

Les glucides

Les glucides sont des composants importants des organismes vivants, on peut les trouver sous différentes formes :

- Structures simples : les **monosaccharides**

Ex : glucose, fructose, galactose

- Structures complexes :

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

1- Rôle de réserve énergétique

Ils apportent 40-50% des calories par l'alimentation

- Chez les plantes : stocké sous forme **d'amidon**
- Chez les animaux : **glycogène** (stockage très limité), ce qui ne peut pas être stocké sous cette forme sera transformé en **lipides**, stockés sous forme de **graisse**

2. 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, ARN) et coenzymes)
- **Déterminants** antigéniques

I - Les oses/monosaccharides = SIMPLES

D'un point de vue **structural** :

- **3 à 7** atomes de carbone
- Formule globale **(CH₂O)_n**
- 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** (=non décomposables dans l'eau)
- (Parfois : C porteur d'un acide, amine, phosphate, sulfate)
- Ce sont des **polyalcools aliphatiques**
- Certains oses ont une fonction **réductrice** (détaillée après)

Exemples : ribose, fructose, glucose... (tout ce qui fini par "ose")

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

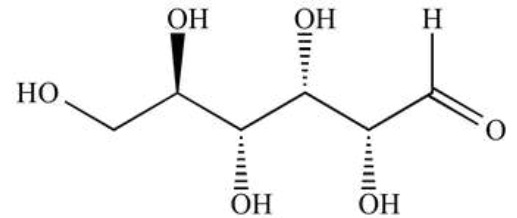
Fonction **cétone** : C=O sur un autre C que C1

CLASSEMENT DES OSES

Le classement des oses se fait selon deux critères principaux : le nombre d'atome de carbone et la nature du groupement carbonyle :

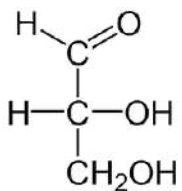
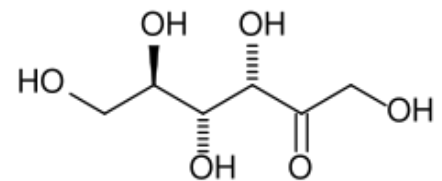
- Si l'ose possède un groupement aldéhyde (C=O en début ou fin de chaîne) sur C1 : **ALDOSE**
- Si l'ose possède un groupement cétone (C=O en milieu de chaîne) en C2 : **CETOSE**

Nombre de C	Aldose	Cétose
3	Aldotriose	Céto triose
4	Aldotétraose	Céto tétraose
5	Aldopentose	Céto pentose
6	Aldohexose	Céto hexose



Glucose : 6 C avec une aldéhyde sur C1 : aldose

Fructose : 6 C avec une cétone sur C2 : cétose

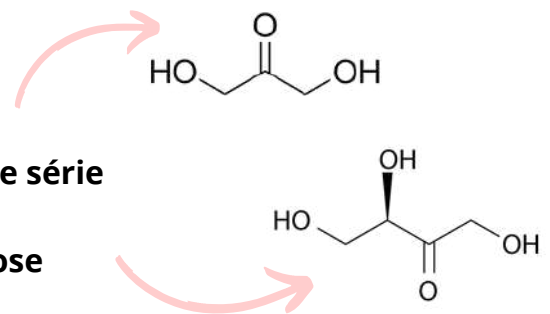


Aldoses (en structure linéaire) :

- 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

Cétooses :

- Cétoose le plus simple : **dihydroxyacétone** (3C)
 - ⚠ il ne possède **pas de carbone asymétrique** = pas de série **D ou L +++**
- Le premier cétoose à avoir deux énantiomères est **l'érythrulose** (4C)



Définitions

- **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 image 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)
- **Anomère** : même formule chimique mais différent par la position dans l'espace du OH du carbone anomérique (alpha ou beta)

STRUCTURE DES OSES

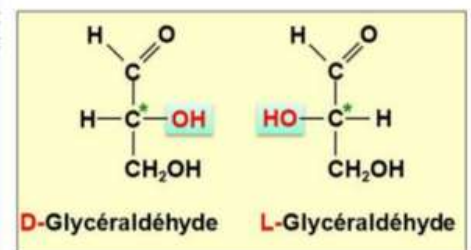
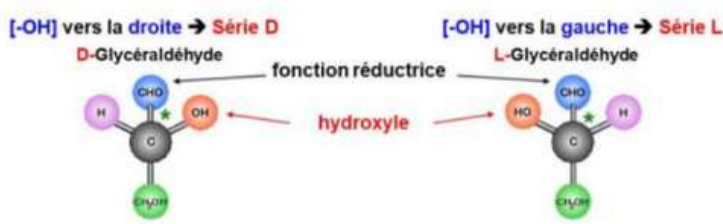
Carbone asymétrique C*

- Carbone lié à 4 groupements **différents** par le biais de **liaison covalentes**
- Donne lieu a deux **énantiomères** séries D et L (isomères de configuration)
- Pour les différencier, on utilise la **projection de Fisher**
 - a. On place la molécule avec la fonction **réductrice** vers le **haut**
 - b. On place la chaîne carbonée de telle façon à avoir les **OH à droite et à gauche** de cette chaîne
 - c. On classe en fonction de la position de **l'hydroxyle** (OH) porté par **l'avant dernier carbone**

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

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

Mémo : le sucre c'est **D**élicieux



HEXOSES ET REPRESENTATION

Les monosaccharides les plus importants pour nous sont les **hexoses** (aldohexoses et cétohexoses)

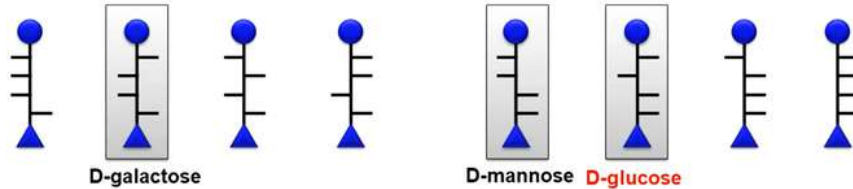
Aldohexoses / Cétohexoses

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

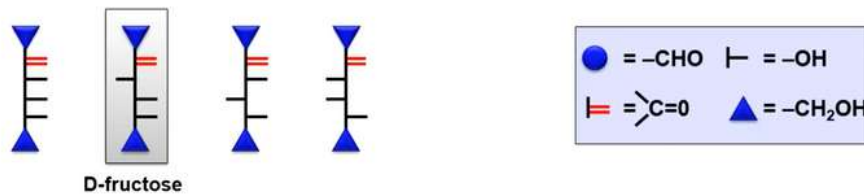
{ Si aldose n = nombre de C moins 2
Si cétose n = nombre de C moins 3

Représentés ici ceux de la série D

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



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



CALCUL DU NOMBRE DE STÉRÉOISOMÈRES

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

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

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

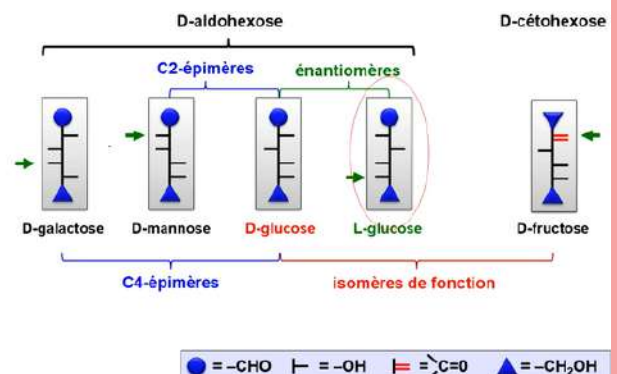
Pour les **cétohexoses** (6C) : 3C* donc $2^3 = 8$ stéréoisomères (4D et 4L)

Relations d'isomérisation entre les D-aldohexoses et les D-cétohexose :

- **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



STRUCTURE CYCLIQUE

Pour les aldoses

En solution **aqueuse**, les monosaccharides sont principalement sous forme **cyclique** (moins de 1% des monosaccharides avec plus de 5C sont sous forme linéaire)

Cette cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement **carbonyle (C=O)** en **C1**.

Pour la cyclisation, **2 possibilités** :

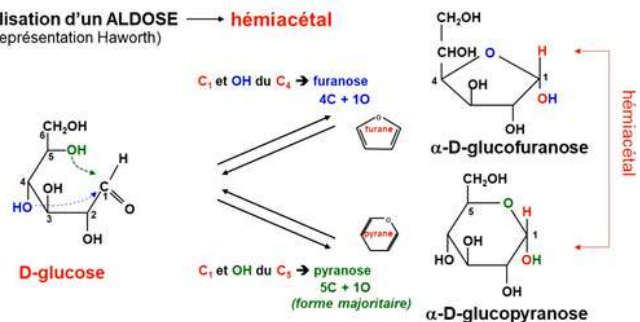
1. Le carbonyle du C1 réagit avec l'**hydroxyde de C4** formant ainsi un **cycle Furanose (5 cotés)** = α -D-glucofuranose
2. Le carbonyle du C1 réagit avec l'**hydroxyde de C5** formant un cycle **Pyranose (6 cotés)** = α -D-glucopyranose (MAJORITAIRE +++)

Le carbone **anomérique** est donc **C1**

Structure cyclique des monosaccharides « aldose »

- Moins de 1% des monosaccharides avec $C \geq 5$ existent en structure linéaire
- En solution aqueuse, l'essentiel des monosaccharides est principalement exprimé sous formes cycliques. Cette **cyclisation** résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle en C1

Cyclisation d'un ALDOSE
(représentation Haworth) → **hémiacétal**



Pour les cétooses

C'est la même chose pour les aldoses sauf que :

- **Pyranose** : liaison entre le C2 et l'hydroxyle de C6
- **Furanose** : liaison entre C2 et l'hydroxyle du C5

Le carbone **anomérique** est le **C2**

La fonction **cétone** du fructose, partiellement dissimulée par la structure cyclique, est appelée **hémiacétal**.

Récap 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

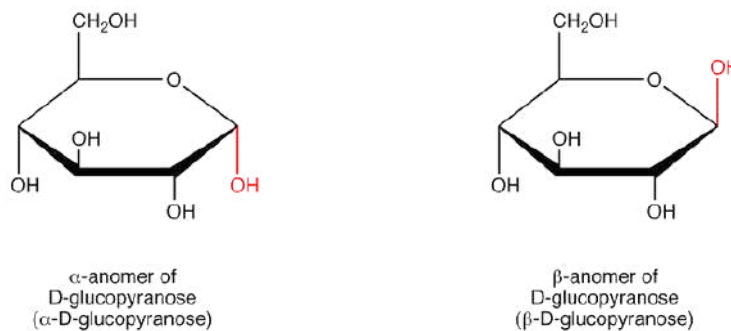
Lors de la **cyclisation**, il va se former une **fonction hémiacétale**, qui sera portée par un **carbone anomérique**

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



On génère donc lors de la cyclisation **deux anomères α et β** :

- **Anomère α** : OH hémiacétal (C1) du **même côté** que le OH porté par le C4 (OH est en-dessous)
→ OH dirigé vers le bas
- **Anomère β** : OH hémiacétal (C1) de **l'autre côté** que le OH porté par le C4, forme **plus stable +++**
→ OH dirigé vers le haut *Mémo : quelqu'un de beta à la tête en l'air (merci à Alombre <3)*



En solution, il existe un **équilibre** entre les anomères α et β grâce la **mutarotation** pour passer de l'un à l'autre (interconversion qui passe par la forme **linéaire**)

Au niveau de la **stabilité** thermodynamique :

- Les **cycles** sont plus stables que les formes linéaires
- L'**anomère β** est plus stable que le α
- Les **pyranose** (6C) sont plus stables que les furanoses (5C)

Les formes les plus stables du glucose et du fructose sont donc le **béta-D-glucopyranose** et **béta-D-fructopyranose**, car les OH sont le plus dégagés et ne se gênent pas mutuellement.

Attention ++ : α - et β -glucopyranose sont bien des **anomères** et non pas **énantiomères**.

Exemple du glucose : 99% sous forme cyclique avec 1/3 de α et 2/3 de β à pH=7,1

POUVOIR RÉDUCTEUR DU CARBONE ANOMÉRIQUE

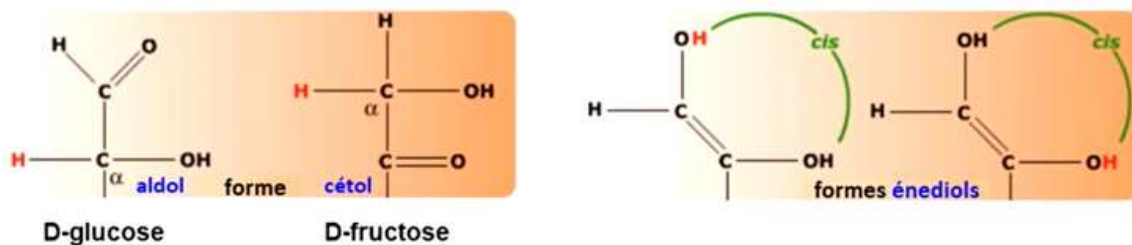
Le carbone anomérique au niveau des oses (surtout C1 pour les aldoses, C2 pour les cétooses) est **réactif** vis-a-vis de **nombreuses fonctions**, entre autres :

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

La présence d'une fonction **aldéhyde libre** rend les oses qui la possèdent **réducteurs** (par l'oxydation du **carboxyle en carbonyle**).

La fonction réductrice exprimée uniquement si le **C anomérique** n'est **pas impliqué dans une liaison** et s'exprime uniquement sous **forme linéaire** de l'ose :

- Les **aldoses** le sont **directement** parce qu'ils ont une fonction **aldéhyde** dans leur chaîne ouverte qui peut être oxydée, et donc induire une réduction
- Les **cétooses** le deviennent par **énolisation/isomérisation** : si le carbonyle est en C2 il y a un équilibre entre cétone et l'alcool du C1 qui se met en place permettant l'**oxydation** de (OH) du C1 en **fonction carboxylique**.



Par exemple, pour le fructose, l'**hydrogène du C1** interagit avec l'**oxygène** du **grp cétone en C2**, couplé à un **changement de double liaison** qui se crée entre C1 et C2 : structure **énediol**

De façon similaire, pour le **glucose**, l'**hydrogène** du C2 interagit avec l'**oxygène** du groupement aldéhyde en C1, couplé également à un **changement de double liaison** entre C1 et C2 : **énediol** identique à celui formé à partir du fructose

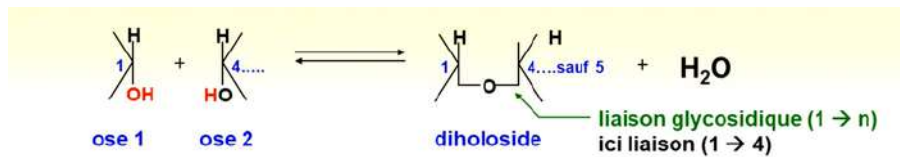
Le **glucose** (aldose) est donc **réducteur** et le **fructose** (cétose) l'est **indirectement par isomérisation** en glucose

Les sucres complexes

I- Les holosides

Un holoside est un **sucres complexe**, un **polymère** composé de **plusieurs oses**, reliés par des **liaisons glycosidiques/osidiques**, qui sont la condensation d'une fonction hémiacétale d'un ose, et la fonction hydroxyle d'un autre ose, avec la libération d'une molécule d'eau

Liaison glycosidique = fonction hémiacétale + hydroxyle (OH)



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

- **Deux oses** reliés entre eux de cette manière constituent un **diholoside**
- Selon le mode de liaison, la fonction réductrice peut être **libre ou engagée** dans la liaison osidique → le diholoside peut être **réducteur ou non**

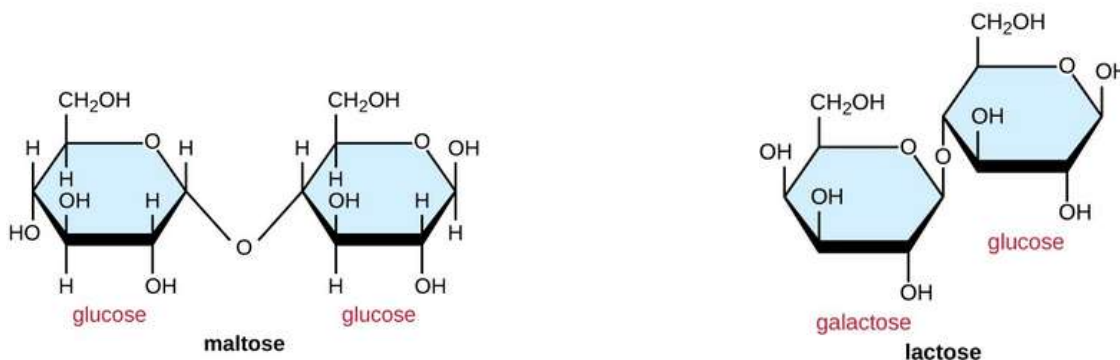
Nous avons vu que dans une liaison glycosidique il fallait qu'un des deux hydroxyles appartienne au carbone anomérique, ce qui nous laisse **deux choix** pour le second hydroxyle :

1. L'hydroxyle n'est **PAS sur le carbone anomérique** :

Le diholoside est **REDUCTEUR**, car si besoin nous pourrions repasser par la forme linéaire, car le carbone anomérique est toujours libre et disponible

Ex : **Maltose** = α-D-glucopyranosyl (1 →4) β-D-glucopyranose

Lactose = β-D-galactopyranosyl (1 → 4) β-D-glucopyranose

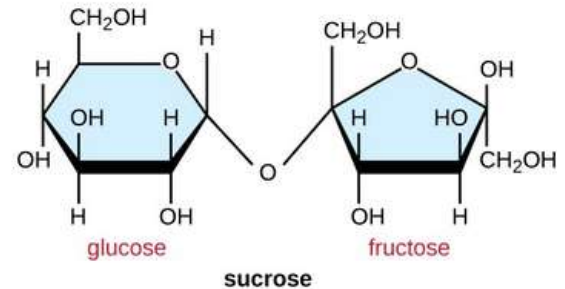


2. L'hydroxyle **est sur le second carbone anomérique** :

Le diholoside **N'est PAS REDUCTEUR**, cette molécule est comme « **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

Saccharose = α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β -D-fructofuranoside



II- Les polyholosides

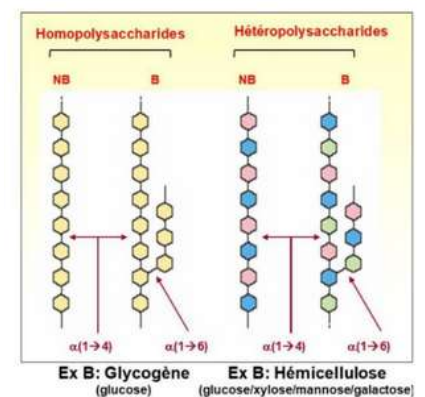
La plupart des glucides trouvés dans la nature sont des polymères ou polysaccharides de **masse moléculaire élevée**.

Ce sont des **polymères** constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons **osidiques**

On peut les différencier :

• Selon leur composition

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



• Selon leur structure :

1. Non branchée : monomères associés par **le même type** de liaisons glycosidiques
2. Branchée : monomères associés par **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 $\alpha(1-6)$)

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

En résumé, les polysaccharides diffèrent les uns des autres par :

- ♥ La **nature** des **unités** monosaccharides
- ♥ La **longueur** de leur chaîne
- ♥ Les **types de liaisons** reliant les unités
- ♥ Le degré de **ramification**

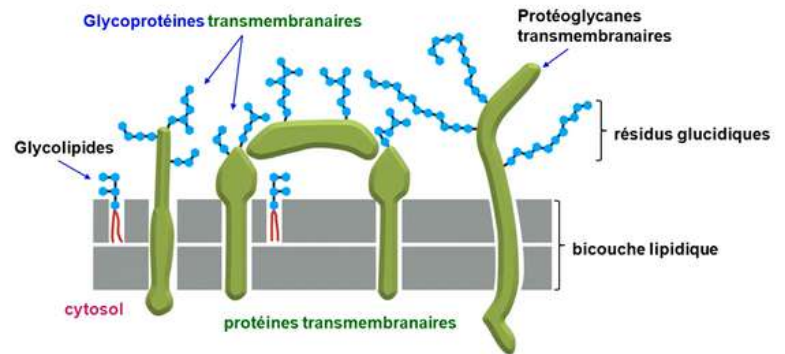
Remarque : le terme glycane désigne en général des polysaccharides à chaîne courte

III- Les hétérosides

Ils comportent une partie **glucidique** et une partie **non glucidique** (génine ou aglycone). Ces structures jouent des rôles centraux dans le tissu de soutien : la **matrice extra-cellulaire** de l'organisme et de la **signalisation**.

Dans les hétérosides on retrouve :

- Les **glycolipides**
- Les **glycoprotéines**
- Les **protéoglycanes**



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

1- Les glycoprotéines

→ Ce sont des **protéines +++**

→ Définition : **hétéroprotéines** résultant de la fixation **covalente** d'une cupule glucidique (glycanes) sur une protéine dans la séquence consensus

- Elles sont très diverses. Certaines sont **solubles**, d'autres **membranaires**.
- Très répandues dans la nature, fonctions biologiques **variées**
- Rôle **biologique** de la fraction **glucidique** :

- **Interaction** cellule/cellule (utile pour le contact et le transfert d'information)
- **Repliement** des protéines (utile pour la structure **tridimensionnelle**)
- **Protection** des protéines contre les **protéases**
- Implication dans la **spécificité des groupes sanguins** (*dans les globules rouges, on regarde la nature de la fraction glucidique des glycoprotéines*)

- La partie **protéique** est **prédominante** en taille ++
- La partie **glucidique** comporte des chaînes **courtes** d'une **vingtaine d'oses** souvent **ramifiés** et structurellement **diversifiée**
- La masse des glycanes est **très variable** pouvant constituer **moins de 4%** (IgG), jusqu'à **80%** (mucines) de la masse totale des glycoprotéines

(Les IgG sont les anticorps immunoglobulines de type G et les mucines sont des glycoprotéines membranaires ou sécrétées protégeant les cellules du milieu extérieur)

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 et responsable du caractère acide des glycoprotéines

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

Liaison N-glycosidiques

Entre la fonction **amide (-NH₂)** de la chaîne latérale d'une **Asparagine** (Asn) et la fonction réductrice du premier ose

Liaisons O-glycosidiques

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

Ces 3 AA se trouvent obligatoirement dans les **séquences consensus**

2- Protéoglycanes

→ Ce sont des **glucides +++**

Définition : 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 protéoglycanes.
- ♥ L'unité de base des protéoglycanes se compose d'un **noyau protéique** lié de façon **covalente** à une partie **glycosaminoglycane** qui prédomine en taille (jusqu'à **95%** de la structure totale du protéoglycane).

- 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)

Structure des glycoprotéines

2 types de liaison covalente à la protéine :

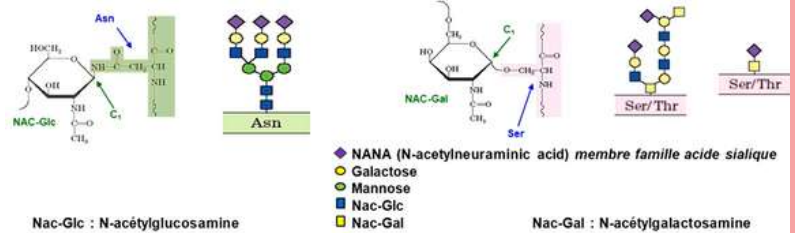
sur **Asn** (sur -NH₂ : **N-glycoside**) (1^{er} sucre / Nac-Glc)

sur **Ser/Thr** (sur -OH : **O-glycoside**) (1^{er} sucre / Nac-Gal)

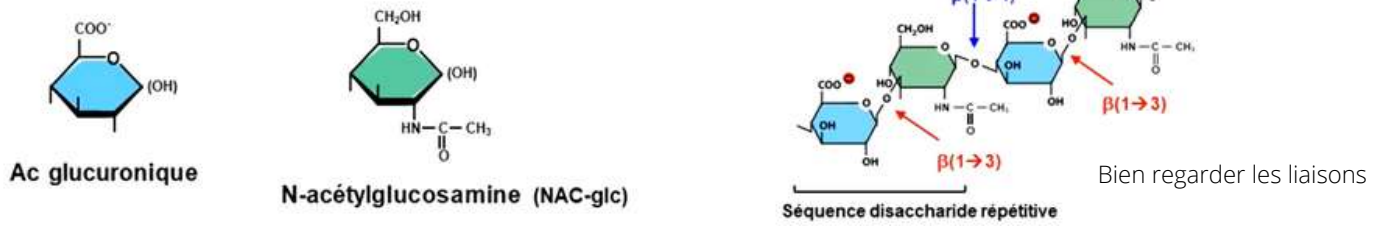
} dans séquences consensus

N-glycosidique → entre la fonction **amide** de la chaîne latérale d'une **Asn** et la fonction réductrice du 1^{er} ose

O-glycosidique → entre le **-OH** d'une **ser/thr** et la fonction réductrice du 1^{er} ose



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



Qcm du prof, faites les bien ils sont représentatifs ++ ! Réponses après les dédis ;)

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-acetylneuraminic acid).
- 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 protéoglycans 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 α (C1 -> 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

Voilà pour les glucides ! C'est un cours assez simple qui tombe chaque année, la partie sur les glycolipides sera dans la fiche lipides.

La fiche complète, basée sur les vidéos du prof de l'an dernier, si le cours ne change pas vo.us pouvez réviser dessus toute l'année

N'hésitez pas à poser des questions sur le forum, et à m'envoyer un mp sur messenger ou autre pour vos avis sur ma fiche je veux vos retours ++ !

Maintenant les dedis ;)

Je vais commencer par ma famille parrainage, qui a été a mes cotés tout au long de cette année, et pour toutes celles a venir <3

Tout d'abord mes parrains officiels que j'aime de tout mon coeur : Anis (aka ANiSM) merci d'avoir été là pour moi à tout moments, et Guillaume (aka Godzillaume), je te ferai toujours une place sur ma table au co pour que tu viennes faire la sieste ; je vous dois tous les deux des (virgin) mojitos et des pizzas a volonté, je vous aime fort fort

A Oskour, parrain officieux que je suis tellement contente de connaître, comme je le dis souvent un jour je t'épouserai
Aux co-fillots, Noep qui va faire honneur a Gigi, Idris votre futur moniteur, JA_ottavj légende du fofo, hâte de rejouer à la belote ensemble

A mes Las 2 qui vont vite nous rejoindre en P2, Célia, Doudou, Mina, Bidoli, Rayane et la plus belle, Emma, j'attends de voir le quel de vous va majorer <3

Aux co-tut, Minh-Nhat et Bry's, parce que la biochimie c'est la vie ;)

Au tutorat tout entier,

A vous, tous les P1, plein de courage <3

QCM 1 : ABD

C) Faux: plus aux D qu'au L

QCM 2 : ABCD