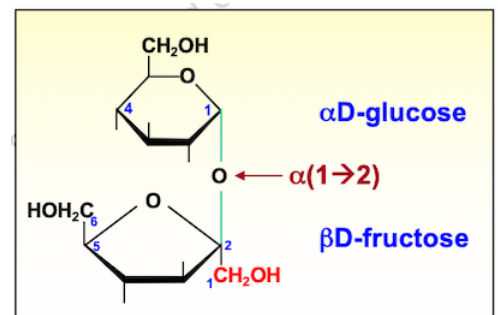


Lactose: B-D-galactopyranosyl (1→4) B-D-glucopyranose:



Disaccharides non réducteurs

saccharose (ou sucrose) : α -D-glucopyranosyl (1→2) B-D fructofuranoside:



Polyholosides ou Polysaccharides Définition : polymère constitué de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons osidiques.

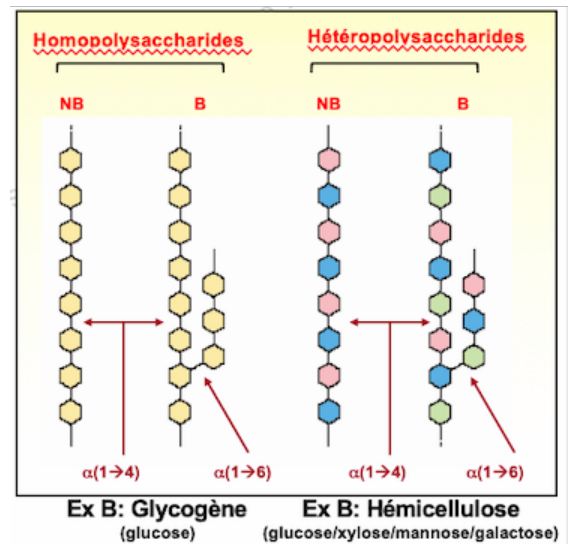


On différencie 2 types de polysaccharides selon leur composition :

- Les **homopolysaccharides**: Toujours le même monomère= monosaccharide qui se répète. Ex le **glycogène** : est constitué uniquement de molécules de glucose. C'est la forme de stockage glucose dans notre corps.
- Les **hétéropolysaccharides** constitué quant à eux de **différents** monomères

On retrouve 2 types de structures:

- **Non branchée** : le sucre reste **linéaire** avec le meme type de liaisons glycosurique .
- **Branchée** : leurs monomères sont associés par **deux types de liaisons** glycosidiques. Ex : le **glycogène** ou **l'hémicellulose**



Rq:

- le terme **glycane (=polysaccharides à chaîne courte)**
- Certains **homopolysaccharides** constituent des formes de **stockage de monosaccharides à des fins énergétiques** (comme l'amidon chez les plantes ou le glycogène).

Les polysaccharides diffèrent les uns des autres par :

- **Leur composition** : nature des unités monosaccharides récurrentes
- **La longueur de leurs chaînes**
- **Leur type de liaisons** reliant les unités
- **Leur degrés de ramification**

Contrairement aux AA et aux acides nucléiques, **la masse moléculaire** (nombre de monomères) des **polysaccharides** n'est pas définie par le code génétique, **leur programme de synthèse est déterminé par les enzymes et leurs régulations.**

LES HETEROSIDES

Dans les heterosides (=molécules qui ont une partie glucidique et une partie non glucidique(=aglycone)) on retrouve: les **glycolipides** + Les **glycoprotéines** + Les **protéoglycanes**.

A) Les glycoprotéines

DEF à savoir par coeur: C'est une **hétéroprotéines** résultant de la **fixation covalente d'une partie glucidique sur une protéine**. Ce sont des protéines ayant des cupules glucidiques (**glycane**) associées de façon **covalente** à un **AA** dans la séquence consensus, **la partie protéique est prédominante en taille++**

Mais du coup c'est quoi un glycane? C'est une **chaîne glucidique courte (d'environ 20 oses) ramifiée et structurellement diversifiée**

Les glycoprotéines ont une structure avec une fraction glucidique de 5% pouvant être:	Roles des glycoprotéines:
des monosaccharides: D-mannose et D-galactose	Interaction cellule/cellule (contact/ transfert d'infos)
des osamines: Glucosamine et galactosamine	Repliement des protéines (pour la structure tridimensionnelle)
acide N-acetylneuraminique (NANA) souvent en position terminale et responsable du caractère acide des glycoprotéines.	Protection des protéines contre les protéases grâce a leur partie glucidique
	Implication dans la spécificité des groupes sanguins (nature de la fraction glucidique des glycoprotéines appartenant à la membrane des globules rouges)



Il existe deux types de liaisons covalentes à la protéine:

Liaisons N-glycosidique:	liaisons O-glycosidique:
<p>N-glycosidique → entre la fonction amide de la chaîne latérale d'une Asn et la fonction réductrice du 1^{er} ose</p> <p>The diagram shows the chemical structure of N-acetylgalactosamine (NAC-Glc) with its C1 carbon (green) and the amide group of an Asparagine (Asn) residue. A green arrow points from the C1 carbon to the nitrogen of the Asn amide group, indicating the site of bond formation. To the right, a branched glycan structure is shown attached to an Asn residue.</p>	<p>O-glycosidique → entre le -OH d'une ser/thr fonction et la fonction réductrice du 1^{er} ose</p> <p>The diagram shows the chemical structure of NAC-Glc with its C1 carbon (green) and the hydroxyl group of a Serine (Ser) or Threonine (Thr) residue. A green arrow points from the C1 carbon to the oxygen of the Ser/Thr hydroxyl group, indicating the site of bond formation. To the right, a linear glycan structure is shown attached to a Ser/Thr residue.</p> <p> ◆ NANA (N-acetylneuraminic acid) membre famille acide sialique ● Galactose ● Mannose ■ Nac-Glc ■ Nac-Gal Nac-Gal : N-acétylgalactosamine </p>
<p>Une liaison N-glycosidique -> entre la fonction amide de la chaîne latérale d'une asparagine de la séquence consensus.</p>	<p>Une liaison O-glycosidique -> entre le OH- d'une sérine ou d'une thrénine de la séquence consensus.</p>

B) Les proteoglycans

DEF: Macromolécules de la surface cellulaire ou de la matrice extracellulaire formées par la liaison entre une protéine et un glycosaminoglycane.

- Les cellules des mammifères peuvent produire **40 types de protéoglycans**.
- L'**unité de base des protéoglycans** se compose d'un **noyau protéique** lié de façon **covalente** à une **protéine qui prédomine en taille** (jusqu'à 95% de la structure totale du protéoglycane).

DEF proteoglycans	Macromolécules de la surface cellulaire ou de la matrice extracellulaire formées par la liaison entre une protéine et un glycosaminoglycane.
glycosaminoglycans:	longues chaînes osidiques linéaires (pas de ramifications) formées de répétitions de disaccharide (sucre acide-hexosamine) regroupant des milliers de sucres
Disaccharide:	Sucre acide (souvent acide D-glucuronique) lié à hexosamine (D-glucosamine ou D-galactosamine)

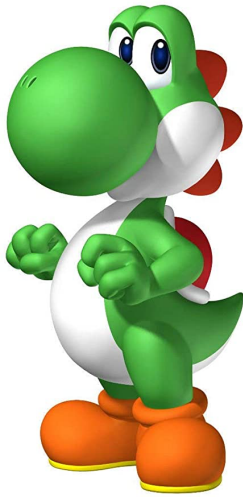


Tableau RECAP+++:

GLYCOPROTEINE	PROTEOGLYCANES
Partie protéique prédominante	Partie glucidique prédominante
Chaîne glucidique courte ramifiée : → Mannose/Galactose → Glucosamine/Galactosamine → NANA	Chaîne glucidique longue et non ramifiée : → Répétitions de disaccharides
Absence d'acide hyaluronique++	Présence d'acide hyaluronique
Liaison N-glycosidique avec l' asparagine	Liaison O-glycosidique avec la serine
Liaison O-glycosidique avec la serine ou la théronine	

FINNNNN

Je fais juste une petite demi à mes co'tuts <3

DEDICASS AU 974

Courage a tous, vrmt ne lâchez pas, jamais. Croyez en vous.

