

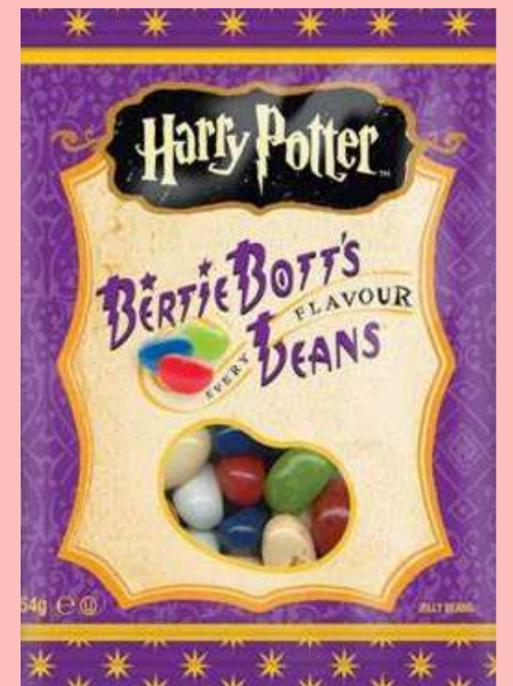
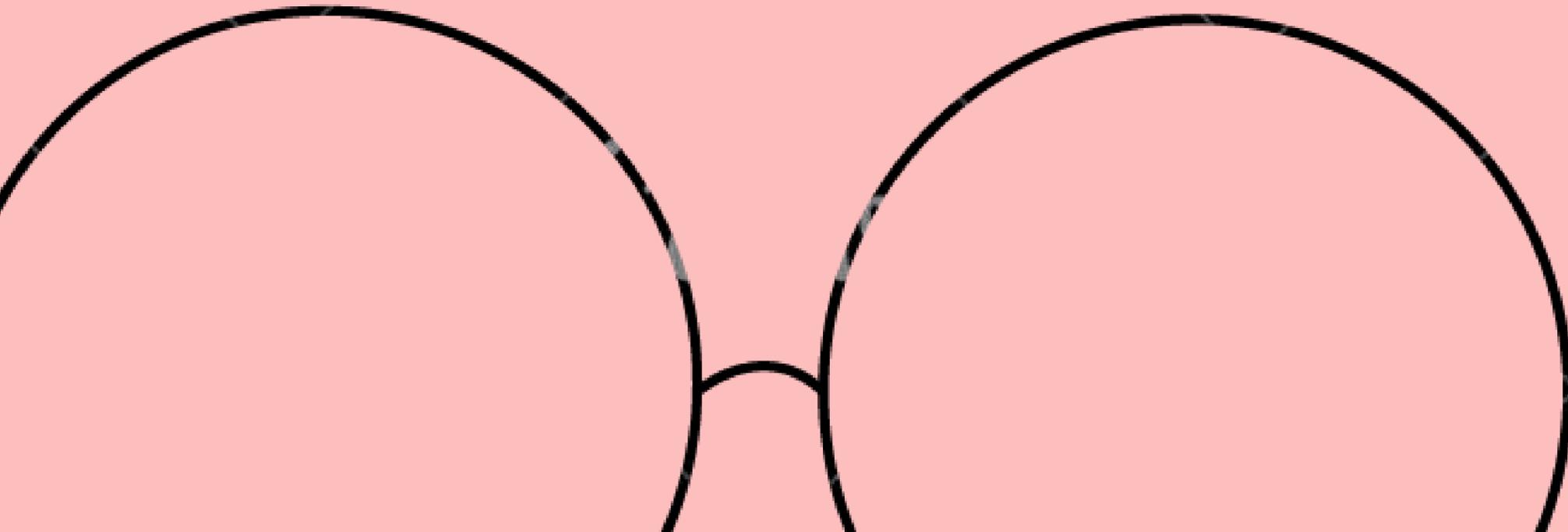
Tut' rentrée : Harrypo'tut - Biochimie



# Les glucides



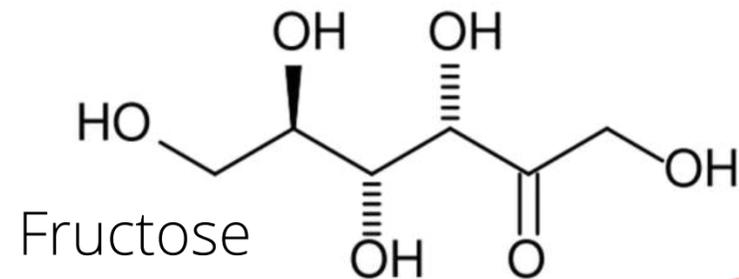
Par gLoucose, TransaMinhnase et Bry's Anatomy



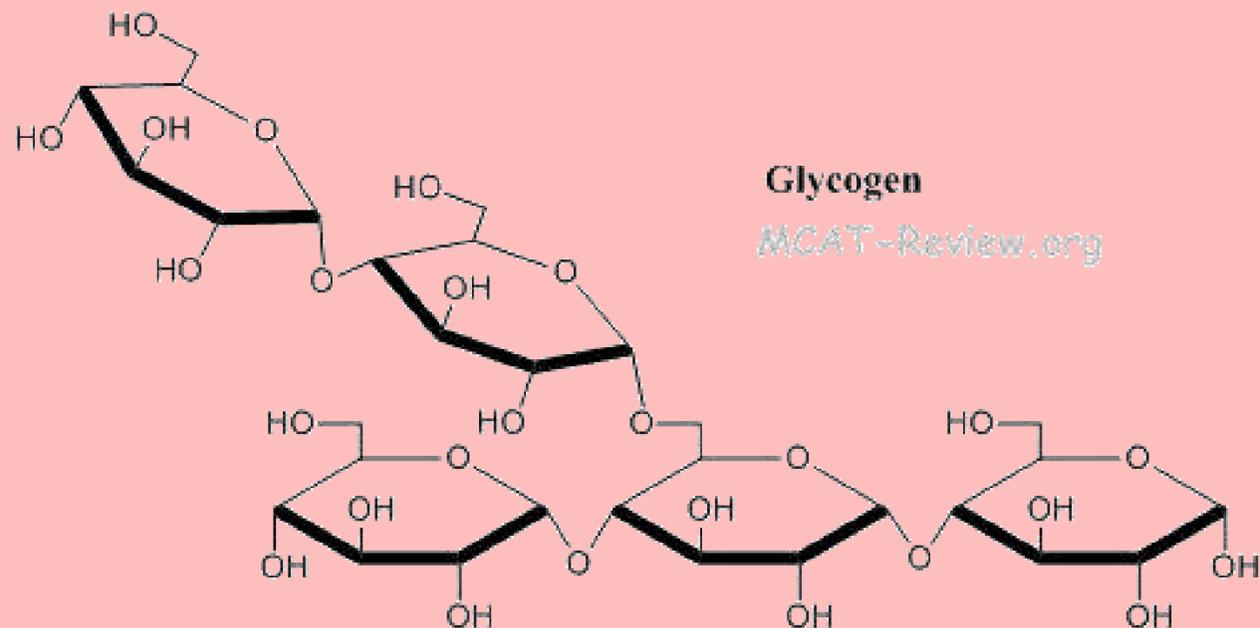
# Différentes structures

Structures simples : les monosaccharides

Ex : glucose, fructose, galactose



Ose = sucre +++



Structures complexes :

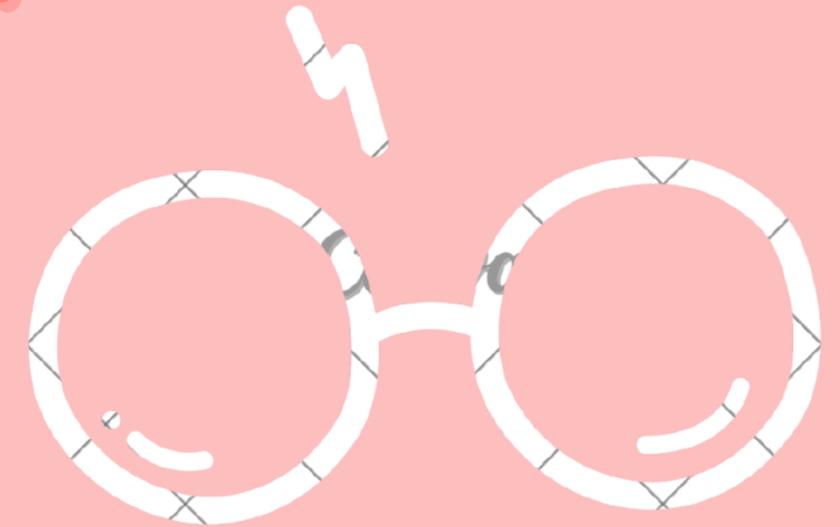
- Holosides : disaccharides ( 2 unités monosaccharides) et polysaccharides ( +10 unités monosaccharides)
- Héterosides : glycoprotéines, protéoglycanes, glycolipides

# Différents rôles

## Rôle énergétique

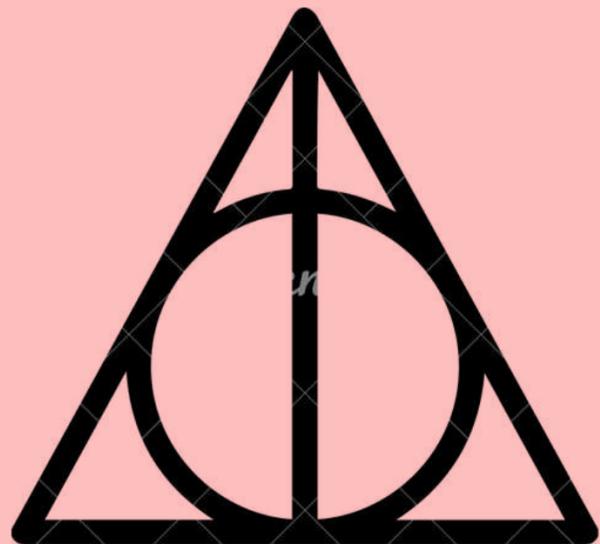
40-50% des calories par l'alimentation

- Plantes : amidon
- Animaux : glycogène (stockage très limité)
  - Ce que ne peut pas stocké → lipides → graisse



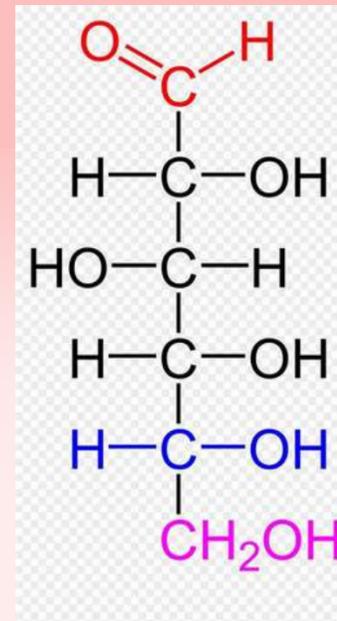
## Rôles dans la cellule

- Structure, soutien, protection des cellules et tissus
- Adressage des protéines
- Reconnaissance/adhésion entre les cellules
- Constituants de molécules fondamentales (acides nucléiques (pour l'ADN, l'ARN) et coenzymes)
- Déterminants antigéniques



# I - Les oses/monosaccharides

## SUCRES SIMPLES



D'un point de vue structural :

- **3 à 7** atomes de carbone
- Formule globale **(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>**
- Sur un Carbone : fonction **aldéhyde** ou **cétone**
- Sur **tous** les autres C : fonction **alcool** (OH)
- Très soluble dans l'eau (grâce aux alcools)
- **Non hydrolysables** (= décomposé dans l'eau)

» Fonction **aldéhyde** : C=O en début ou fin de chaîne

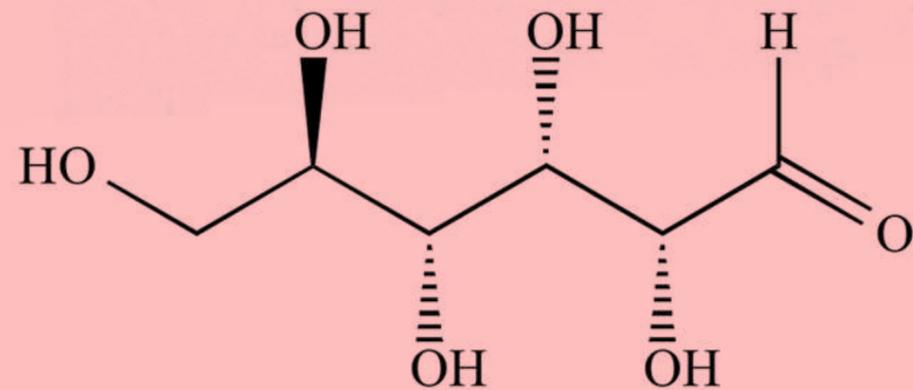
» Fonction **cétone** : C=O sur un autre C que C1

**Exemples** : ribose, fructose, glucose...

# Classement des oses

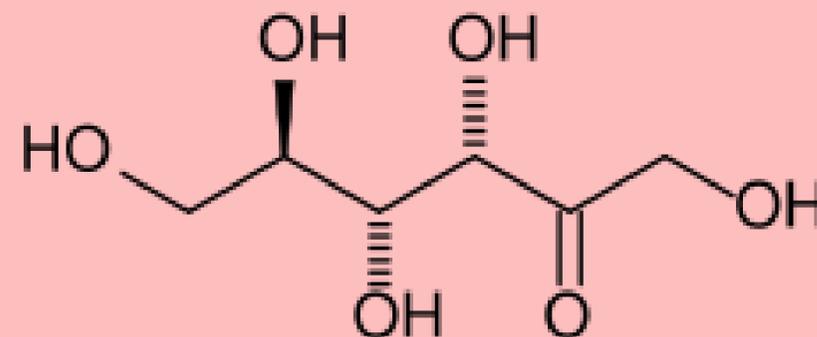
## 2 critères :

- Nombre d'atomes de C la
- Nature du groupement carbonyle :
  - Si l'ose possède un groupement aldéhyde  $\rightsquigarrow$  **ALDOSE**
  - Si l'ose possède un groupement cétone  $\rightsquigarrow$  **CETOSE**



**Glucose** : 6 C avec une aldéhyde sur C1 : aldose

**Fructose** : 6 C avec une cétone sur C2 : cétose



# EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONE :

Nombre de C	Aldose	Cétose
3	Aldotriose	Cétoatriose
4	Aldotétrade	Cétoquadrate
5	Aldopentose	Cétopentose
6	Aldohexose	Cétohexose

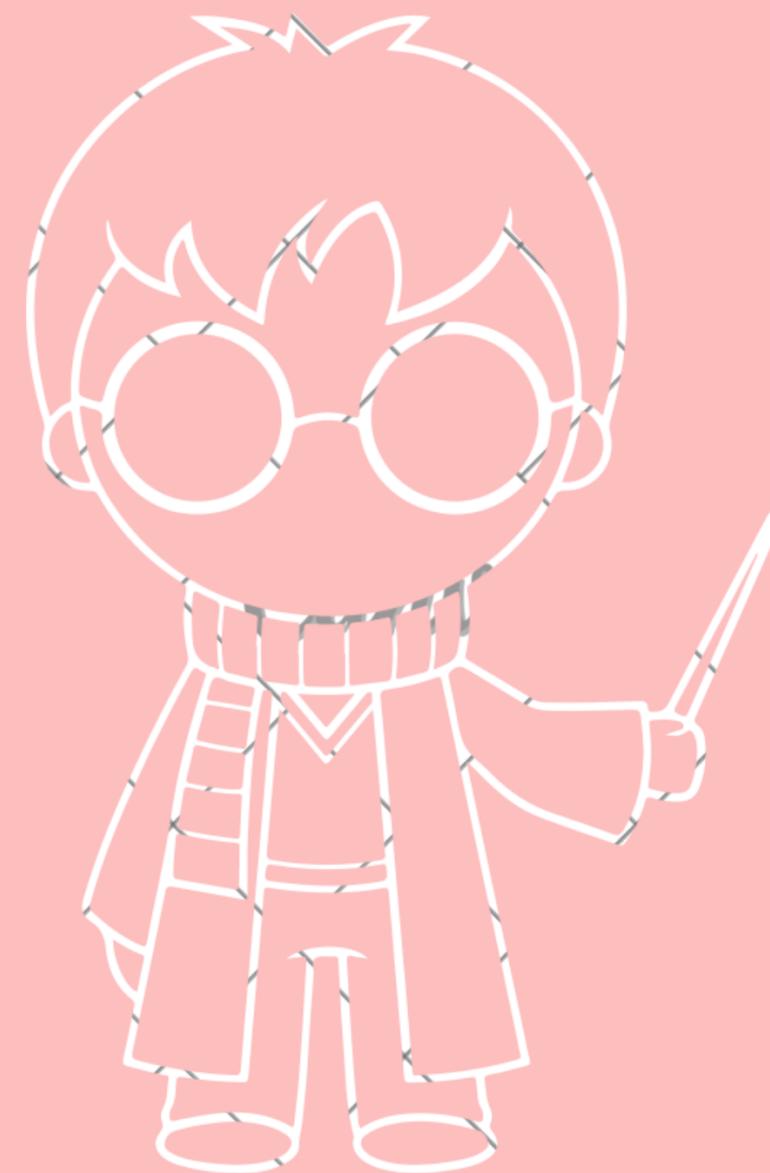


# Définitions



Désolée pour cette liste barbare, mais ce n'est pas du par cœur, c'est juste pour vous aider à comprendre

- **Isomères** : même formule chimique mais structure différente
- **Stéréo-isomère** : chimiquement semblable mais dont la configuration dans l'espace est différente
- **Isomère de fonction** : Même formule chimique, fonctions différentes (ex : aldéhyde/cétone  $C=O$ )
- **Enantiomères** : 2 stéréoisomères images l'un de l'autre dans le miroir non superposable, chacun appelé série Dextrogyre (D) ou Levogyre (L), comme deux mains par exemple
- **Epimères** : Même formule chimique, diffère par la configuration d'un carbone asymétrique (ex : glucose et galactose en C4)

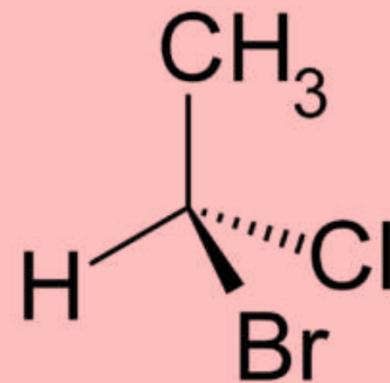


# Structure des oses

## CARBONE ASYMETRIQUE

- Carbone lié à **4 groupements différents**
- Reliés par des **liaison covalentes** (fortes)
- Donne 2 énantiomères séries **Dextrogyre (D)** et **Levogyre (L)**

⇒ Si le OH est à **droite**, série **D** (D comme Droit)  
⇒ Si le OH est à **gauche**, série **L** (L comme Left)

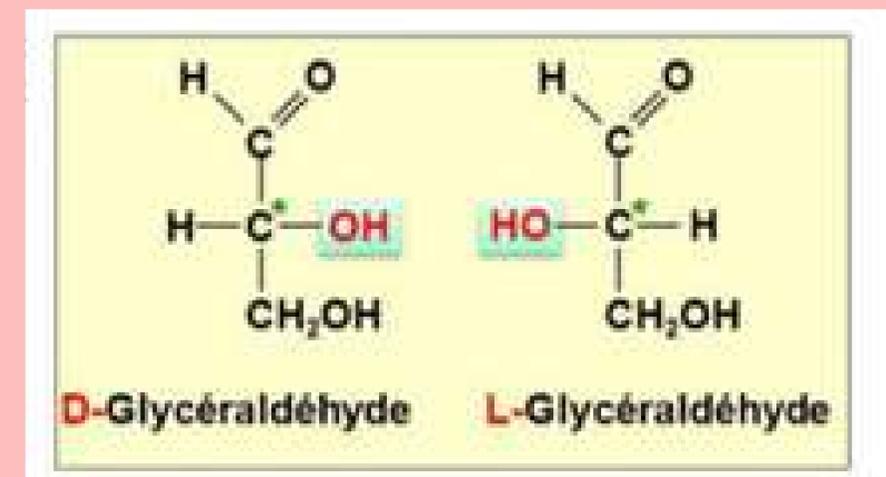
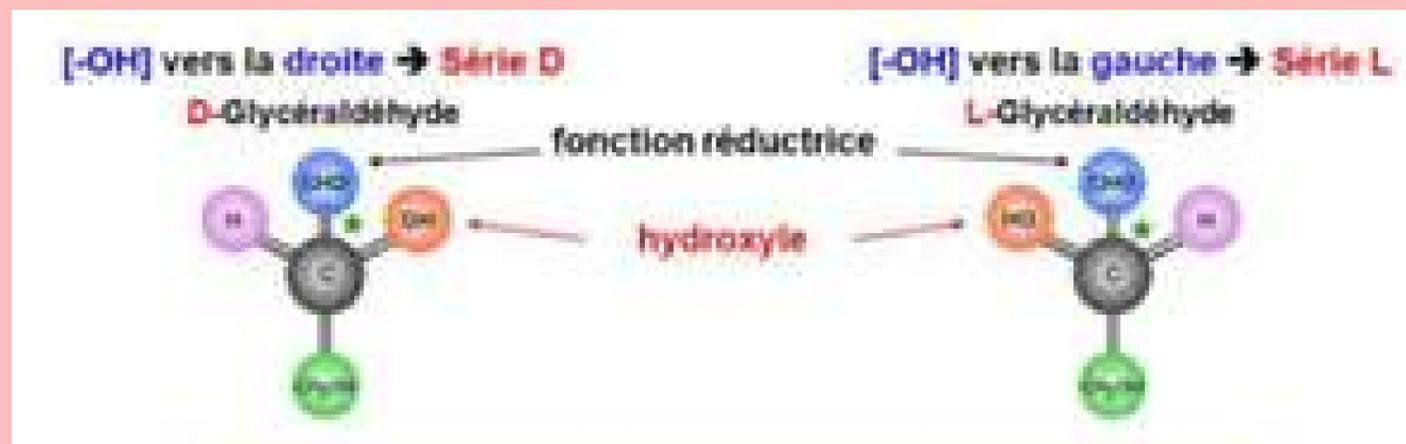


On utilise la projection de Fisher de **Fisher** :

- On place la fonction réductrice **vers le haut**
- Chaîne carbonée avec les **OH à droite et à gauche**
- On classe en fonction de la position de **l'hydroxyle** (OH) porté par **l'avant dernier carbone**

La plupart des sucres naturels sont de **série D** ++

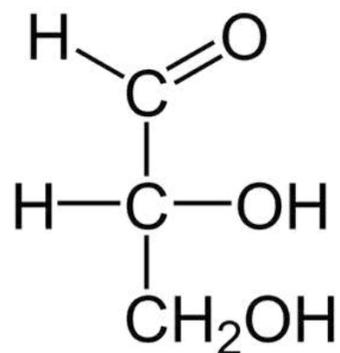
*Mémo* : le sucre c'est **Délicieux**





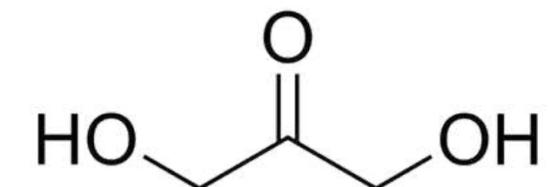
## Aldoses :

- Possèdent au moins un C **asymétrique**, confère un pouvoir rotatoire de la lumière
- Aldose le plus **petit** : **D-glycéraldéhyde** (3C)
- Possède une fonction **aldéhyde en C1** (fonction réductrice), carbonyle en fin de chaîne



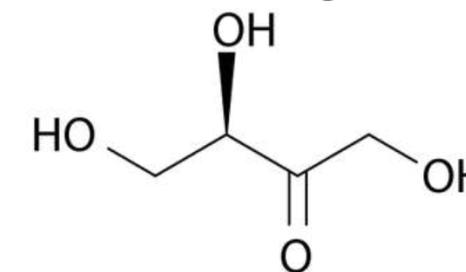
## Cétoses :

- Le + simple : **dihydroxyacétone** (3C)



⚠ il ne possède pas de carbone asymétrique  
= pas de série D ou L +++

- Le premier cétose à avoir deux énantiomères est **l'érythrulose** (4C)



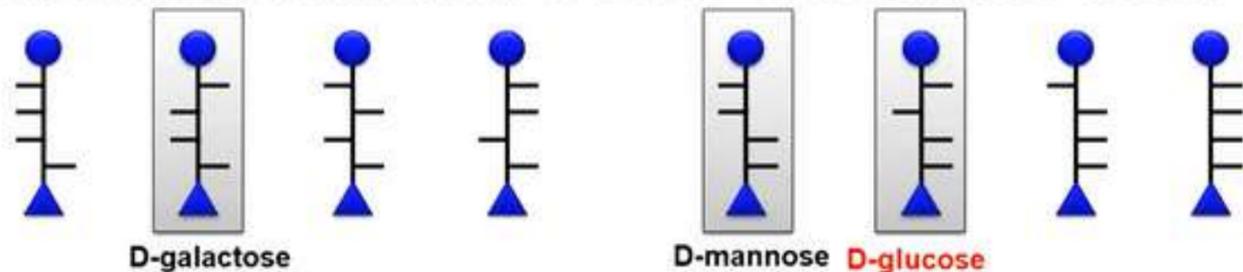
# Calcul du nombre de stéréoisomères

## Aldohexoses / Cétohexoses

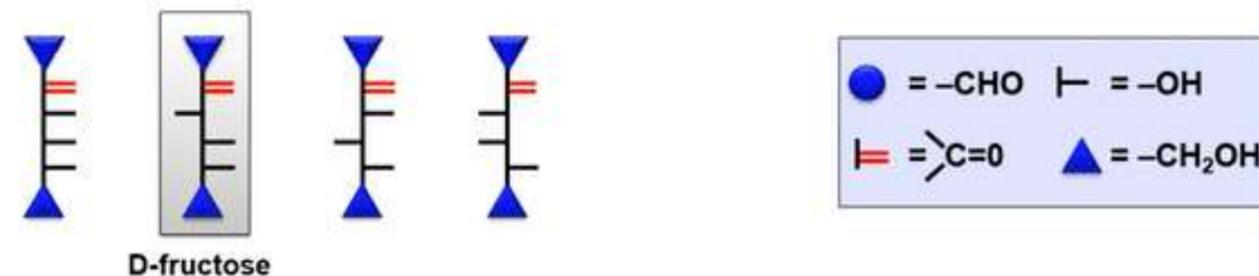
Nombre de stéréoisomères :  $2^n$ , n = nombre de C asymétrique

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si aldose } n = \text{nombre de C moins } 2 \\ \text{Si cétose } n = \text{nombre de C moins } 3 \end{array} \right.$

Dans la série des Aldohexoses on a 4 C\* donc  $2^4 = 16$  stéréoisomères  $\rightarrow$  8 D et 8 L



Dans la série des Cétohexoses on a 3 C\* donc  $2^3 = 8$  stéréoisomères  $\rightarrow$  4 D et 4 L



**Monosaccharides** les + importants : **hexoses**  
(aldohexoses et ceto hexoses)

On peut calculer le nombre de stéréoisomères avec la formule :  $2^n$

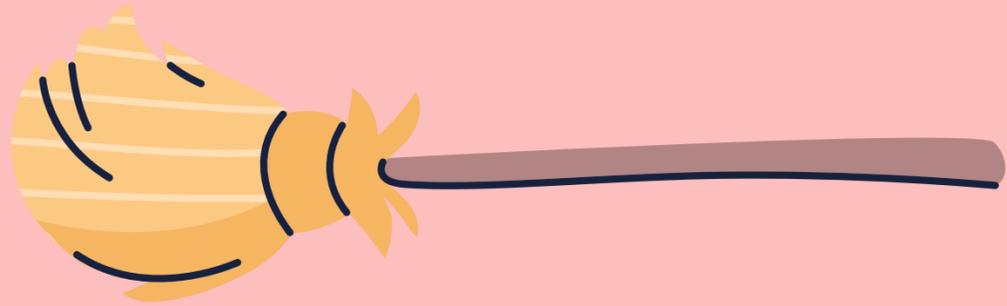
- n = nombre de carbone asymétrique
- Pour les **aldoses** : n = nombre de **C\*-2**
- Pour les **cétose** : n = nombre de **C\*-3**

### Exemple :

$\rightarrow$  Pour les **aldohexoses** (6C) : 4 C\* donc  $2^4 = 16$  stéréoisomères (8D et 8L)

$\rightarrow$  Pour les **cétohexoses** (6C) : 3C\* donc  $2^3 = 8$  stéréoisomères (4D et 4L)

# Exemples d'isomères

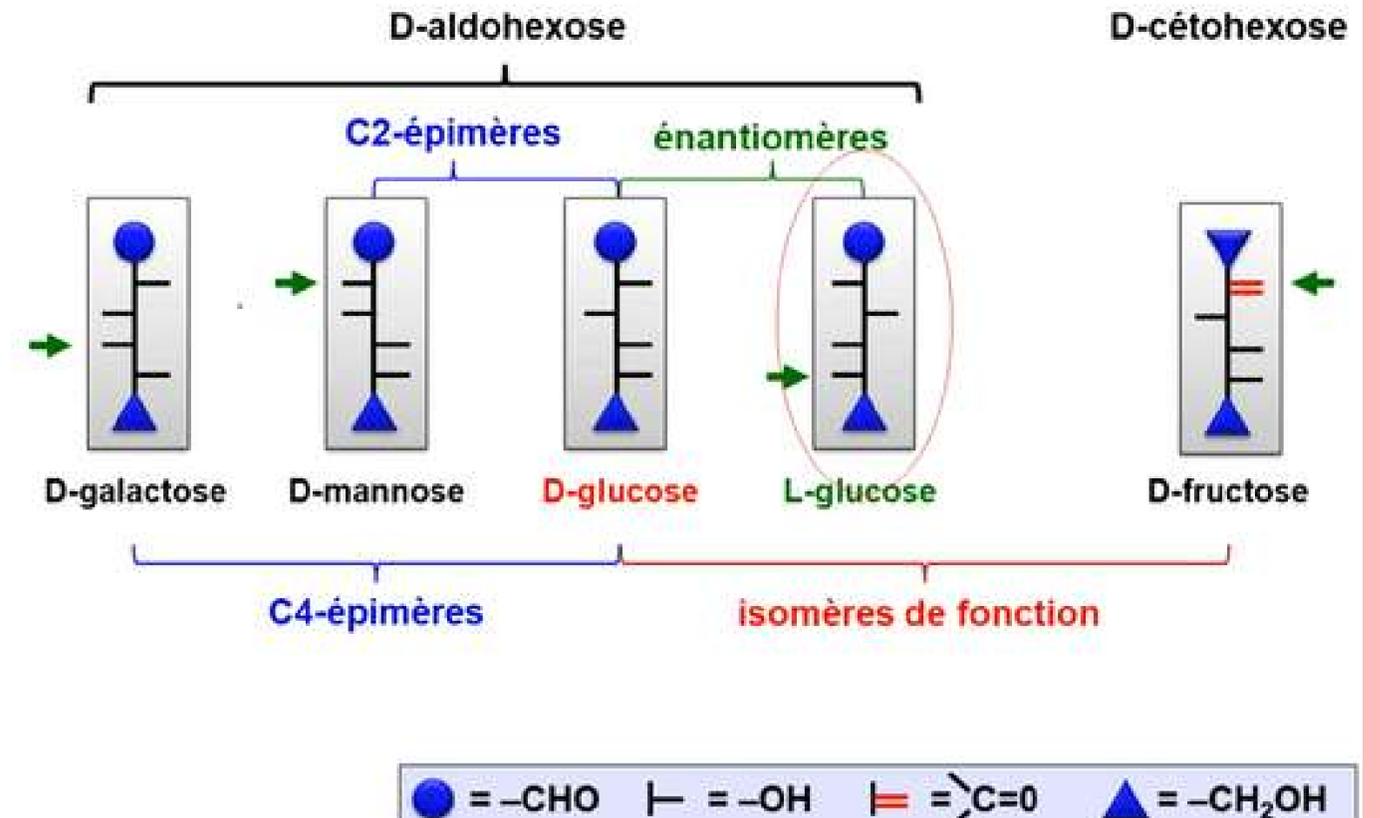


## Relations d'isomérisation entre les D-aldohexoses et les D-cétohexoses :

- **D-galactose** épimère **en C4** avec le D-glucose
- **D-mannose** épimère **en C2** avec le D-glucose
- **D-glucose** **énantiomère** du **L-glucose**
- D-glucose **isomère de fonction** avec le **D-fructose**

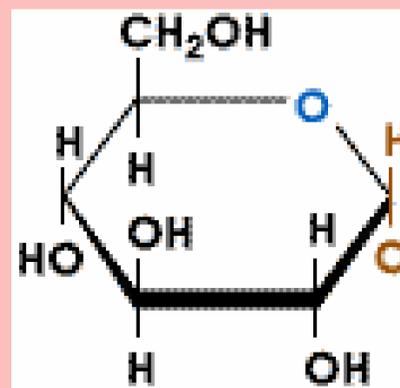
## Structure des glucides

### Relations d'isomérisation entre D-aldohexoses et/ou D-cétohexoses



# ALDOSES

- Sous forme **cyclique** +++ (99% des sucres avec +5C)
- Forte **réactivité** du groupement carbonyle (C=O) en C1.
- Le carbone **anomérique** est donc C1

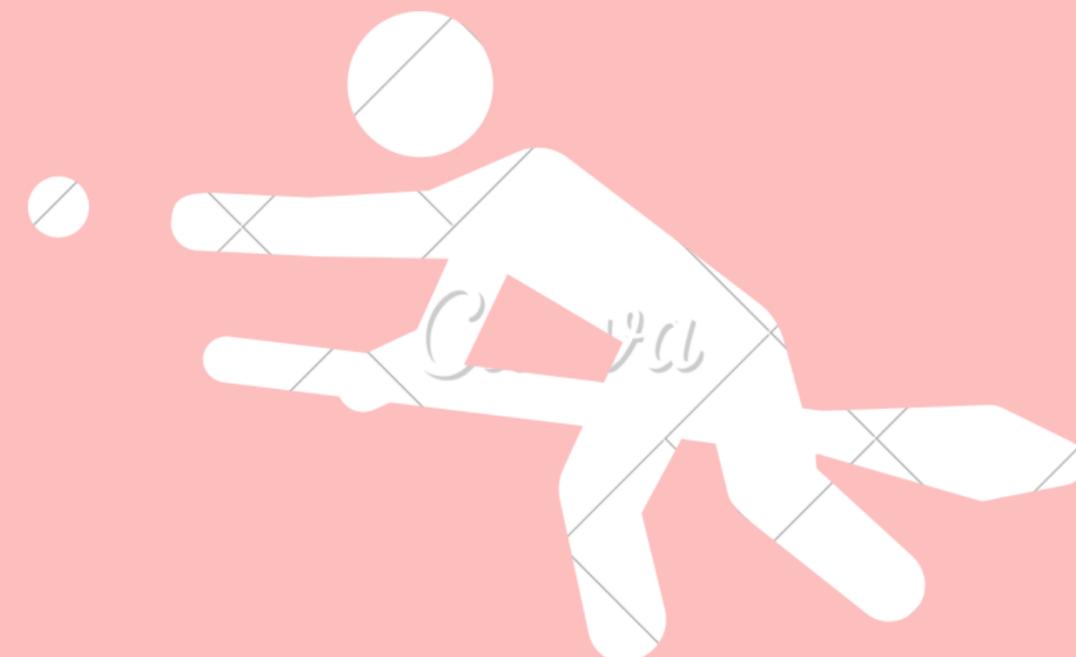


# Structure cyclique

## CETOSES

- Le carbone **anomérique** est le **C2**
- La fonction **cétone** du fructose, dissimulée par la structure cyclique, est appelée **hémiacétal**.

Cyclisation	Aldose	Cétose
Furanose (5 cotés : 4C + 1O)	C1 et C4	C2 et C5
Pyranose (6 cotés : 5C + 1O)	C1 et C5	C2 et C6



# Carbone anomérique

Lors de la **cyclisation**, on a une fonction **hémiacétale**, qui sera portée par un **carbone anomérique**

**Fonction hémiacétale = alcool (OH) + aldéhyde / cétone (=O)**

On génère deux **anomères  $\alpha$  et  $\beta$**  :

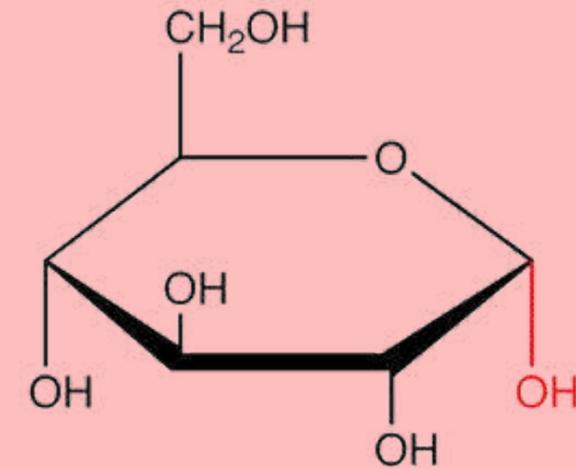
- **Anomère  $\alpha$**  : OH hémiacétal (C1) **même côté** que **OH du C4** (OH en bas)

→ OH dirigé vers le bas

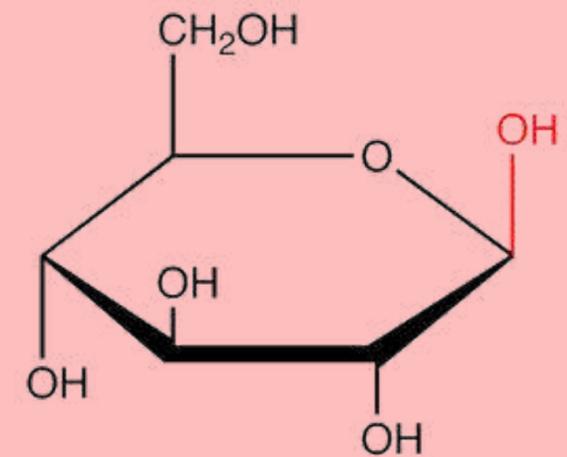
- **Anomère  $\beta$**  : OH hémiacétal (C1) de **l'autre côté** que **OH du C4**, forme plus stable +++

→ OH dirigé vers le haut

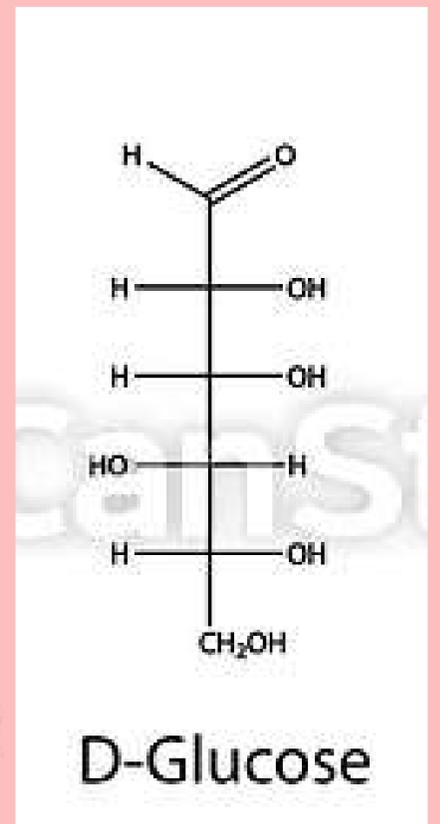
*Mémo : quelqu'un de beta à la tête en l'air ( merci à Alombre <3)*



$\alpha$ -anomer of  
D-glucopyranose  
( $\alpha$ -D-glucopyranose)



$\beta$ -anomer of  
D-glucopyranose  
( $\beta$ -D-glucopyranose)



# Stabilité

**Equilibre** entre les anomères  $\alpha$  et  $\beta$  grâce la **mutarotation** ( passe par la forme **linéaire**)

Forme + stable :

- » glucose : **béta-D-glucofuranose**
- » fructose **béta-D-fructopyranose**

Les OH sont dégagés et ne se gênent pas +++

- » **Cycles** > Linéaire
- » Anomère  **$\beta$**  >  $\alpha$
- » **Pyranose** > Furanose

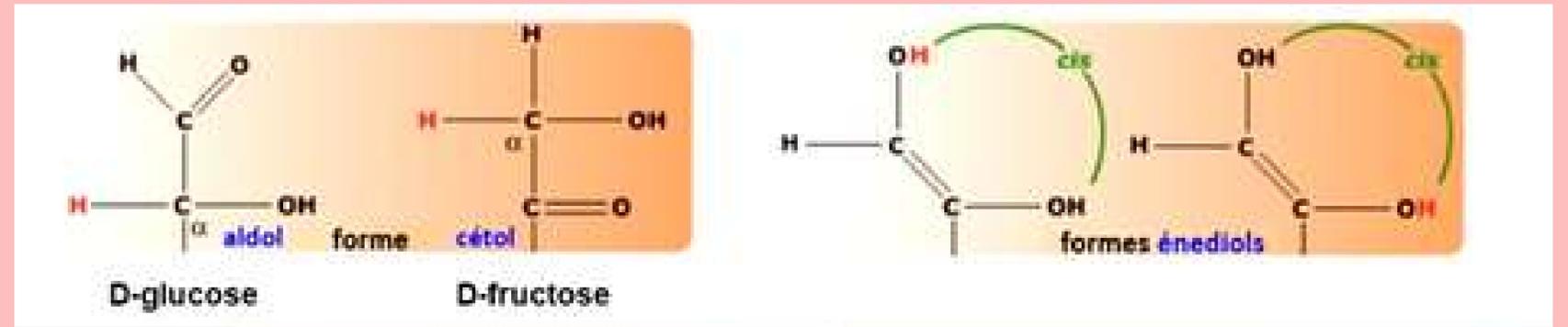
**Exemple du glucose** : 99%  
sous forme cyclique avec  
1/3 de  $\alpha$  et 2/3 de  $\beta$  à  
pH=7,1



# Pouvoir réducteur du C anomérique

Carbone **anomérique** réactif ++ :

- **Amines (NH<sub>2</sub>)** : liaison N-glycosidique (C1/C2)
- **Hydroxyle d'alcool** : liaison O-glycosidique
- **Phosphate** : Oses phosphorylés

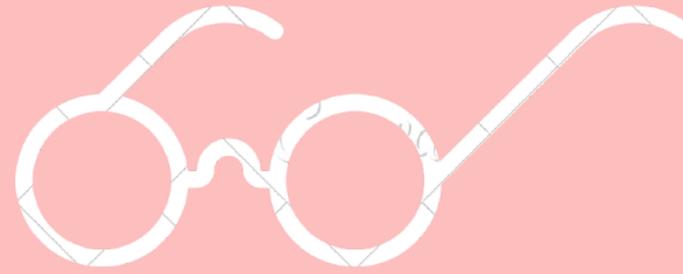


L'aldéhyde rend les oses réducteurs, seulement si :

- C anomérique **libre** (pas dans une liaison)
- Forme **linéaire** de l'ose
- Les **cétoses** le deviennent par **énediolisation/isomérisation**



# Énédiolisation

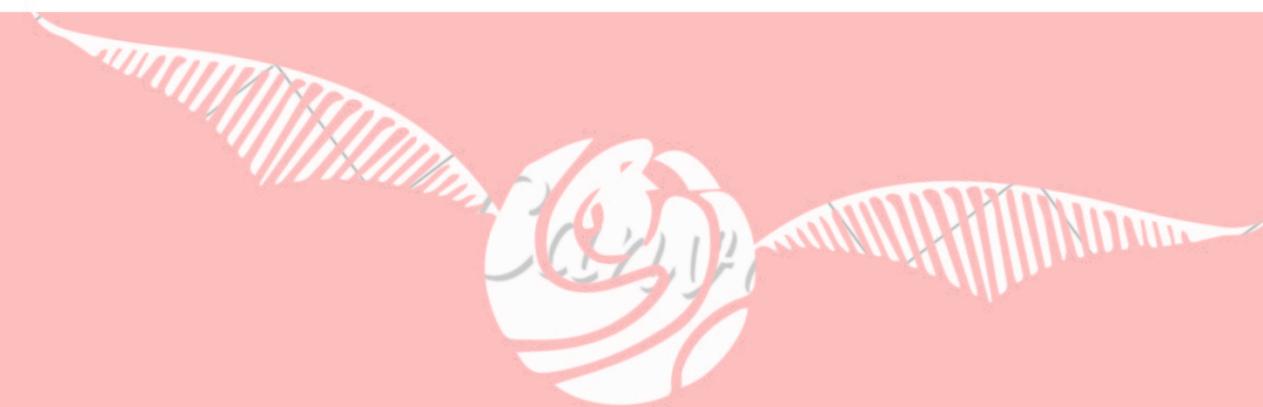
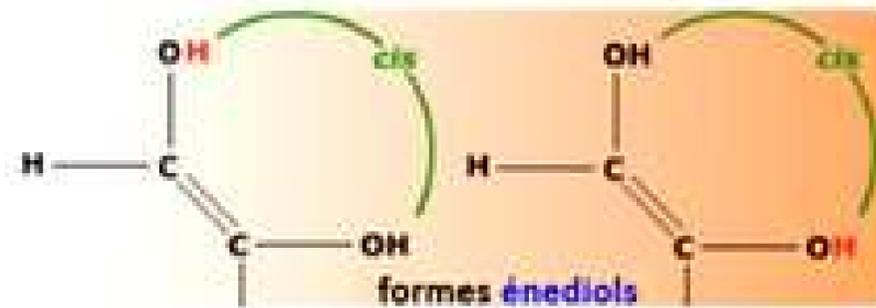
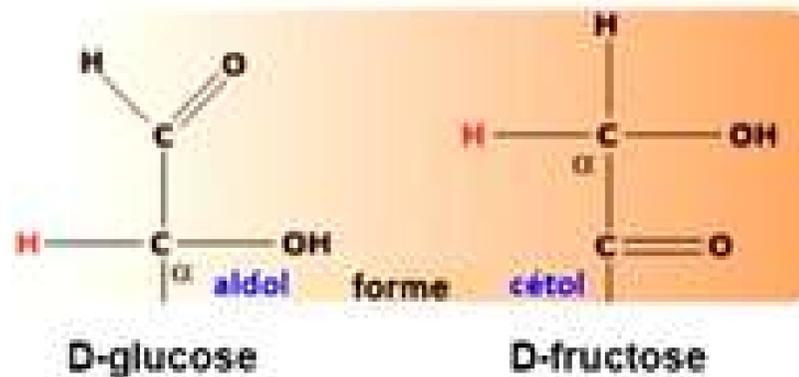


## Fructose

- H du C1 → O cétone en C2
- changement double liaison entre C1 → C2  
= **structure énediol**

## Glucose

- H du C2 → O aldéhyde en C1
- changement de DL entre C1 → C2 :  
= **énediol (idem fructose)**



Le **glucose (aldose)** est donc **réducteur** et le **fructose (cétose)** l'est indirectement par **isomérisation** en glucose

## II- Les sucres complexes



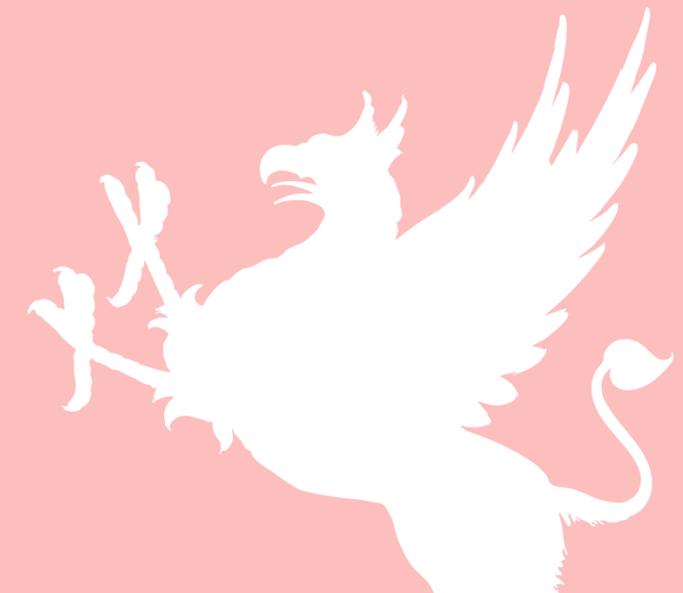
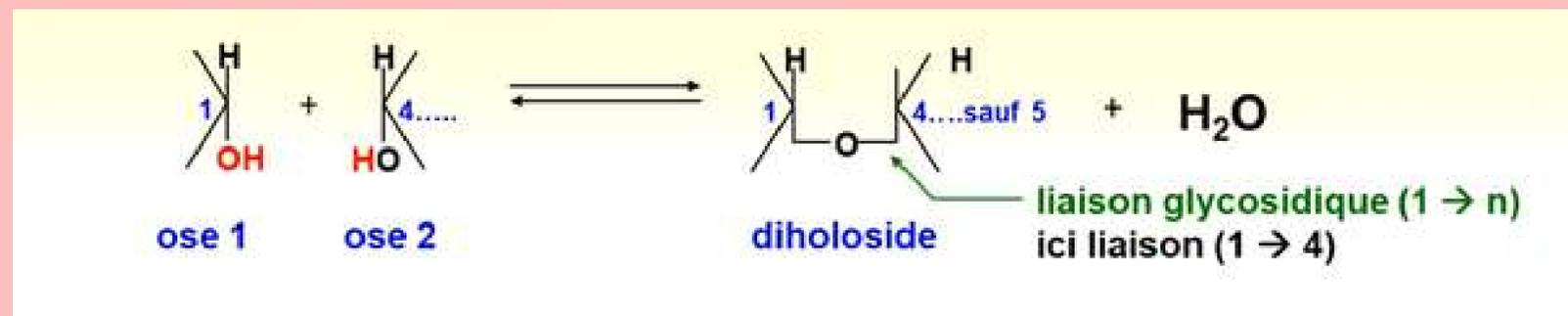
### 1. Les holosides

⚠ un des deux hydroxyles doit appartenir au carbone anomérique +++

Deux oses reliés = **diholoside**

**Polymères** = plusieurs oses, reliés par des **liaisons glycosidiques/osidiques**, avec la libération d'une molécule d'eau

**Liaison glycosidique = fonction hemiacétale + hydroxyle (OH)**



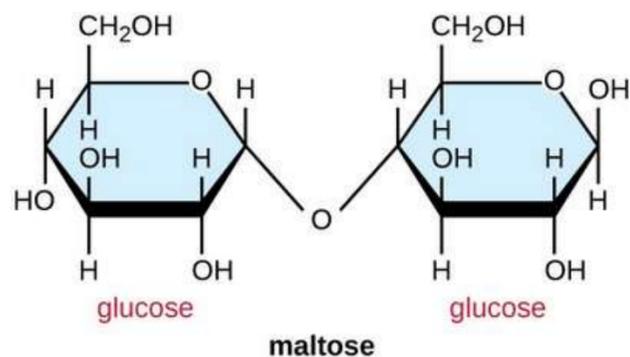
# Réducteur ou non ?

- Selon le mode de liaison, la fonction réductrice peut être **libre ou engagée** dans la liaison osidique

1 des 2 hydroxyles appartient au carbone anomérique  
⇒ **deux choix** pour le 2ème hydroxyle :

- Si l'hydroxyle n'est PAS sur le carbone anomérique :

Le diholoside est **REDUCTEUR**, on peut repasser sous forme linéaire, car le carbone anomérique est toujours **libre et disponible**



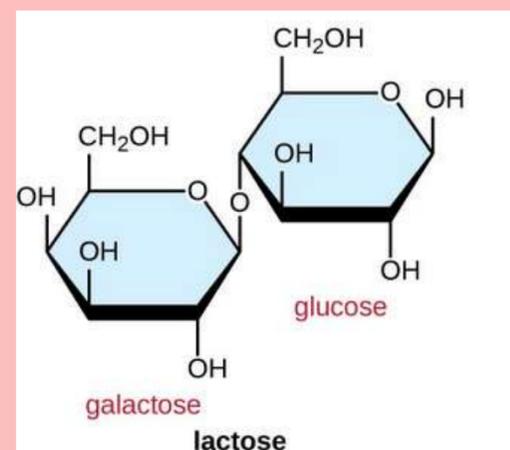
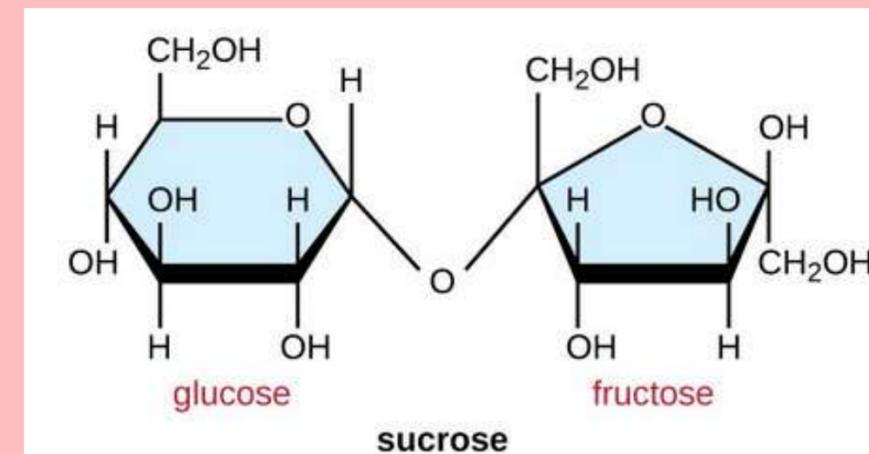
Ex: Maltose et Lactose

- L'hydroxyle est sur le second carbone anomérique:

Le diholoside **N'est PAS REDUCTEUR** : molécule « **bloquée** », on ne peut plus repasser sous forme linéaire car le carbone anomérique est engagé dans une liaison, il ne peut donc

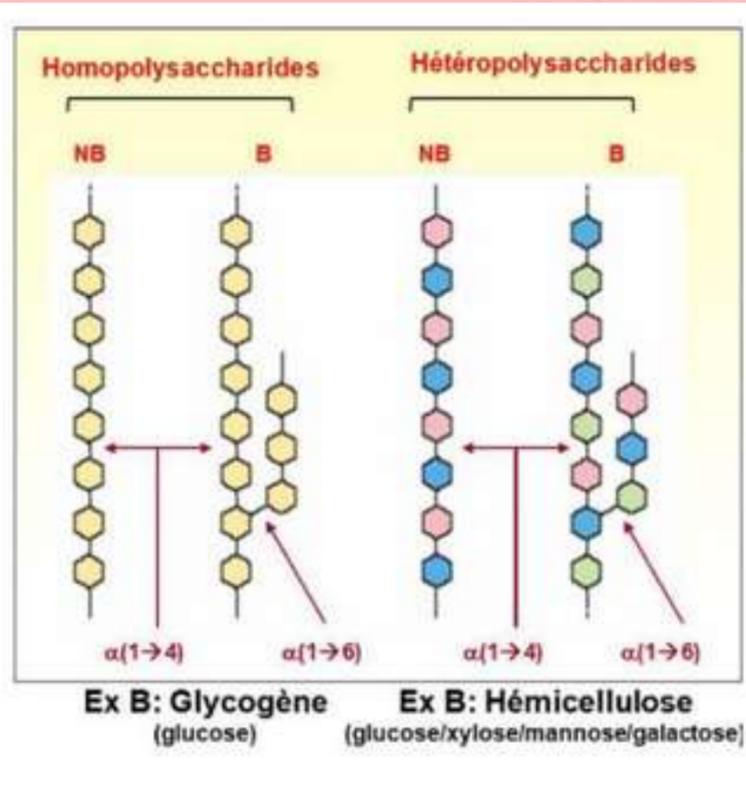
**plus mettre à disposition** les électrons de l'aldéhyde pour la réduction

Ex: Saccharose et tréhalose



## 2. Les polyholosides

- Masse moléculaire **élevée**
- Polymères constitués de **plusieurs oses** liés entre eux par des liaisons **osidiques/glycosidiques**



- Différentes compositions :
  - ↔ **Homopolysaccharides** : 1 type de monomère répété n fois (ex : glycogène avec n D-glucose)
  - ↔ **Hétéropolysaccharides** : 2 ou + sortes différentes de monomères

Différentes structures :

↔ **Non branchée** : même type de liaisons

↔ **Branchée** : deux types de liaisons glycosidiques (ex : glycogène, lié par liaison  $\alpha(1-4)$ , avec des ramifications tous les 8 à 10 résidus de glucose : liaison  $\alpha(1-6)$ )

# 3. Les hétérosides

Partie **glucidique** et une partie **non glucidique** (génine ou aglycone).

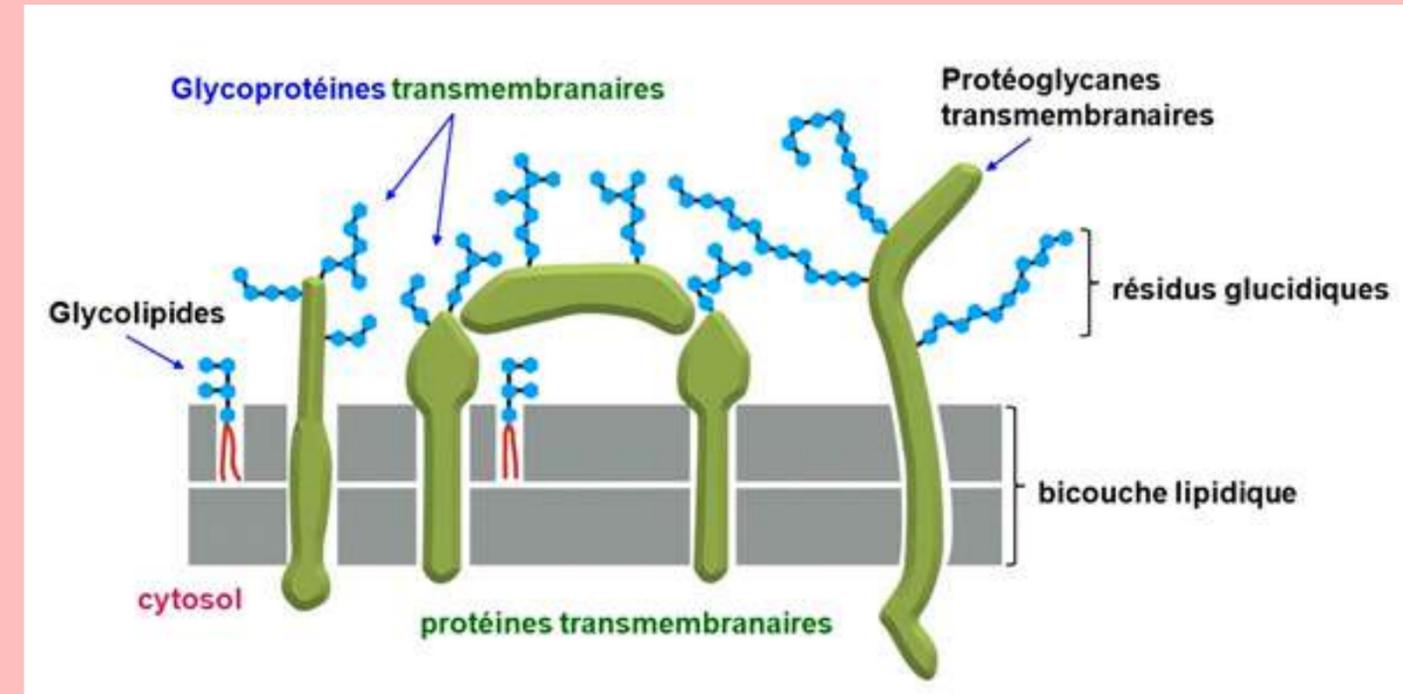
Rôles la **matrice extra-cellulaire** de l'organisme et de la **signalisation**.



Les glycoprotéines

Les protéoglycanes

Les glycolipides



Les résidus de glucidique (**hydrophile**) sont coté **extérieur** de la membrane plasmique.

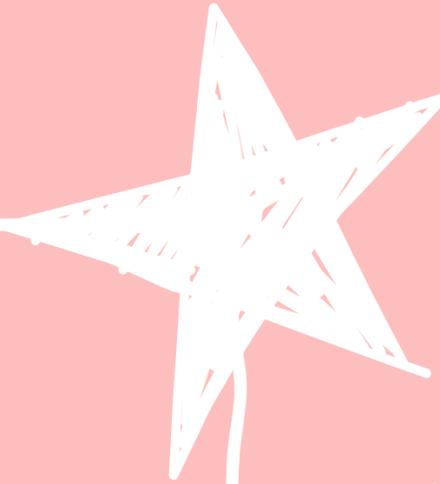


# A- LES GLYCOPROTEINES

→ Ce sont des **protéines +++**  
**hétéroprotéines** résultant de la fixation **covalente** d'une cupule glucidique (**glycanes**) sur une protéine dans la **séquence consensus**

Certaines sont **solubles**, d'autres **membranaires**.

- Très répandues dans la nature, fonctions biologiques **variées**



- Partie **protéique** est prédominante en taille ++
- Partie **glucidique** : chaines courtes (20 oses) souvent ramifiés diversifiée, masse très **variable** (moins de **4%** (IgG), jusqu'à 80 % (mucines))

## Rôle partie glucidique :

- **Interaction** cellule/cellule
- **Repliement** des protéines
- **Protection** des protéines contre les protéases
- Implication dans la **spécificité** des groupes sanguins (*dans les globules rouges*)

## Différents osides composent les glycanes :

♥ **Monosaccharides** : D-mannose, D-galactose, D-glucose...

♥ **Hexosamines** : Glucosamine et galactosamine (souvent N-acétylées)

♥ **Acide N-Acétylneuraminique (NANA)**: souvent en position terminale, caractère **acide**

Il existe **deux types** de **liaison covalente** à la protéine :

### Liaison N-glycosidiques

Entre la fonction **amide (-NH<sub>2</sub>)** de la chaîne latérale d'une **Asparagine** (Asn) et la fonction réductrice du premier ose

### Liaisons O-glycosidiques

Entre la fonction **hydroxyle (-OH)** de la **Serine** (Ser) ou **Thréonine** (Thr) et la fonction réductrice du premier ose  
Dans les **séquences consensus**

## Structure des glycoprotéines

2 types de liaison covalente à la protéine :

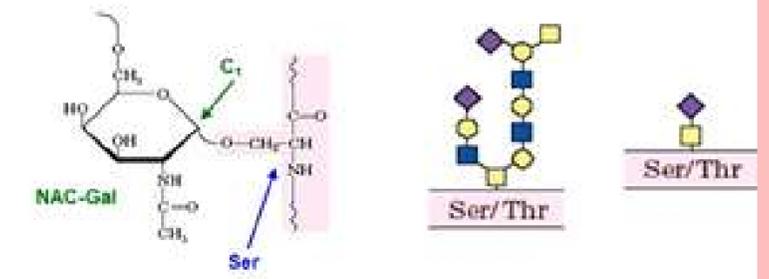
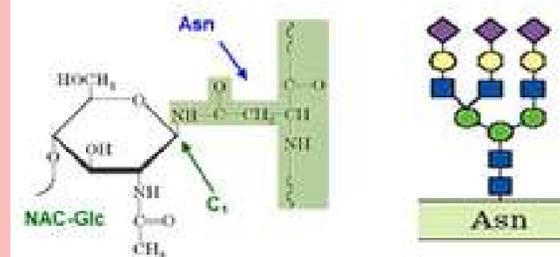
sur **Asn (sur -NH<sub>2</sub> :N-glycoside)** (1<sup>er</sup> sucre / Nac-Glc)

sur **Ser/Thr (sur -OH :O-glycoside)** (1<sup>er</sup> sucre / Nac-Gal)

} dans séquences consensus

**N-glycosidique** → entre la fonction **amide** de la chaîne latérale d'une **Asn** et la **fonction réductrice du 1<sup>er</sup> ose**

**O-glycosidique** → entre le **-OH** d'une **ser/thr** et la **fonction réductrice du 1<sup>er</sup> ose**



- ◆ NANA (N-acetylneuraminic acid) *membre famille acide sialique*
  - Galactose
  - Mannose
  - Nac-Glc
  - Nac-Gal
- Nac-Glc : N-acétylglucosamine  
Nac-Gal : N-acétylgalactosamine

# B- LES PROTEOGLYCANES

Ce sont des **glucides +++**

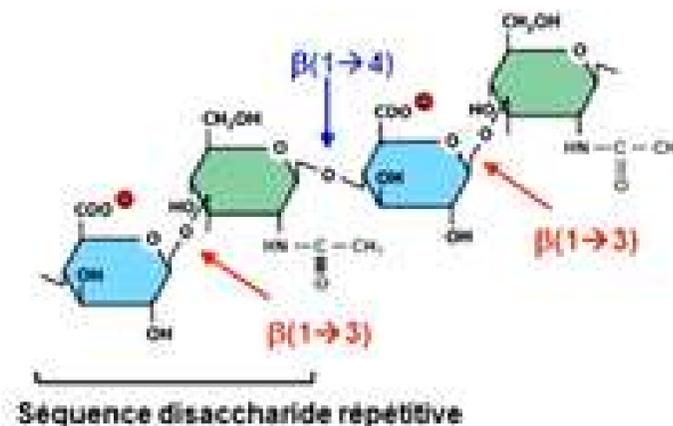
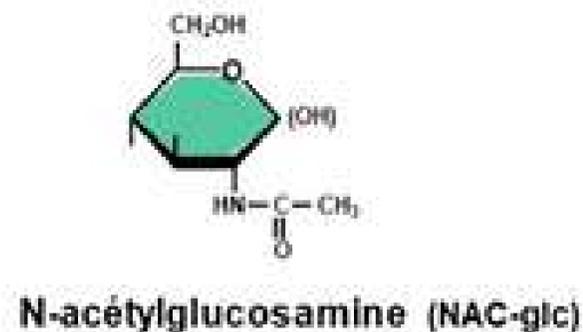
♥ Macromolécules de **surface cellulaire** ou de la **matrice extracellulaire** : liaison **protéine-glycosaminoglycane**.

♥ **Mammifères** : produisent **40 types**

♥ Unité de base : **noyau protéique** lié de façon **covalente** à un **glycosaminoglycane** (prédomine, jusqu'à **95%**)

- Glycosaminoglycanes : Longues chaînes osidiques **linéaires** (pas de ramifications) formées de **répétitions** de **disaccharide** (sucre acide et hexosamine) regroupant des milliers de sucres
- Disaccharide : Sucre **acide** (souvent acide D-glucuronique) lié à un **hexosamine** (D-glucosamine ou D-galactosamine)

**Exemple: Acide hyaluronique** : glycosamino-glycane non estérifié, constitué d'une séquence disaccharide (Ac glucuronique + NAC-glucosamine) répétitive



## - QCMs du prof -

### **QCM 1 : Concernant les monosaccharides et les polysaccharides, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :**

- A) Le D-glucose est un épimère en C4 du D-galactose.
- B) Le maltose et le lactose sont des diholosides réducteurs.
- C) Les oses simples naturels appartiennent autant aux séries L qu'aux séries D.
- D) Dans les glycoprotéines on retrouve souvent en position terminale l'acide N acétylneuraminique (NANA pour N-acetylneuraminicacid).
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses.



**QCM 1 : Concernant les monosaccharides et les polysaccharides, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :**

- A) Le D-glucose est un épimère en C4 du D-galactose.
- B) Le maltose et le lactose sont des diholosides réducteurs.
- C) Les oses simples naturels appartiennent autant aux séries L qu'aux séries D  
↳ PLUS AUX D !!**
- D) Dans les glycoprotéines on retrouve souvent en position terminale l'acide N acétylneuraminique (NANA pour N-acetylneuraminic acid).
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses.**

## - QCMs du prof -

**QCM 2 : Concernant les monosaccharides/polysaccharides, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s):**

- A) Les protéoglycanes contiennent une longue chaîne non-ramifiée de séquences répétitives de disaccharides.
- B) Le glycogène contient des ramifications tous les 8 à 10 résidus de glucose résultant de liaisons  $\alpha$ (C1  $\rightarrow$  C6) glycosidiques .
- C) L'interconversion entre l'alpha-D-glucopyranose et le bêta-D-glucopyranose passe par l'intermédiaire de la forme linéaire du D-glucose.
- D) Le D-glucose et le L-glucose sont des énantiomères, alors que le bêta-D-glucopyranose et l'alpha-D-glucopyranose sont des anomères.
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

**QCM 2 : Concernant les monosaccharides/polysaccharides, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s):**

- A) Les protéoglycanes contiennent une longue chaîne non-ramifiée de séquences répétitives de disaccharides.
- B) Le glycogène contient des ramifications tous les 8 à 10 résidus de glucose résultant de liaisons  $\alpha$ (C1  $\rightarrow$  C6) glycosidiques .
- C) L'interconversion entre l'alpha-D-glucopyranose et le bêta-D-glucopyranose passe par l'intermédiaire de la forme linéaire du D-glucose.
- D) Le D-glucose et le L-glucose sont des énantiomères, alors que le bêta-D-glucopyranose et l'alpha-D-glucopyranose sont des anomères.
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

