

Introduction



Les glucides sont des composants importants des organisme vivants.

Ils existent sous différentes formes :

- Des structures très simple
- Des structures plus complexes

Les glucides ont des rôles très variés :

Rôle énergétique

Élément de structure

Rôle d'adressage protéine

Signaux reconnaissance + d'adhésion Déterminant antigénique

Constituant molécule fondamentale







SUCRES TRÈS SIMPLE





Oses



- glucides simples (ex : ribose, glucose, fructose)
- très solubles dans l'eau
- non hydrolysables
- 3 à 7 atomes de carbone (C)
- répondent à la formule globale (CH2O)n

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

- 1 C porteur = aldéhyde ou cétone
- fonctions alcools (OH) = polyalcools aliphatiques (hydrophile)
- Dans certains cas, C porteur d'une fonction acide, amine, phosphate ou sulfate
- Certains oses ont une fonction réductrice





Classification des oses



On va classer les oses en fonction de 2 critères :

- nombre d'atomes de C
- nature du groupement carbonyle

Si l'ose possède :

- 1 groupement aldéhyde sur C1 = série aldose
- 1 groupement cétone sur C2 = série cétose

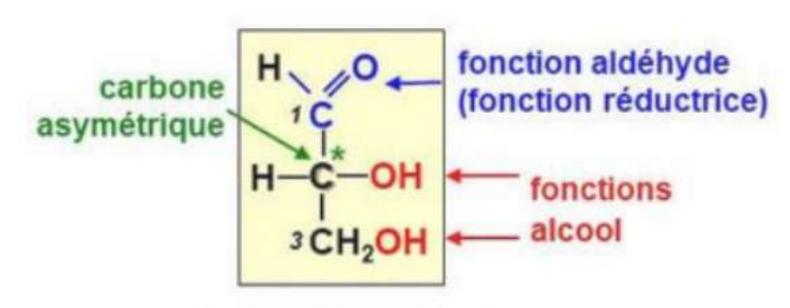
Nbre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	triose	aldotriose	cétotriose
4	tétrose	aldotétrose	cétotétrose
5	pentose	aldopentose	cétopentose
6	hexose	aldohexose	cétohexose





Structure des aldoses





Aldose le plus simple = D-Glycéraldéhyde





Structure des aldoses



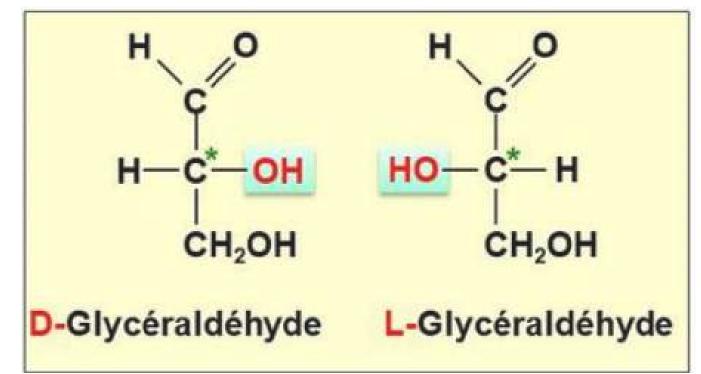
La présence d'un C asymétrique (chiral) crée 2 isomères de configuration = molécules chimiquement semblables mais dont la configuration dans l'espace est différente

Ces molécules sont des énantiomères soit :

- de la série L (lévogyre)
- de la série D (dextrogyre)

Ce sont des images l'une de l'autre dans un miroir et sont non superposables.

• Projection de Fisher



On classe les oses en fonction de la position de l'hydroxyle (OH) porté par l'avant dernier C :

- Si OH est à droite = série D (droite)
- Si OH est à gauche = série L (left)

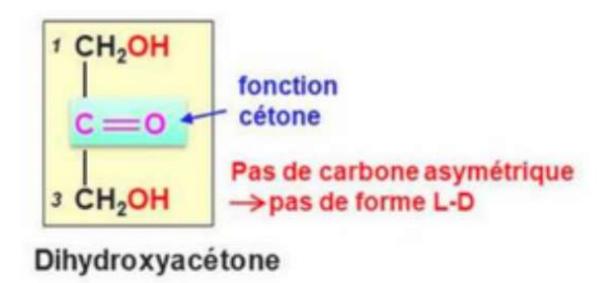


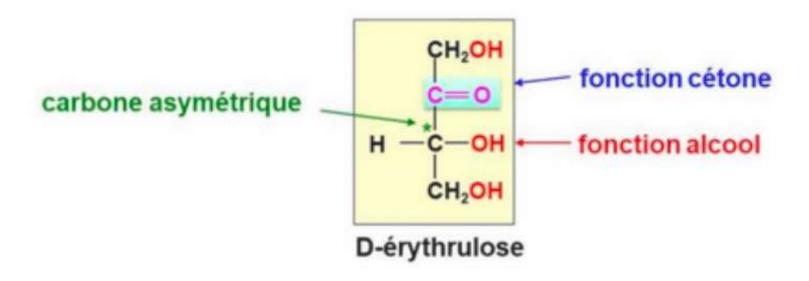
LA plupart des surces naturel sont de la série D +++



Structure des cétoses







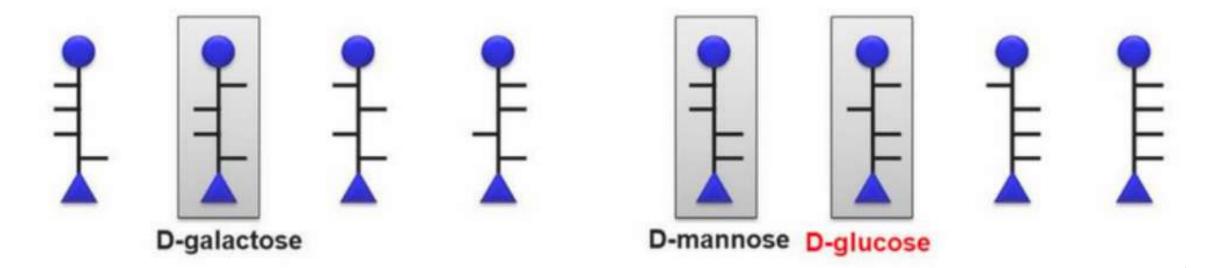




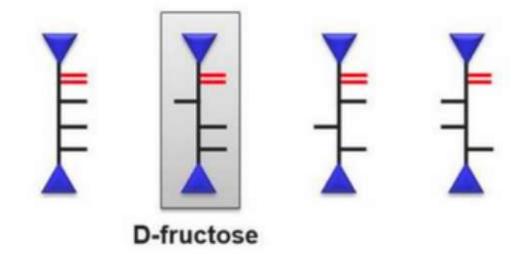
Aldohexoses / Cétohexose



Parmi les aldohexoses, ceux qui nous intéressent sont le D-galactose, le D-mannose et le D-glucose.



Parmi les cétohexoses, celui qui nous intéresse est le D-fructose.



Oses

Aldohexoses / Cétohexose



Ces hexoses sont des stéréoisomères = molécules chimiquement semblables mais dont la configuration dans l'espace est différente

Calcul du nbr de stéréoisomères :

2ⁿ (n=nombre de carbones asymétriques)

Pour savoir le nbr de C asymétrique :

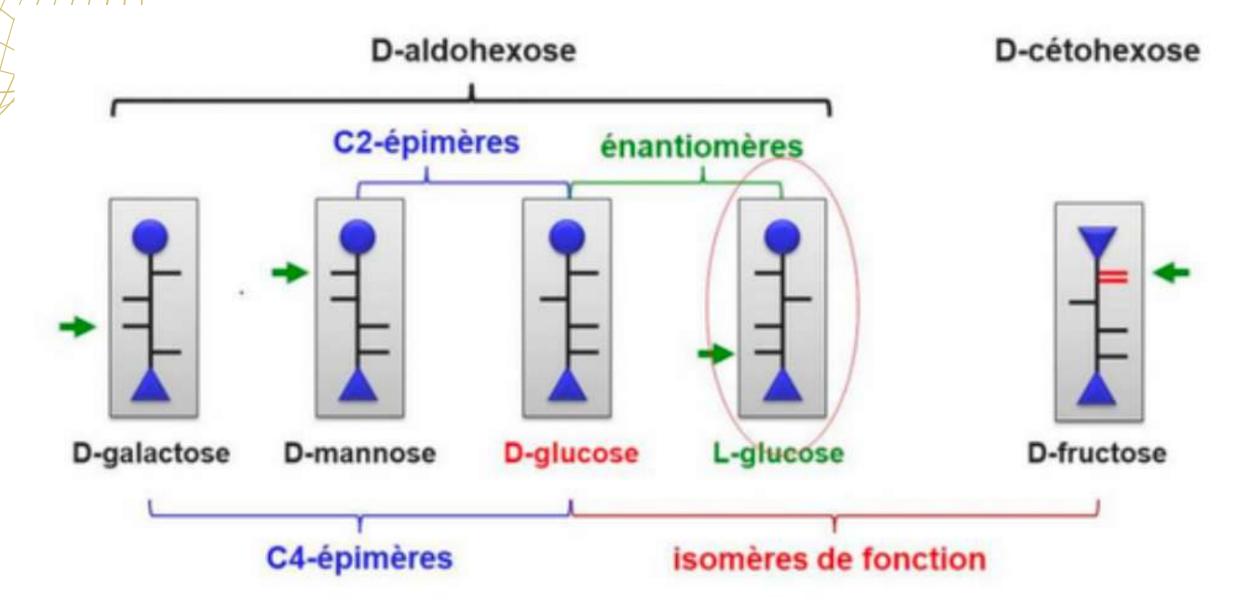
- Pour les aldoses : n = nombre de C moins 2 (C-2)
- Pour les cétoses : n = nombre de C moins 3 (C-3)



Oses

Aldohexoses / Cétohexose





Épimère = composés de même formule chimique mais qui diffèrent par leur configuration cad la position de l'hydroxyle (OH) d'un C asymétrique hors avant dernier carbone.

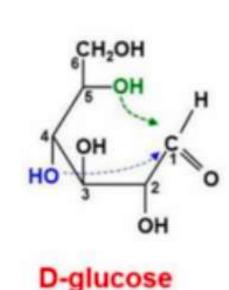


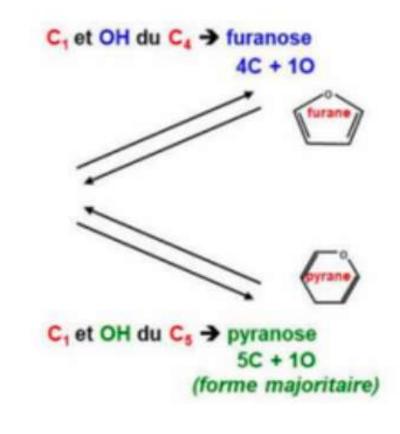
Isomère de fonction = composés de même formule chimique mais avec des fonctions #

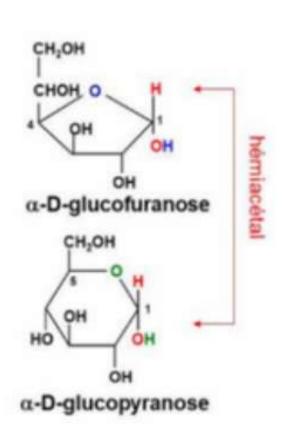


Structure cyclique des aldoses









La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle en C1. Pour la cyclisation, 2 scénarios existent :

- carbonyle du C1 réagit avec l'hydroxyde de C4 -> cycle Furanose (5 cotés) = α-D-glucofuranose
- carbonyle du C1 réagit avec l'hydroxyde de C5 -> cycle Pyranose (6 cotés) = α-D-glucopyranose

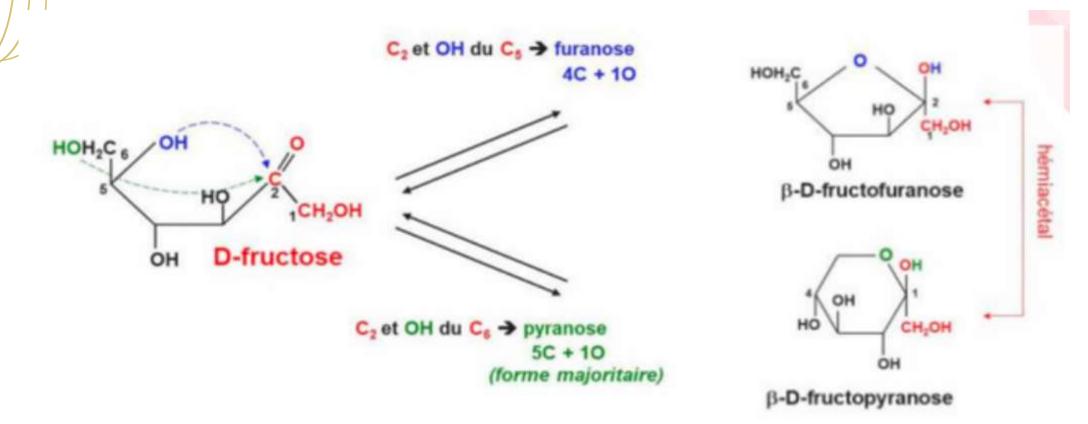
La cyclisation crée 1 C asymétrique en plus, nommé C anomérique = le C1 sur les aldoses. Ceci donne lieu à 2 configurations possibles, les anomères α et β :

- L'anomère α a le OH hémiacétal (C1) du même côté que le OH du C4. Anomère α : OH dirigé vers le bas
- L'anomère β a le OH hémiacétal (C1) de l'autre côté que le OH du C4. Anomère β : OH dirigé vers le haut



Structure cyclique des cétoses





La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle en C2. Pour la cyclisation, 2 scénarios existent :

- carbonyle du C2 réagit avec l'hydroxyde de C5 -> cycle Furanose = β -D-fructofuranose
- carbonyle du C2 réagit avec l'hydroxyde de C6 -> cycle Pyranose = β -D-fructopyranose

La cyclisation crée 1 C asymétrique supplémentaire, nommé C anomérique = C2 sur les cétoses. Ceci donne lieu à 2 configurations possibles, les anomères α et β :

- L'anomère α = OH hémiacétal (C2) dirigé vers le bas
- L'anomère β = OH hémiacétal (C2) dirigé vers le haut

Oses

Structure cyclique des cétoses



- forme béta = plus stable que la forme alpha
- forme pyranose = majoritaire car plus stables thermodynamiquement comparé aux furanoses
- α- et β-glucopyranose sont des anomères et non pas énantiomères
- formes les + stables = béta-D-glucopyranose et béta-D-fructopyranose
- En solution = il ya un équilibre entre l'anomère α et β par le biais d'une mutarotation nécessitant le passage par la forme linéaire



Oses

Propriétés associées au carbone anomérique

La cyclisation des monosaccharide est due à la forte réactivité du carbonyle en C1 pour les aldoses et en C2 pour les cétoses.

-> Pouvoir de réduction :

Aldoses

- présence d'une fonction aldéhyde libre rend les oses réducteurs par l'oxydation de leur carbonyle en carboxyle.
- fonction réductrice est exprimée uniquement si le C anomérique n'est pas impliqué dans une liaison et si l'aldose est sous sa forme linéaire.
- aldoses sont réducteurs quand la fonction aldéhyde en C1 dans leur chaine ouverte peut être oxydée et donc induire une réduction (ex : glucose, galactose et mannose)

Cétoses

- certains cétoses peuvent par énolisation du carbonyle en C2, devenir réducteur
- Par exemple pour le fructose,
 l'hydrogène du C1 interagit avec
 l'oxygène du groupement cétone en
 C2, couplé à un changement de
 double liaison qui se crée entre le C1 et
 C2 = ca donne une structure = énediol.







1)A propos des glucides, donnez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) Les oses sont très solubles dans l'eau
- B) Les aldoses ont une fonction cétone sur leur C1
- C) La plupart des sucres naturels sont de la série D
- D) La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle des oses
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses







1)A propos des glucides, donnez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) Les oses sont très solubles dans l'eau
- B) Les aldoses ont une fonction cétone sur leur C1
- C) La plupart des sucres naturels sont de la série D
- D) La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle des oses
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses







Holosides

Liaisons Osidiques = glycosidiques



Condensation d'une fonction hémiacétal du C anomérique d'un ose à 1 fonction hydroxyle d'un autre ose en libérant une molécule d'eau

Due au fait que la formation de la liaison osidique implique ou n'implique pas les 2 C anomériques, le diholoside sera ou ne sera pas réducteur.

Pour l'être, l'ose doit pouvoir repasser sous sa forme linéaire ce qui est impossible si les C anomériques des 2 oses sont engagés dans une liaison osidique



Holosides

Liaisons Osidiques = glycosidiques



Diholoside NON REDUCTEUR

Tréhalose: a (1→1)

Saccharose (sucrose):

α-D-glucopyranosyl (1

→2)

β-D-fructofuranoside

Composé de 2 oses ayant leur C anomérique pris dans une liaison osidique

- -> ces oses ne peuvent plus reprendre leur forme linéaire
- -> perte du pouvoir réducteur

Diholoside REDUCTEUR

Maltose:

α-D glucopyranosyl

 $(1 \rightarrow 4)$

β-D-glucopyranose

lactose:

β-D-galactopyranosyl

 $(1 \rightarrow 4)$

β-D-glucopyranose

Composé de 2 oses dont le C anomérique d'un des 2 oses n'est PAS engagé dans une liaison osidique avec un OH de l'autre ose

- -> ces oses peut repasser sous forme linéaire
- -> pouvoir réducteur maintenu

HOOSIGES Les polyholosides ou polysaccharides

On différencie les polysaccharides selon leur composition et leur structure :
• selon composition :

Homopolysaccharide

ne contiennent qu'un seul monomère répété n fois (exemple : le glycogène composé uniquement de glucose)

Hétéropolysaccharide

contiennent 2 ou plus de 2 sortes # de monomères

• selon structure :

Branchée

monomères qui sont associés par 2 types de liaisons différentes

Non branchée

monomères sont associés entre eux par le même type de liaison glycosidique



HOOSIGES Les polyholosides ou polysaccharides



Les polyholosides 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

Contrairement aux protéines et aux acides nucléiques, la masse moléculaire (nombre de monomères) des polyholosides n'est PAS définie par le code génétique



Hétérosides



comportent 1 partie glucidique et 1 partie non glucidique

Glycoprotéines (GP)

- hétéroprotéines résultant de la fixation covalente d'une partie glucidique sur une protéine extrêmement diverses
- Certaines sont des protéines solubles, d'autres sont des protéines membranaires
- très répandues dans la nature
- fonctions biologiques variées



Hétérosides (GP)



La structure des GP :

- protéines ayant des cupules glucidiques (glycanes) associées de façon covalente à un acide aminé dans une séquence consensus
- partie protéique = généralement prédominante en taille
- glycanes = ont des chaines courtes (d'une vingtaine d'oses) souvent ramifiés et structurellement diversifiées
- La masse des glycanes est très variable pouvant constituer moins de 4% (IgG), jusqu'à 80% (mucines) de la masse totale des GP.



Hétérosides (GP)



Il existe 2 types de liaison covalente à la protéine

Liaison N-glycosidique

Liaison O-glycosidique

entre la fonction ami<u>de</u> (NH2) de la chaine latérale d'une Asparagine et de la fonction réductrice du 1er ose

entre l'alcool (OH) d'une sérine ou d'une thréonine et la fonction réductrice du 1er ose

Asparagine, Sérine et Thréonine se trouvent dans des séquences consensus

Hétérosides Protéoglycanes (PG)



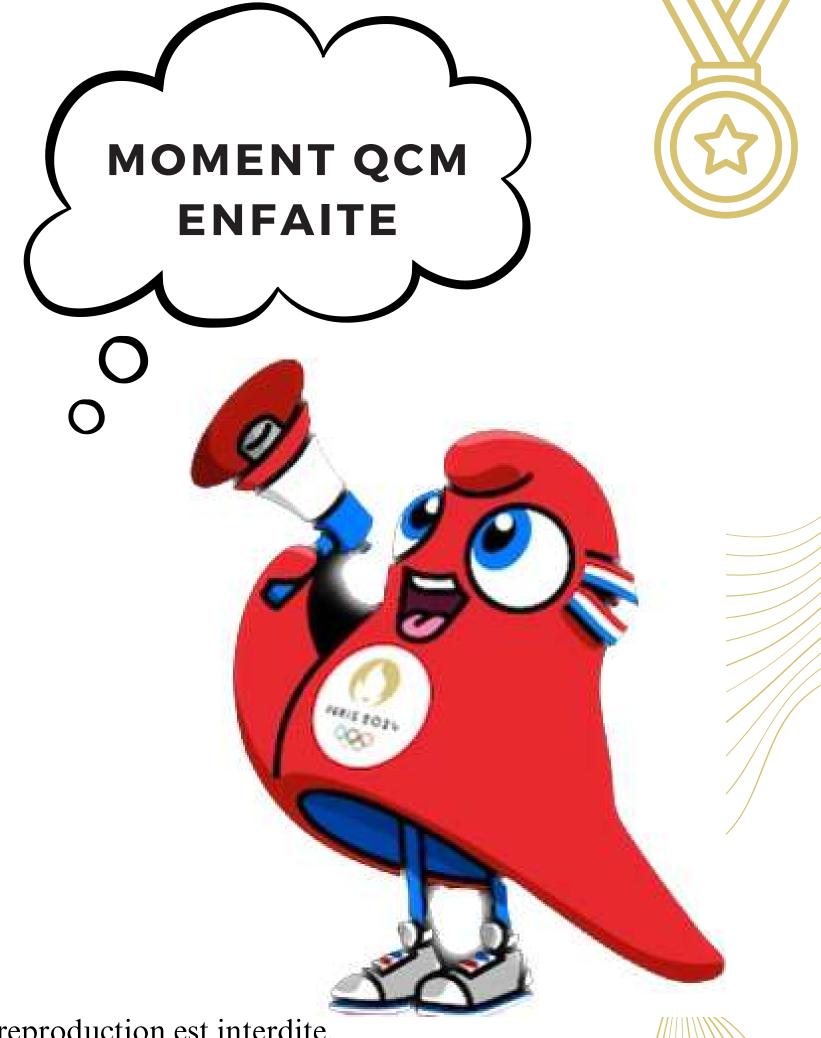
- formés par la liaison entre une protéine et un glycosaminoglycane
- cellules des mammifères peuvent produire 40 types de PG

La structure :

- L'unité de base des PG = noyau protéique lié de façon covalente à une partie glycosaminoglycane qui prédomine en taille (jusqu'à 95% de carbohydrates)
- partie glycosaminoglycane = longues chaines osidiques linéaires (pas de ramifications), formées de répétitions de disaccharide (sucre acide-hexosamine) regroupant des milliers de sucres
- Disaccharides = sucres acides (souvent acide D-glucuronique) lié à hexosamine (D-glucosamine ou D-galactosamin)









A propos des glucides, donnez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) Les GP peuvent réaliser 2 types de liaisons : les N-glycosydique et O-glycosidique
- B) Pour être réducteur, l'ose doit pouvoir repasser sous formes linéaires
- C) Avec l'anomere alpha, l'OH est vers le haut
- D) D-mannose est epimère en C4 avec le D-glucose
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses





A propos des glucides, donnez la ou les proposition(s) exacte(s) :

- A) Les GP peuvent réaliser 2 types de liaisons : les N-glycosydique et O-glycosidique
- B) Pour être réducteur, l'ose doit pouvoir repasser sous formes linéaires
- C) Avec l'anomere alpha, l'OH est vers le haut
- D) D-mannose est epimère en C4 avec le D-glucose
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

