

LES GLUCIDES



Florence Roucher-Boulez

Biochimie BM

- **Glucides alimentaires :**

- Apport énergétique : 50-55% de la ration alimentaire
- Soit 220-250g glucides/jour

- **Source principale : milieu végétal, laitages**

- *fruits, céréales, féculents, miel, lait, sucres raffinés...*

- **50% Amidon (céréales, légumineuses, tubercules)**

- **30-35% Saccharose**

- **Fructose, lactose**



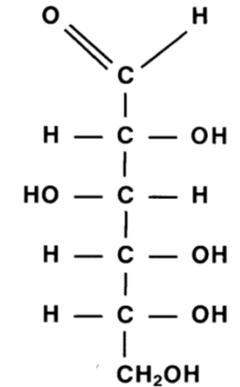
- **Connaitre les « sucres » et leur rôle**
- **Leur constitution**

- **I/ Caractéristiques généraux**
 - 1. Définition
 - 2. Répartitions et fonctions
 - 3. Classification
- **II/ Les oses**
 - 1. Isomérisation des oses
 - 2. Filiation des aldoses
 - 3. Filiation des cétooses
 - 4. Interconversion des oses
 - 5. Structure cyclique des oses
 - 6. Conformation spatiale des oses
 - 7. Propriétés chimiques

- **III/ Les osides**
 - 1. holosides
 - A. Les oligosides
 - B. les polysides
 - i. homogènes
 - ii. hétérogènes
 - 2. hétérosides
 - Les hétéroglycannes
 - a. glycoprotéines
 - b. glycolipides

• 1. Définition

molécules organiques = $(\text{CH}_2\text{O})_n$
« carbohydrate » ou hydrates de carbone (HC)



- chainons carbonés: Au moins 3 atomes de carbones
- plusieurs groupements hydroxyles = un polyalcool
- un groupement carbonyle ($>\text{C}=\text{O}$) : composé aldéhydique ou cétonique
- peut contenir des groupements phosphate, amine ou sulfate

I/Caractéristiques généraux

• 2. Répartitions et fonctions

■ Fonctions énergétiques et nutritives

- Stockage énergétique, réserves
- Carburants
 - Ex: amidon, glycogène, glucose, saccharose



■ Éléments de structure des parois cellulaires

- Ex: cellulose, la chitine



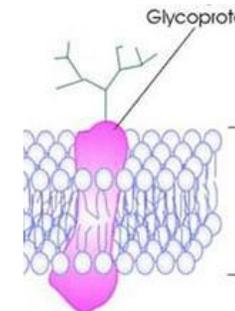
■ Constituants structuraux de l'ADN et de l'ARN

- Ex: Ribose, désoxyribose



■ Rôle de molécule signal

- Liaison avec les protéines et les lipides
- Glycoprotéines, glycolipides
 - récepteurs de déterminants antigéniques ex: groupe sanguin
 - signaux de reconnaissance cellulaire



• 3. Classification

Composés aldéhydiques ou cétoniques d'un polyalcool

■ Les oses = sucres simples ou monosaccharides (non hydrolysable)

■ Nécessairement une fonction carbonyle

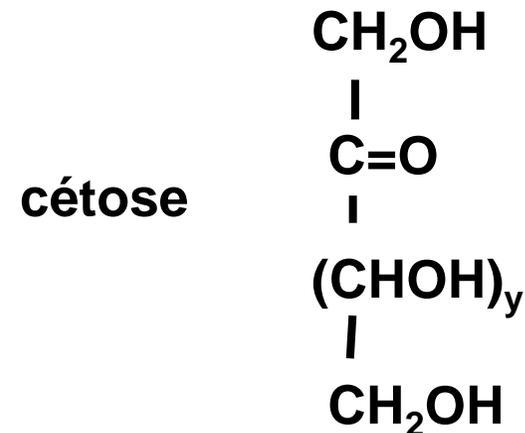
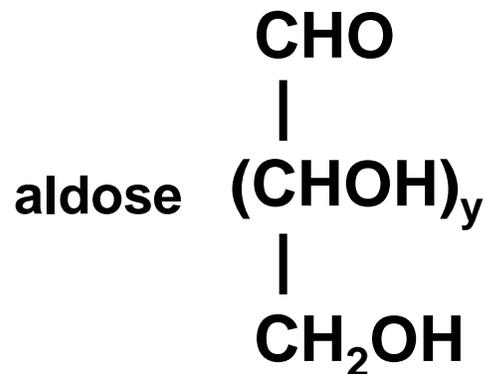
■ Aldéhyde= aldose ou cétone= cétose

■ Et tous les autres carbones portent des fonctions alcool: I^R ou II^R

Au – 2 fonctions alcool



Classification selon le nombre de C et la nature de la fonction carbonyle



- 3. Classification

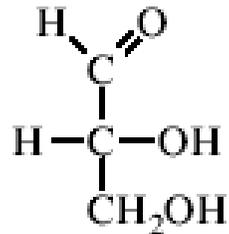
Composés aldéhydiques ou cétoniques d'un polyalcool

- Les oses = sucres simples ou monosaccharides (non hydrolysable)

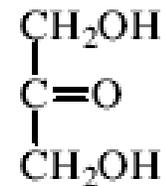
Ex: glucose fructose...

Classification selon le nombre de C et la nature de la fonction carbonyle

Les glucides les + simples avec 3 atomes de C



glycéraldéhyde



dihydroxyacétone

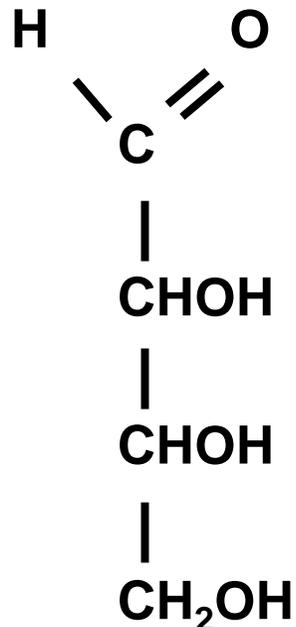
• 3. Classification

Composés aldéhydiques ou cétoniques d'un polyalcool

- Les oses = sucres simples ou monosaccharides (non hydrolysable)

Classification selon le nombre de C et la nature de la fonction carbonyle

Ex: aldotétrose

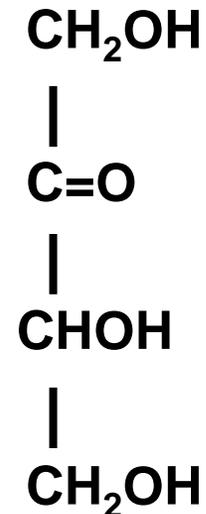


Aldotétrose

4 atomes de Carbone

3 fonctions alcooliques

1 fonction aldéhydique



Cétotétrose

- 3. Classification

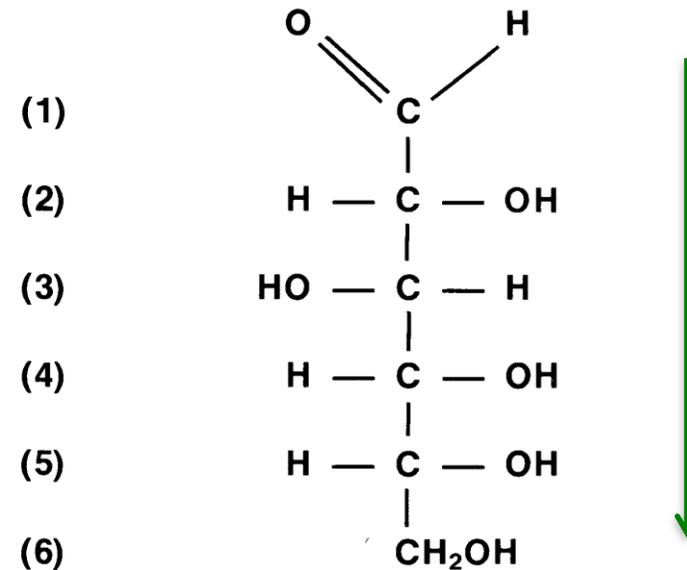
Composés aldéhydiques ou cétoniques d'un polyalcool

- Les oses = sucres simples ou monosaccharides (non hydrolysable)

Classification selon le nombre de C et la nature de la fonction carbonyle

aldohexose

C le plus oxydé : numéro le plus faible



(formule linéaire)

- 3. Classification

Composés aldéhydiques ou cétoniques d'un polyalcool

- Les oses = sucres simples ou monosaccharides (non hydrolysable)



- Les osides = combinaison d'oses (hydrolysable)



- Les holosides

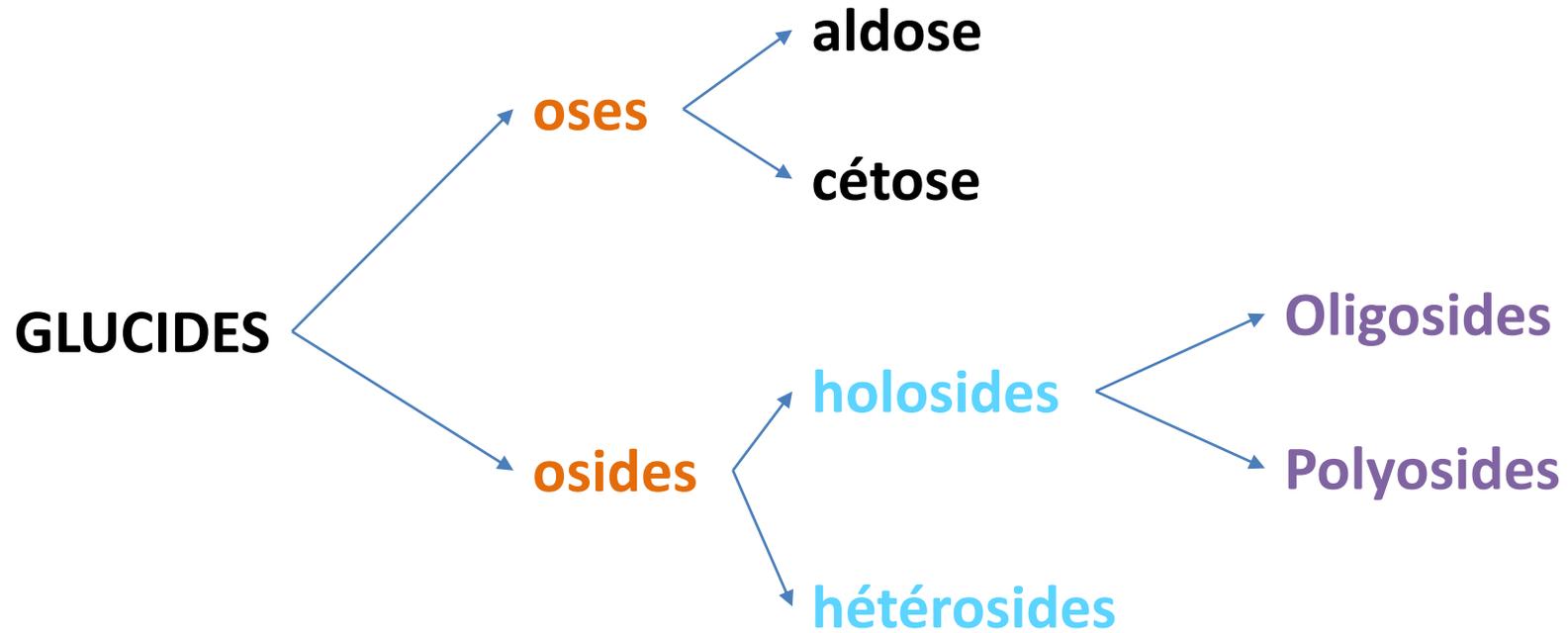
plusieurs molécules d'oses unies par des liaisons glycosidiques

- Oligosides 2 à 10 ex: saccharose

- Polyosides > 10 ex: amidon cellulose

- Les hétérosides

combinaison d'oses + molécule non glucidique= aglycone

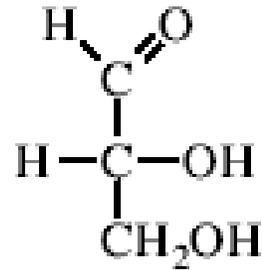


- **I/ Caractéristiques généraux**
 - 1. Définition
 - 2. Répartitions et fonctions
 - 3. Classification
- **II/ Les oses**
 - 1. Isomérisation des oses
 - 2. Filiation des aldoses
 - 3. Filiation des cétooses
 - 4. Interconversion des oses
 - 5. Structure cyclique des oses
 - 6. Conformation spatiale des oses
 - 7. Propriétés chimiques

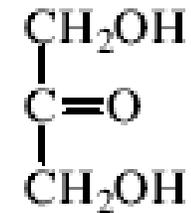
- **III/ Les osides**
 - 1. holosides
 - a. Les oligosides
 - b. les polysides
 - i. homogènes
 - ii. hétérogènes
 - 2. hétérosides
 - Les hétéroglycannes
 - a. glycoprotéines
 - b. glycolipides

• 1. Isomérisie des oses

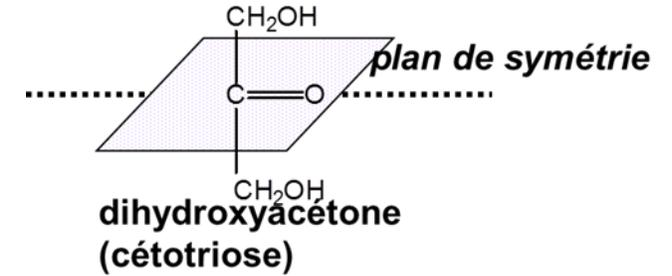
- Tous les oses ont au – 1 carbone asymétrique C^* =quatre substituants de nature différente sauf dihydroxyacétone
- Ex : glycéraldéhyde ($1C^*$)



glycéraldéhyde



dihydroxyacétone



**Même formule brute mais atomes ordonnés différemment =
isomère de constitution**

• 1. Isomérisie des oses

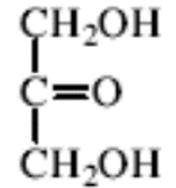
■ Tous les oses ont au – 1 carbone asymétrique

C*=quatre substituants de nature différente
sauf dihydroxyacétone

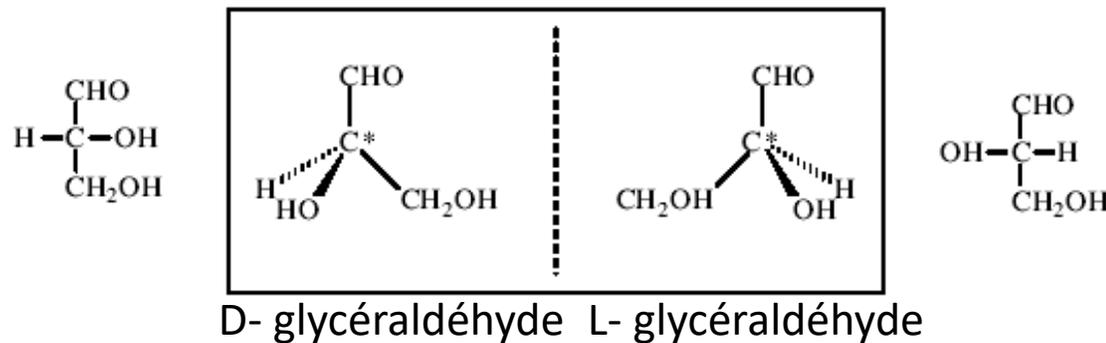
■ Ex : glycéraldéhyde (1C*)

■ Le carbone central du glycéraldéhyde est un centre chiral

■ Il existe 2 molécules qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir et qui ne peuvent se superposer

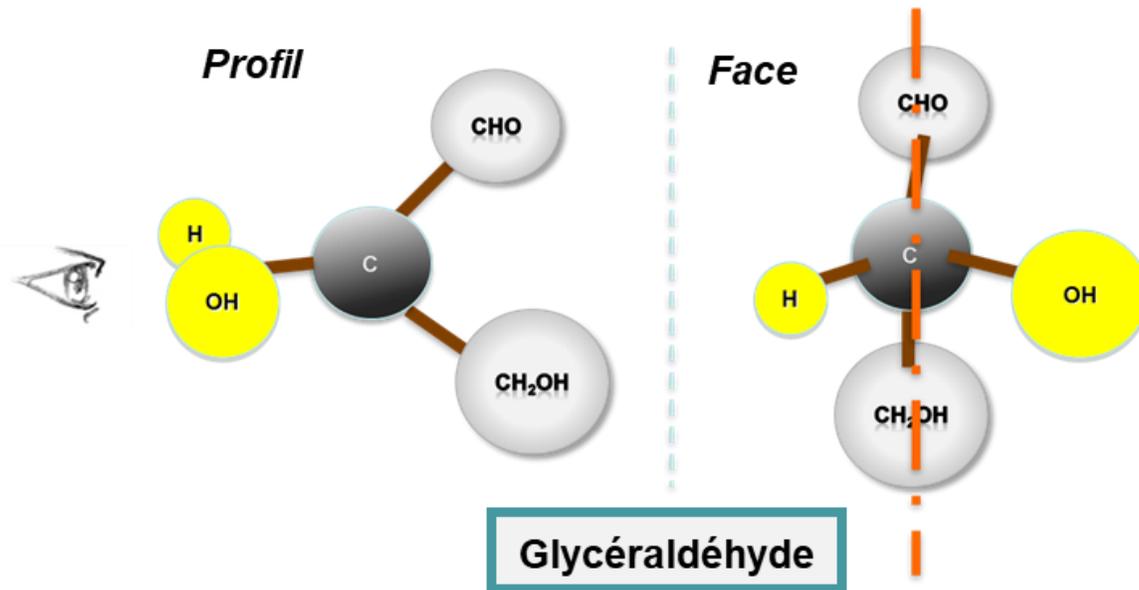


dihydroxyacétone

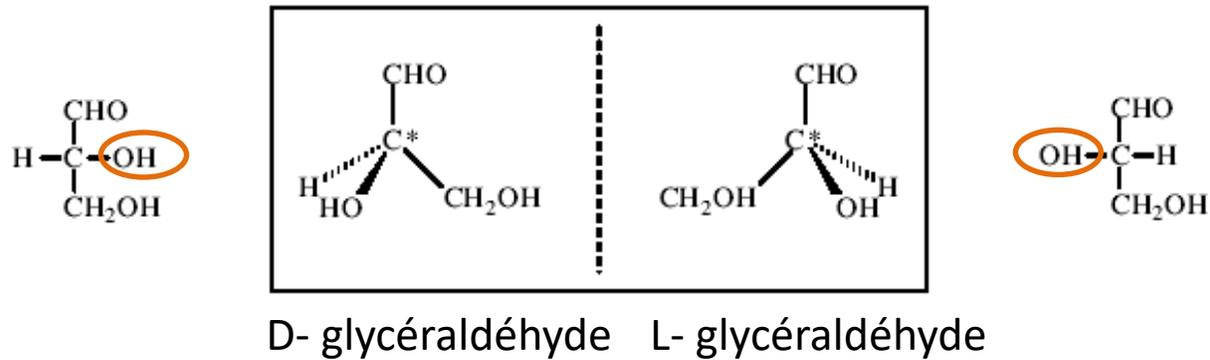


Isomères spatiaux= stéréoisomères et optique=énantiomères

Projection de FISCHER



II/ Les oses



- **On distingue**

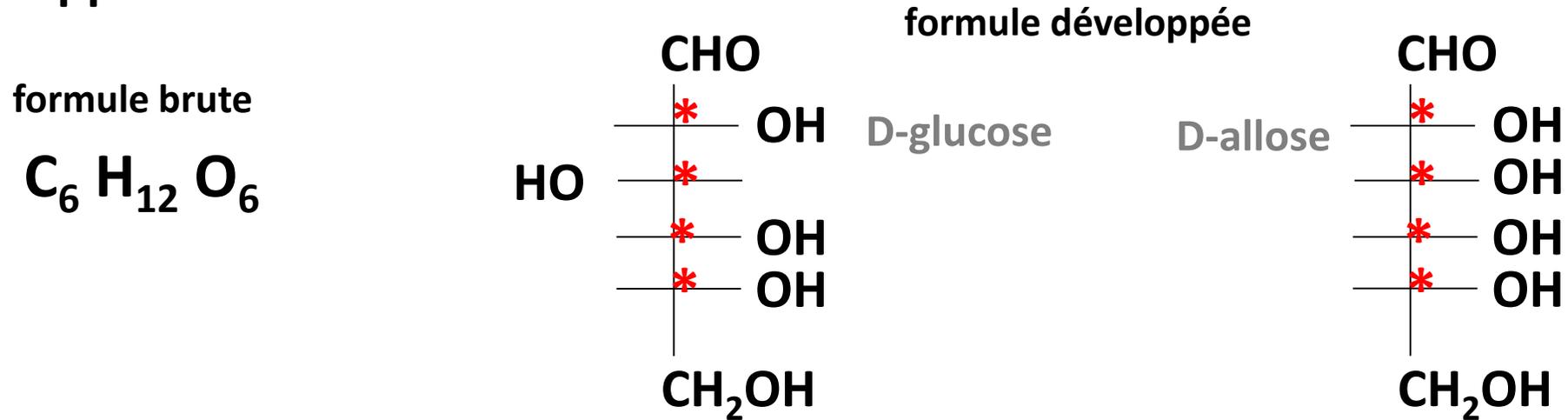
- **D** glycéraldéhyde dont la fonction alcool secondaire est projeté à **droite** de la chaîne carbonée
- **L** glycéraldéhyde dont la fonction alcool secondaire est projeté à **gauche** de la chaîne carbonée

- **famille D ou L ?**

- configuration du carbone asymétrique **le plus éloigné de la fonction carbonyle**
- les oses naturels appartiennent principalement à la série D sauf L-arabinose, L-sorbose, L-fucose et L-rhamnose

• 1. Isomérisie des oses

- Molécules, ayant la même **formule brute**, mais qui diffèrent par leur **formule développée** sont des **isomères**



- Isomères de constitution
 - Ordre des atome ou groupement fonctionnels différents
- Isomères spatiaux= **stéréoisomères**
 - **Les énantiomères**: images ds le miroir. Les propriétés chimiques et physiques sont identiques sauf le pouvoir rotatoire
 - **Les diastéréoisomères**: pas des images dans le miroir. Configuration différente sur les C. propriétés physiques et chimiques différentes

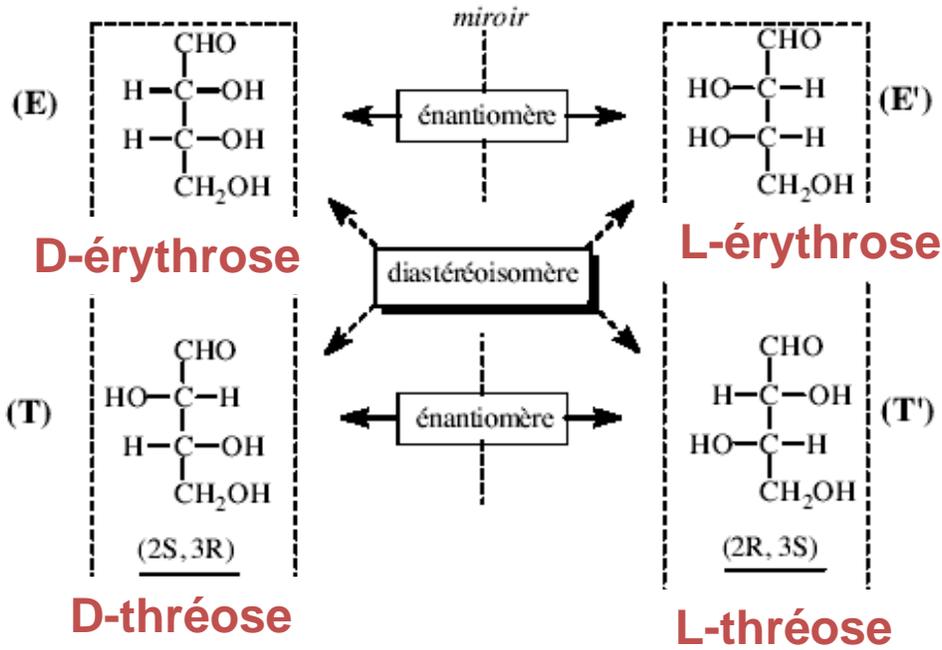
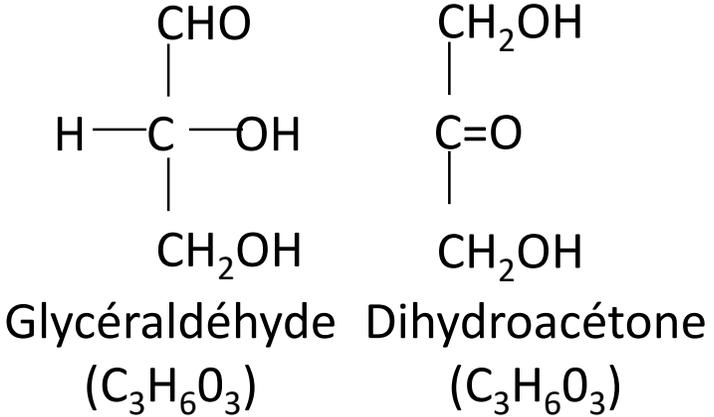
ISOMERES
 même Formule brute,
 mais Formule développée différentes

Isomères de constitution ≠

- ordre des atomes
- groupements fonctionnels

Stéréo-isomères

- même ordre des atomes
- orientation dans l'espace différente



- 1. Isomérisie des oses

Énantiomères = isomères qui sont l'image l'un de l'autre dans un miroir

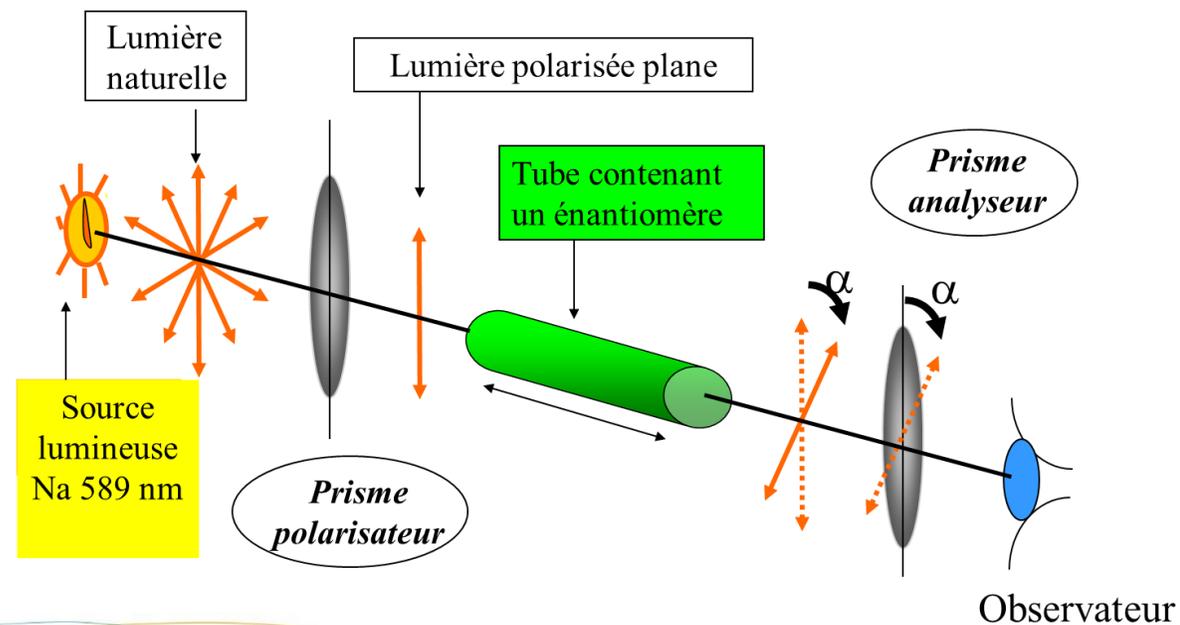
Ce type de molécule possède au – 1 centre de chiralité

il s'agit souvent d'un C asymétrique

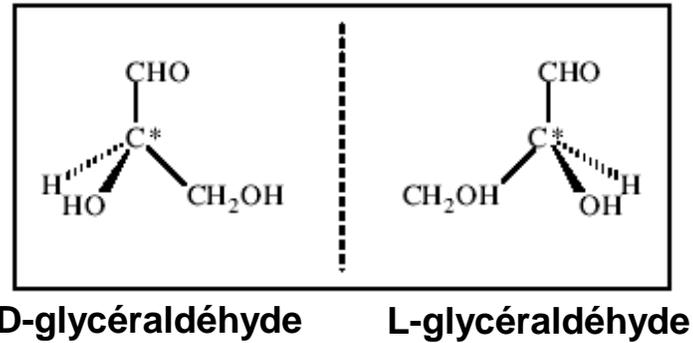
ils diffèrent par leur **pouvoir rotatoire**:

ils dévient d'un certain angle le plan oscillatoire de la lumière polarisée

- si déviation à droite, **signe +** précède la valeur de l'angle
- si déviation à gauche, **signe -**



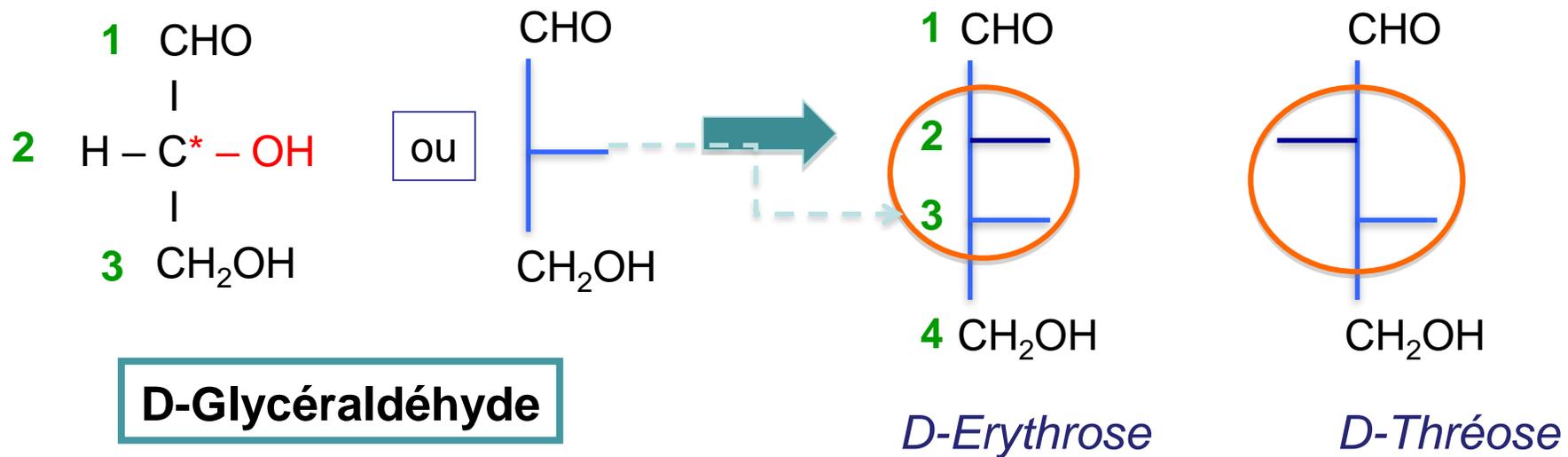
II/ Les oses



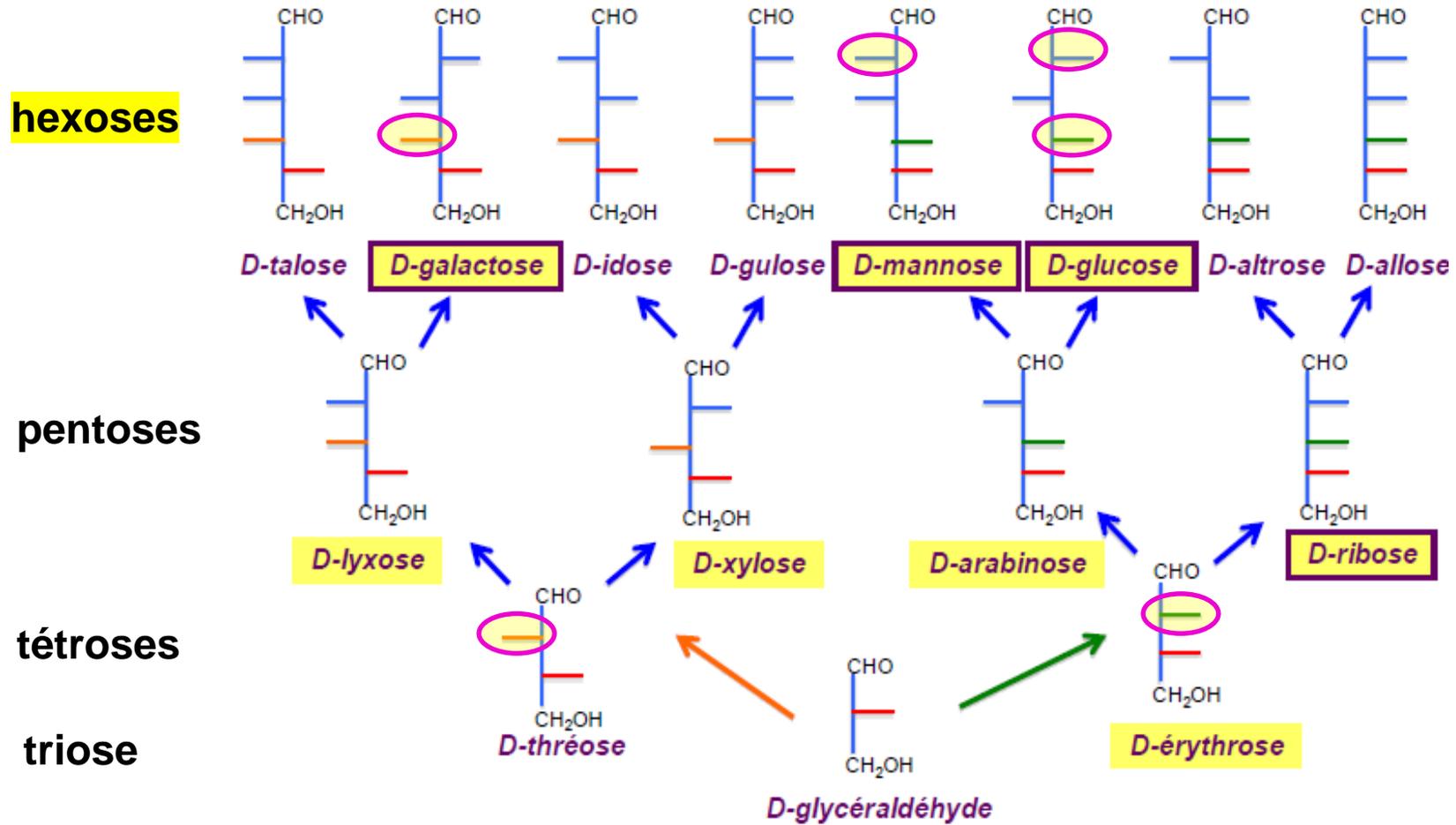
- L'un des énantiomère du glycéraldéhyde :
 - **dévie la lumière vers la droite de +14°:**
D-glycéraldéhyde = **dextrogyre = signe +**
 - **l'autre vers la gauche de -14°:**
L-glycéraldéhyde = **lévogyre = signe –**
- mélange équimoléculaire des 2 :
pas d'activité optique = **mélange racémique**

2. Filiation des aldoses

- nombre de C de la chaîne : tétroses, pentoses etc...
- apparition d'un nouveau C* : nouvelle possibilité d'isomérisation du C2



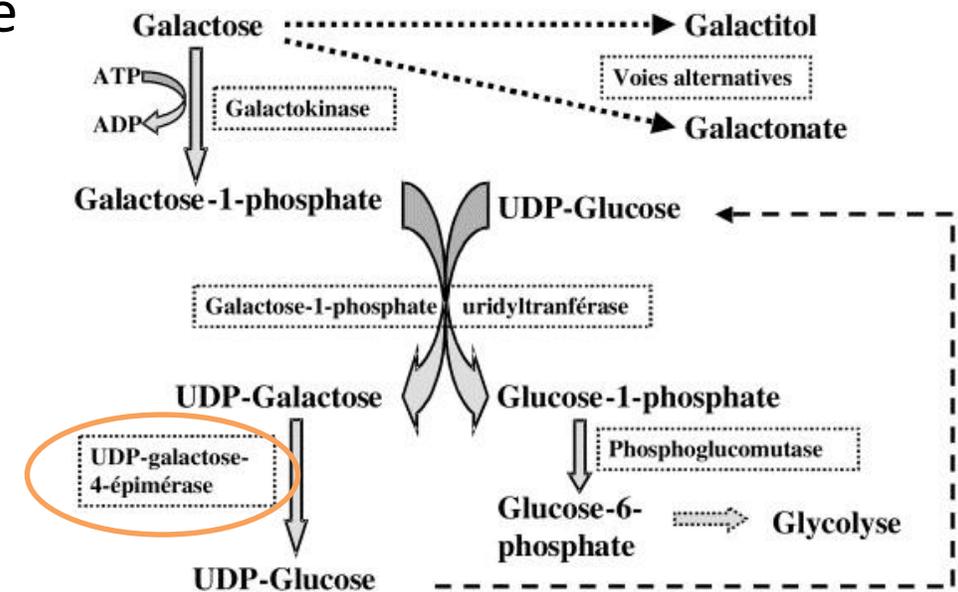
- Filiation des aldoses :



≠ par 1 C asymétrique = épimères réalisés par des épimérase

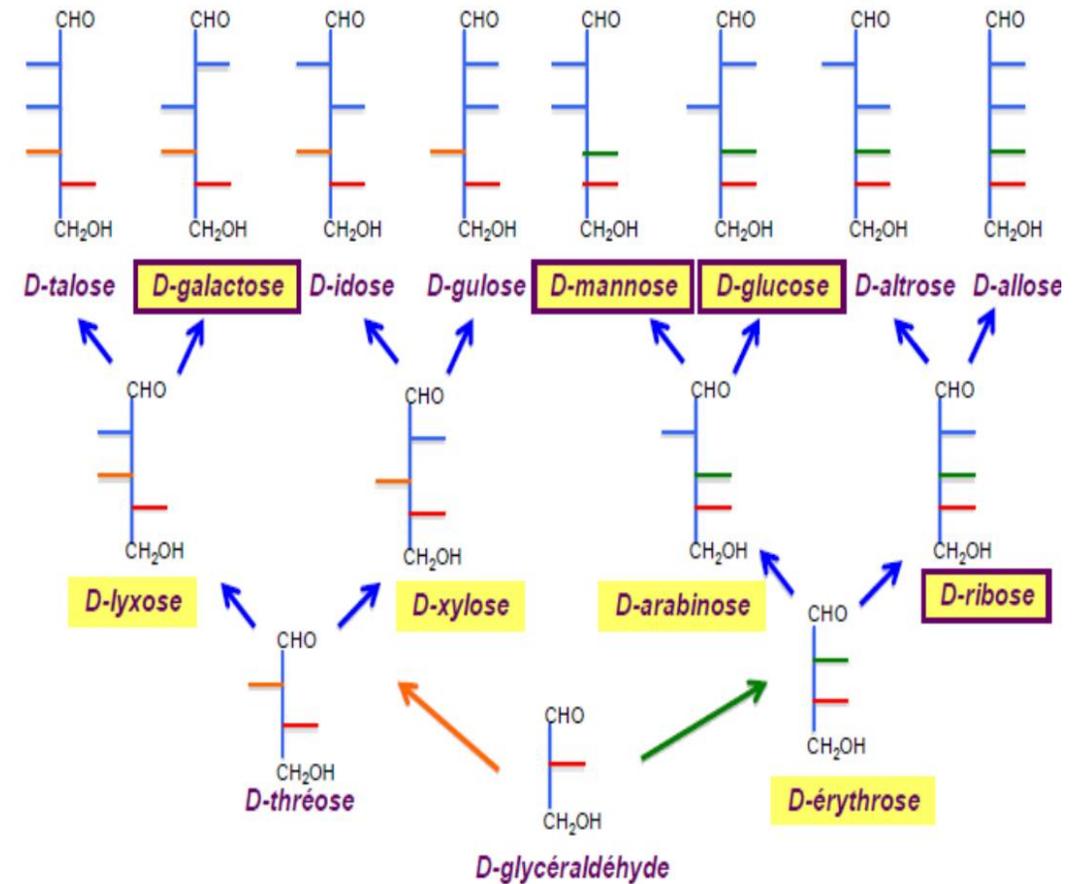
- **Ex. en pathologie: Galactosémie congénitale:**

- Déficit des enzymes permettant l'épimérisation du galactose en glucose (ex: UDP galactose-4-épimérase)
- accumulation de galactose
- Défaillance hépato-cellulaire, retard de développement mental et psycho-moteur, cataracte
- TTT : Alimentation pauvre en lactose et galactose



2. Filiation des aldoses

- **nbre centre chiraux = C asymétriques = $n-2$ C (totaux)**
- 2^n centre chiraux stéréoisomères et 2^{n-1} couples d'énantiomères
- Ex : aldohexose à 6 atomes de C : 4 C*
- $2^4 = 16$ stéréoisomères dont $2^3 = 8$ couples d'énantiomères
(8 aldohexoses de série D et 8 de série L)



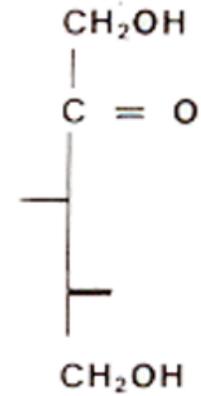
- 3. Filiation des cétooses

cétooses naturels: le groupement cétone est toujours porté par le C2

(Voie des pentoses-phosphate)

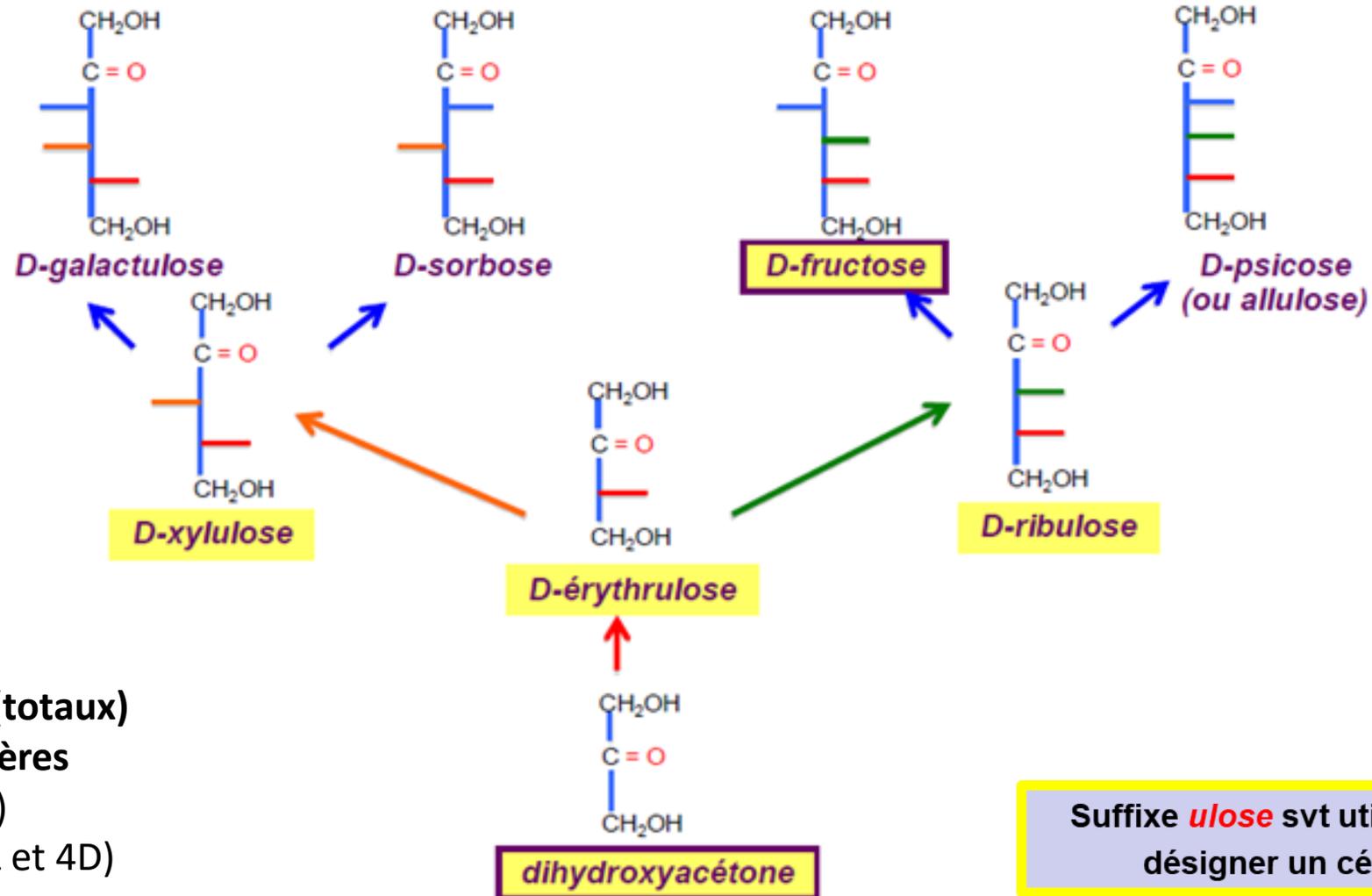


D-ribulose



D-xylulose

• 3. Filiation des cétooses (-ulose)



nbre centre chiraux =

C asymétriques = n-3 C (totaux)

2ⁿ centre chiraux stéréoisomères

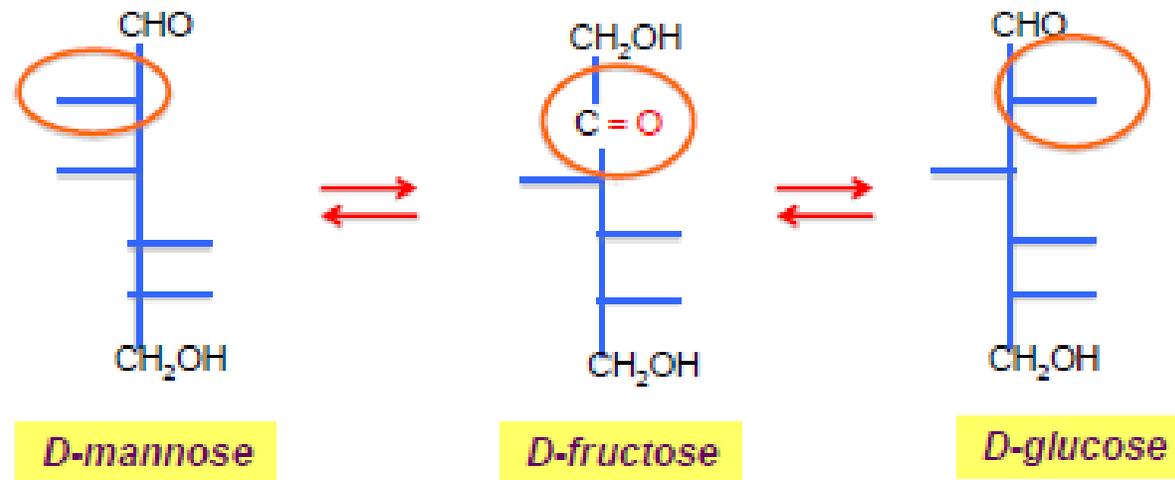
hexocétoses 3C* (6-3)

2³ stéréoisomères (4L et 4D)

Suffixe **ulose** svt utilisé pour désigner un cétoose

- 4. Interconversion des oses :

- C'est la transformation « Aldose (C_n) ↔ Cétose (C_n) ».
- Ce sont des réactions équilibrés réalisé par des **isomérases**



Réactions du métabolisme intermédiaire chez l'homme

- **Activité optique dans la filiation des oses**

- D- glycéraldéhyde : + (dextrogyre)

- L-glycéraldéhyde : - (lévogyre)

- Au-delà de 3 C : sens + ou - : résultante algébrique des effets propres de chaque OH

- Ex : D(+) glucose : dévie la lumière à droite

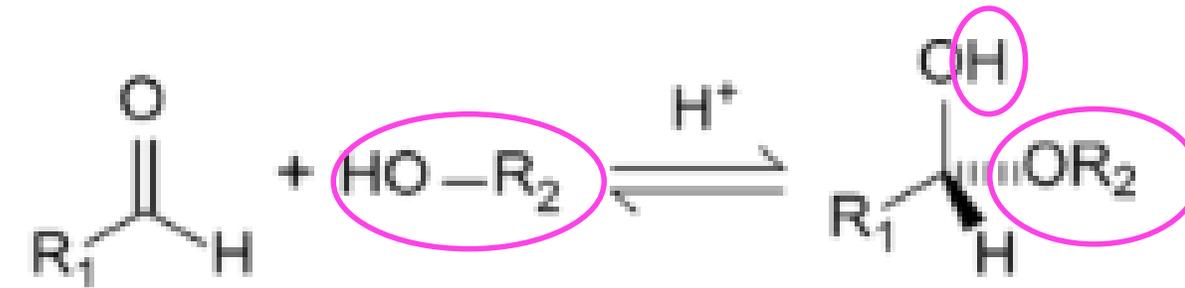
- D(-) fructose : dévie la lumière à gauche

- 5. Structure cyclique des oses

Formes prédominantes en solution

le groupement aldéhyde ou cétone réagit avec une fonction hydroxyle

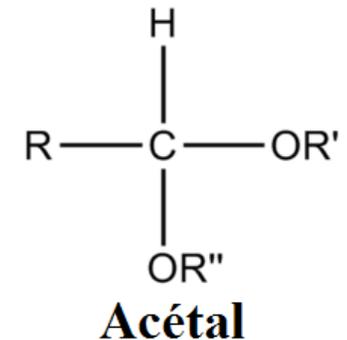
- Formation d'un héli-acétal (aldéhyde + alcool)



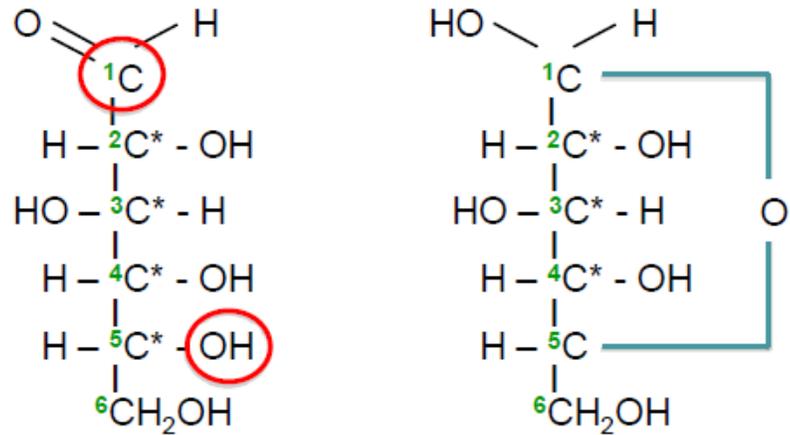
Aldehyde

Alcohol

Hemiacetal

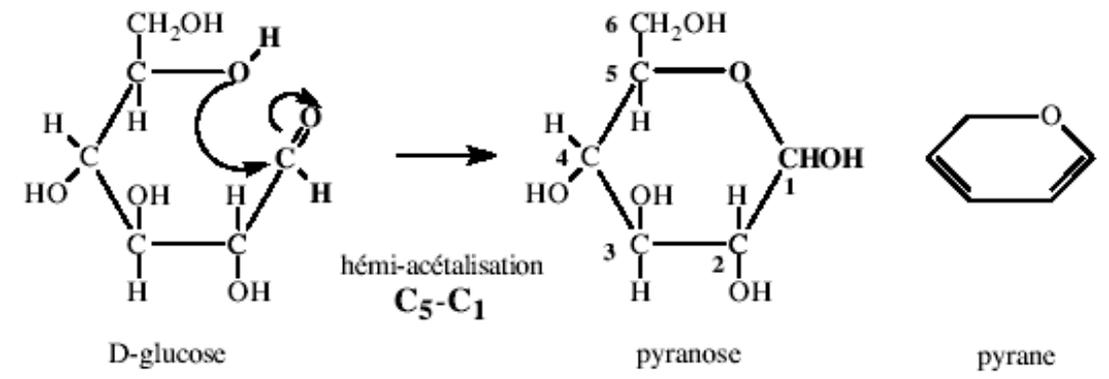


- Pour les aldohexoses la forme habituelle stable est la liaison **C1-C5**

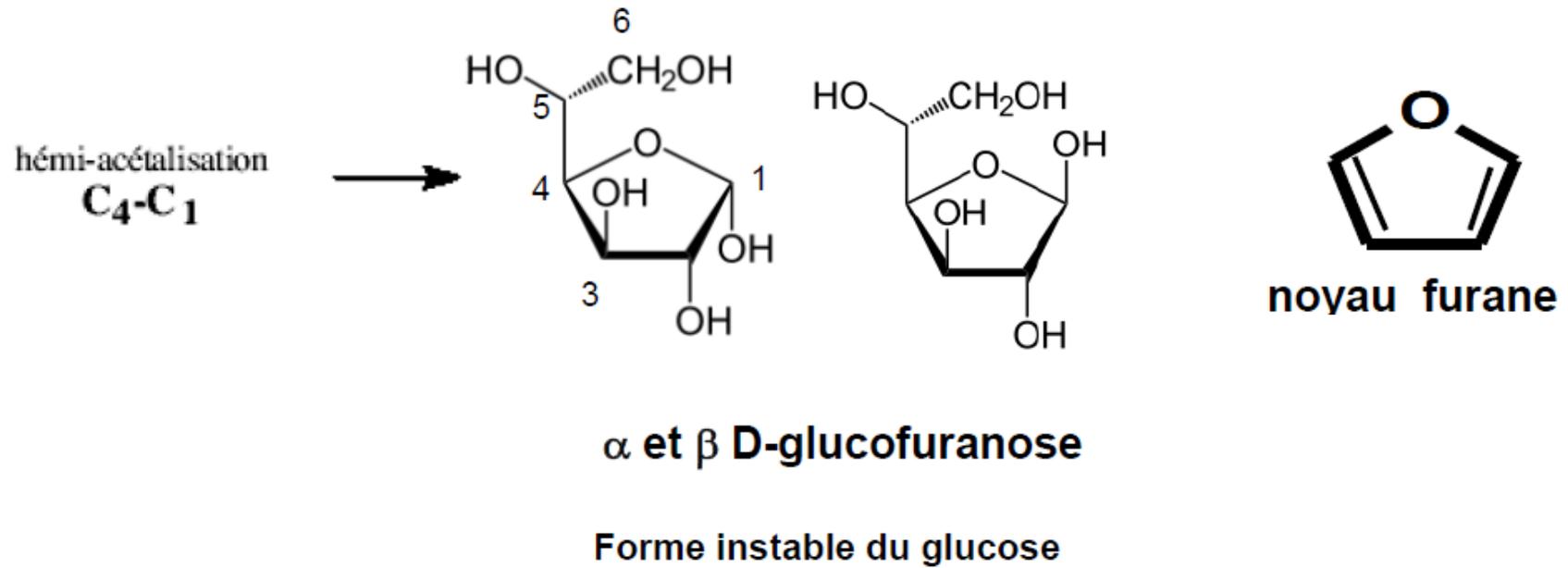


Pont oxydique

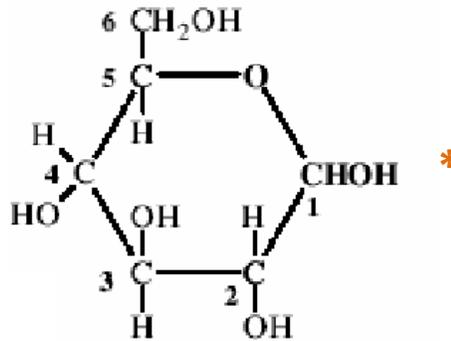
Formule cyclique



- Pour les aldoses la forme instable est la liaison **C1-C4**

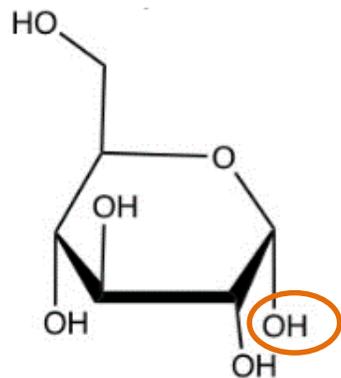


- **Cyclisation : nouveau centre d'asymétrie sur C1 (dans le cas des aldoses) :**

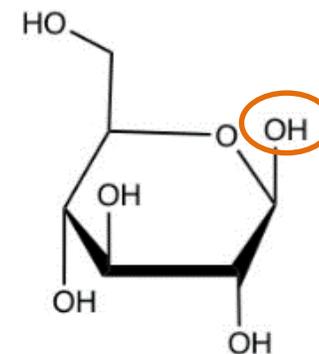


- **2 anomères**

diffèrent par la configuration stéréochimique d'un seul C

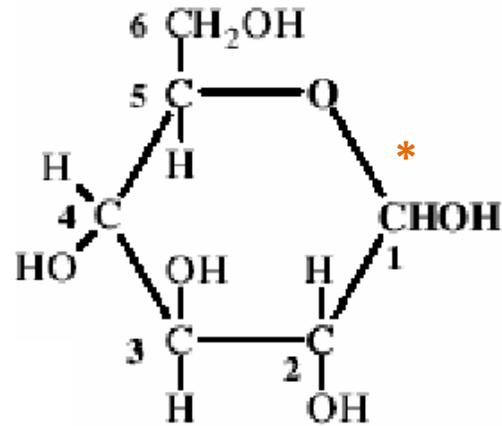


α -D-glucopyranose



β -D-glucopyranose

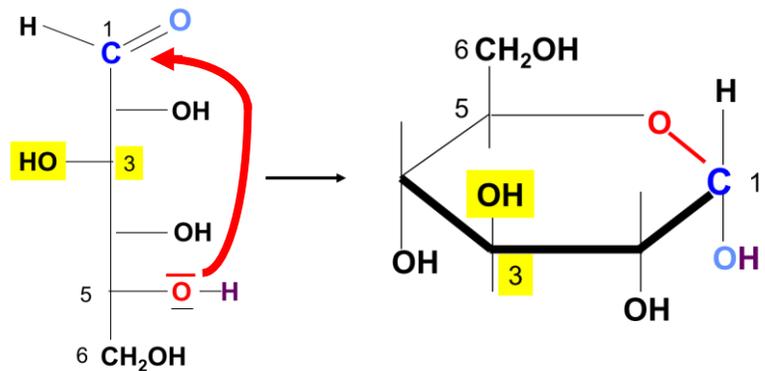
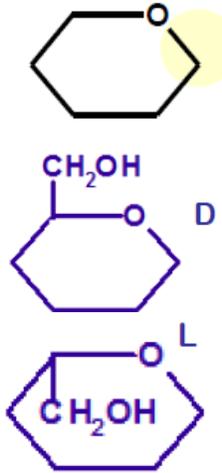
- **Cyclisation : nouveau centre d'asymétrie sur C1 (dans le cas des aldoses) :**



La structure cyclique multiplie le nombre d'isomères par 2 :
8 D-aldohexoses → 8 α-D-aldohexoses et 8 β-D-aldohexoses
4 D-cétohexoses → 4 α-D-cétohexoses et 4 β-D-cétohexoses

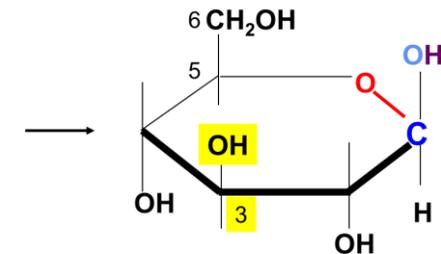
- **Représentation de Haworth:**

- 1) Chaîne carbonée et pont oxydique dans un plan
- 2) Oxygène orienté dans le coin en haut à droite
- 3) -CH₂OH placé en haut pour les D- et en bas pour L-
- 4) OH à droite en Fisher → en bas en Haworth
OH à gauche en Fisher → en haut en Haworth
- 5) α-sucres ont le groupe -CH₂OH et l'OH anomérique en trans
- 6) β-sucres ont le groupe -CH₂OH et l'OH anomérique en cis

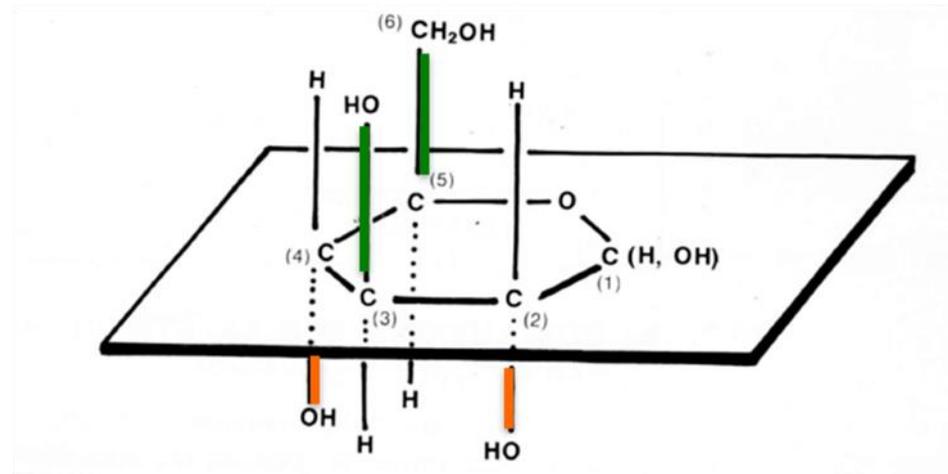
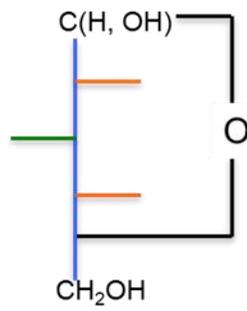


Anomère α

α-D-glucopyranose



β-D-glucopyranose



- Dans un ose libre, en solution, il existe un équilibre entre les anomères α (1/3) et β (2/3) par **Mutarotation**

mais la configuration devient fixe et définitive dans les structures polyosidiques

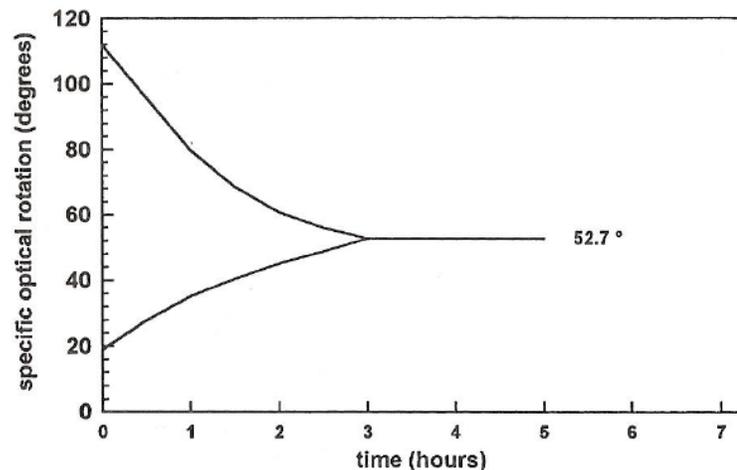
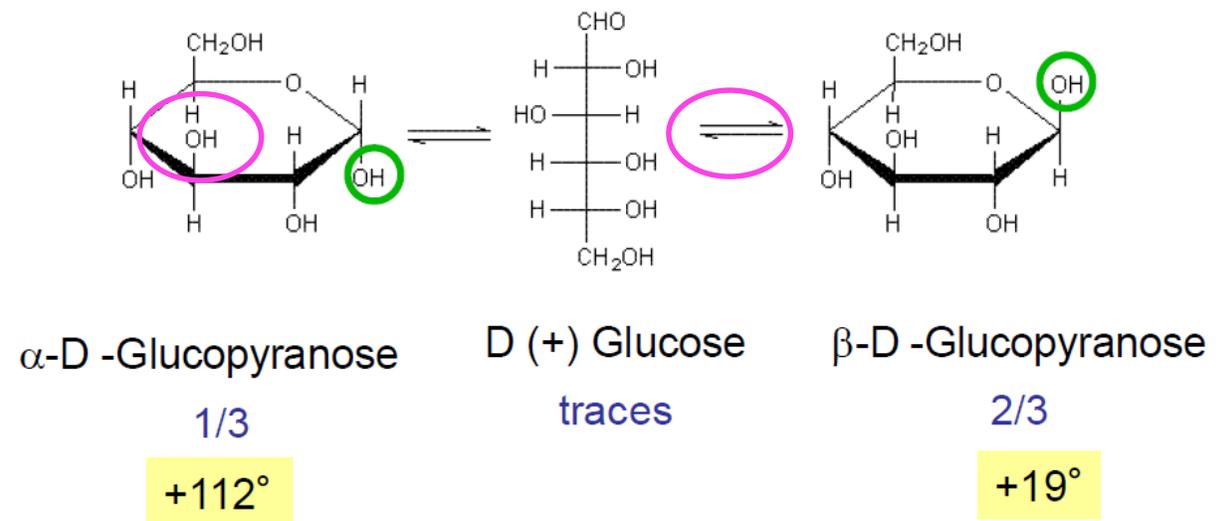
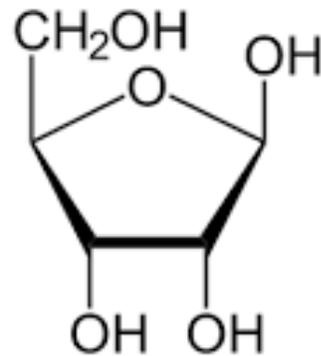


Figure 2.1. Change in the specific optical rotations of water solutions of the two forms of D-glucose (α -D-glucose, $[\alpha] = +112^\circ$ and β -D-glucose, $[\alpha] = +19^\circ$) with time.



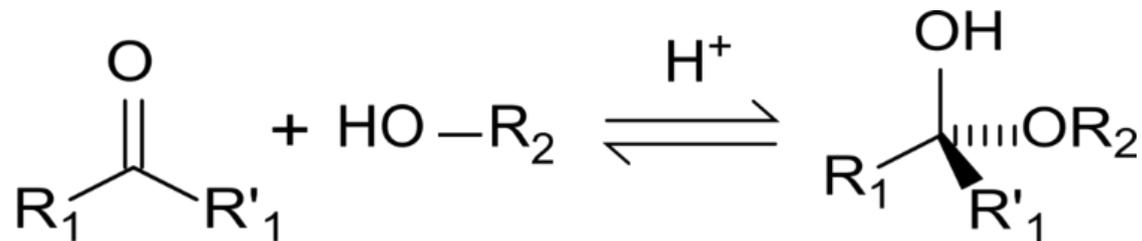
- **D Ribofuranose**

- La forme furanique est la forme habituelle des pentoses combinés dans les acides nucléiques (ARN).
- Le β -D Ribofuranose est lié aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides).
- Il intervient dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP.



Dans le Désoxyribose le OH en 2 est remplacé par H (ADN)

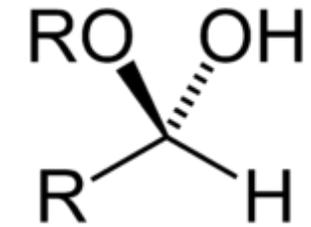
- Réaction entre une cétone et un alcool
- **Formation d'un hémicétal**



Ketone

Alcohol

Hemiketal



hemiacetal

Noyau à 6 sommets

pyranose

entre C2 et C6

Noyau à 5 sommets

furanose

entre C2 et C5

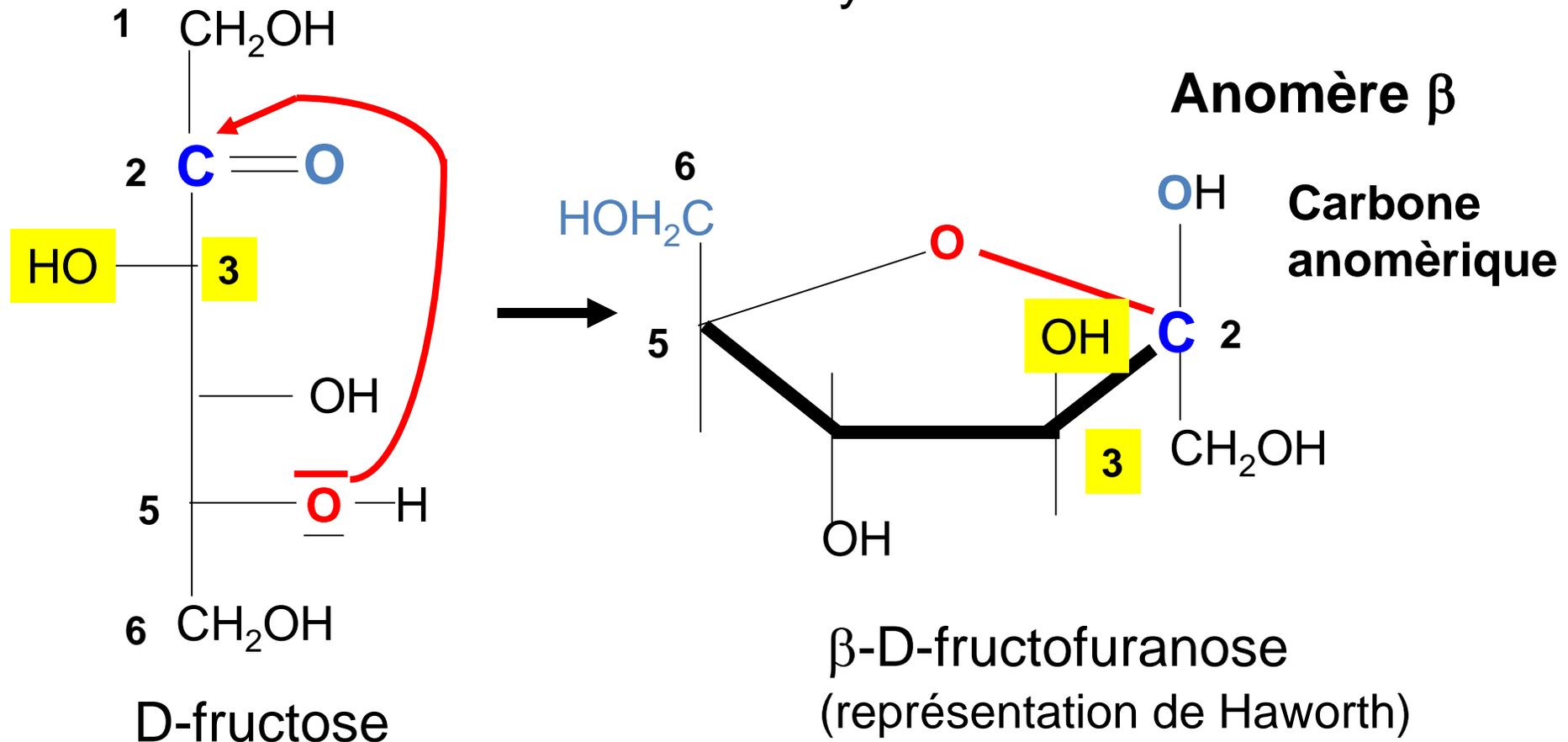
Stabilité des cycles : fonction de l'ose considéré. **Schématiquement** :

-**Aldohexoses** : plus stables en cycle *pyranique*

-**Cétohexoses** : plus stables en cycle *furanique*

Cyclisation des oses par hémiacétalisation Intramoléculaire : D-fructose

5 → 2 : cycle furanne



Le C2 est le C anomérique pour les cétooses

- **D-fructose**
 - Cétohexose naturel (fruits, miel)
- Composant du **saccharose** : **β - FRUCTOFURANOSE**
- Etat cristallisé : forme **β - FRUCTOPYRANOSE (gout sucré), miel**



Le chauffage transforme la forme pyranose en furanose d'où diminution du gout sucré, utilisation comme édulcorant pour les boissons froides

- Dénomination d'un ose

| | | | | | |
|------------|----------|---------------|--------------|------------|--------------------------|
| α - | D | gluco | pyran | ose | (α Glcp) |
| β - | D | fructo | furan | ose | (β Fruf) |
| β - | D | ribo | furan | ose | (β Ribf) |
| | 2 | 3 | 4 | 5 | |

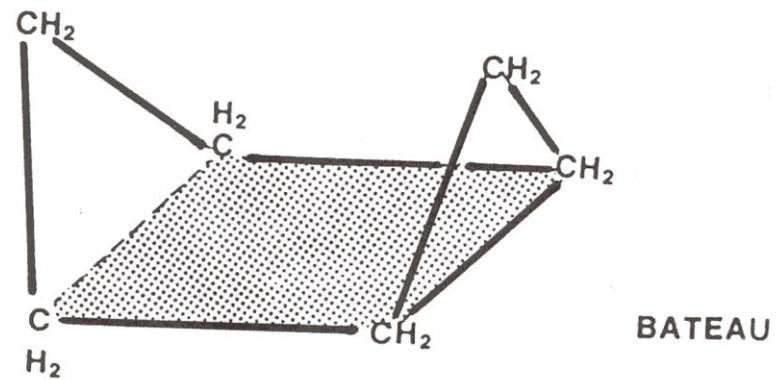
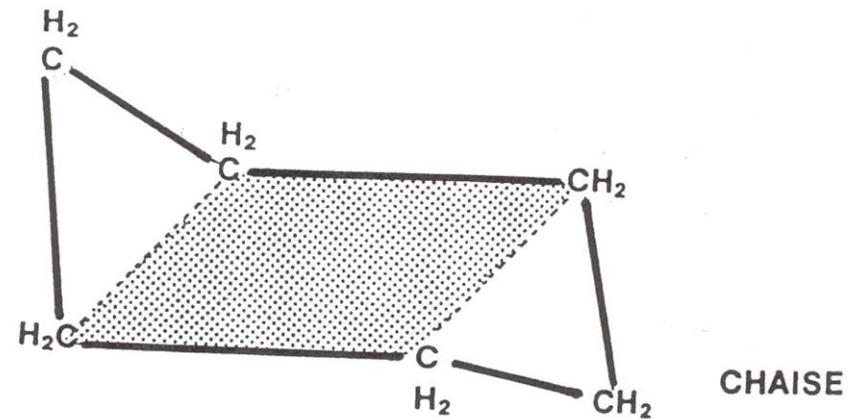
- 6. Conformation spatiale des oses

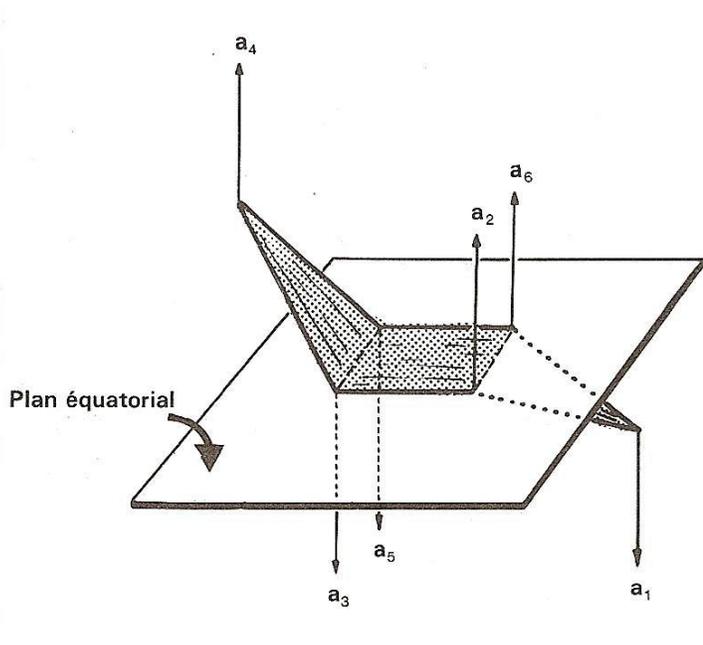
- Conformation spatiale d'un hétérocycle pyranique:

Conformation : différents arrangements spatiaux qui peuvent être obtenus par des rotations autour de simples liaisons

- La conformation spatiale des hétérocycles à 5 ou 6 atomes n'est pas plane
- La stabilité d'une conformation est d'autant plus grande que les interactions de répulsion entre les substituants est faible

- Conformation spatiale du cyclohexane :

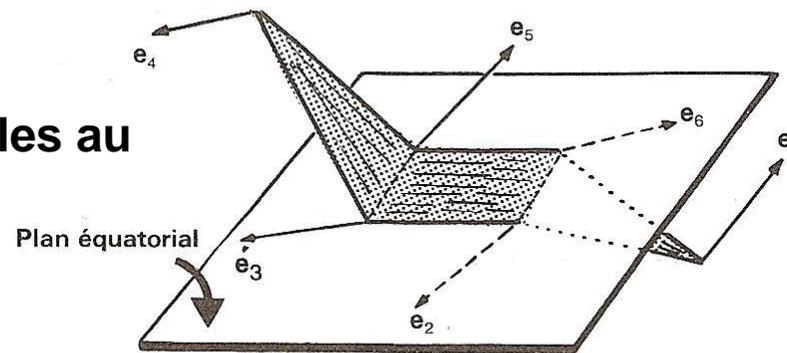




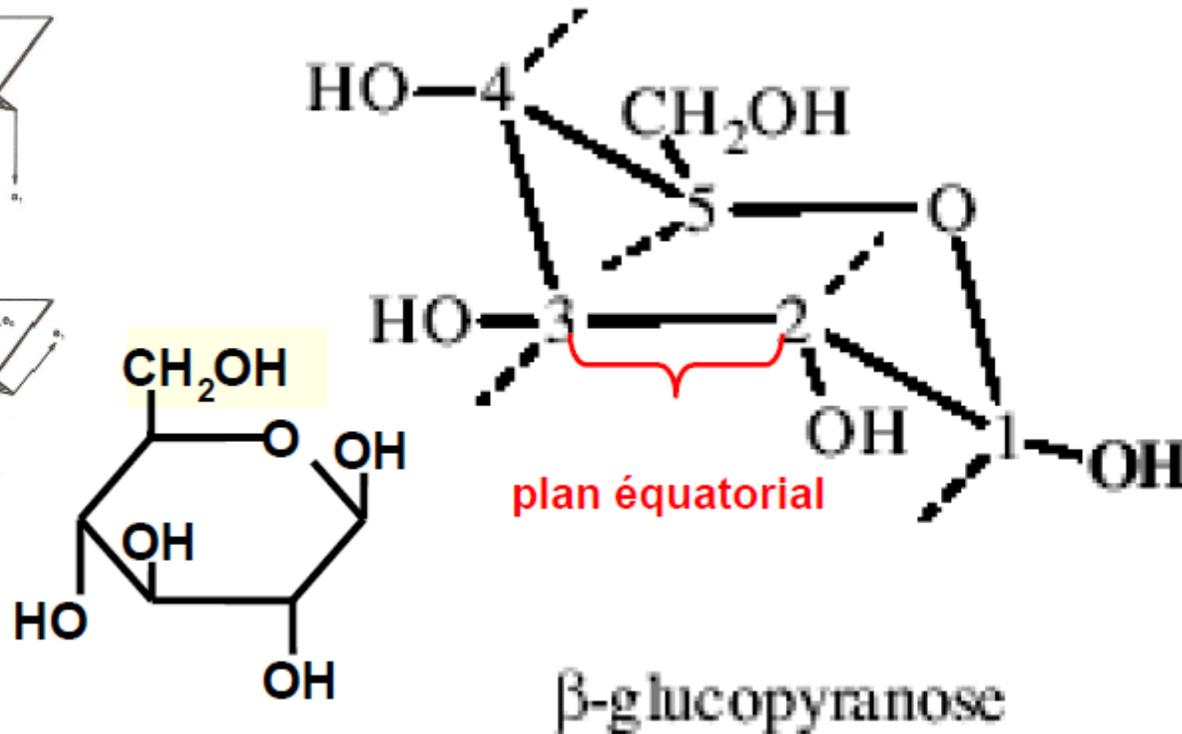
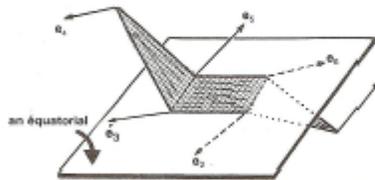
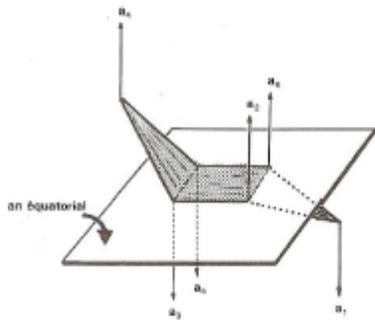
(substituents axiaux : perpendiculaires au plan)

Alternance des substituents axiaux haut et bas, idem pour les équatoriaux

(substituents équatoriaux : parallèles au plan)



Les hexoses naturels ont la configuration « chaise » à l'état libre



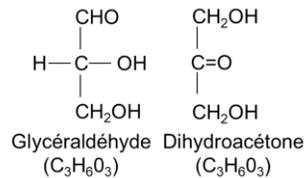
- β -D-glucose : le seul D-aldohexose dont les 5 substituants sont en position équatoriale (donc le plus stable : substituants éloignés les uns des autres)

En résumé

ISOMERES
même Formule brute,
mais Formule développée différentes

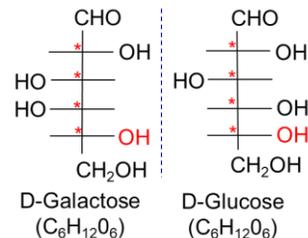
Isomères de constitution ≠

- ordre des atomes
- groupements fonctionnels

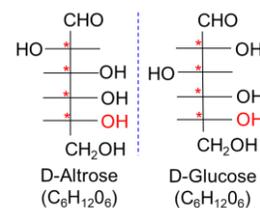


Epimères

≠ par 1 C asymétrique



Diastéréoisomères
pas images en miroir



Anomères

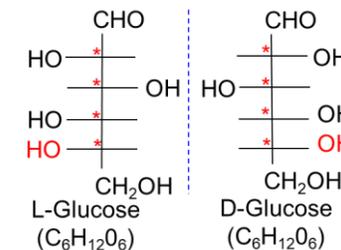
≠ par 1 C asymétrique
apparu à cause de la
formation d'un cycle

Stéréo-isomères

- même ordre des atomes
- orientation dans l'espace différente

Enantiomères

images en miroir non
superposables

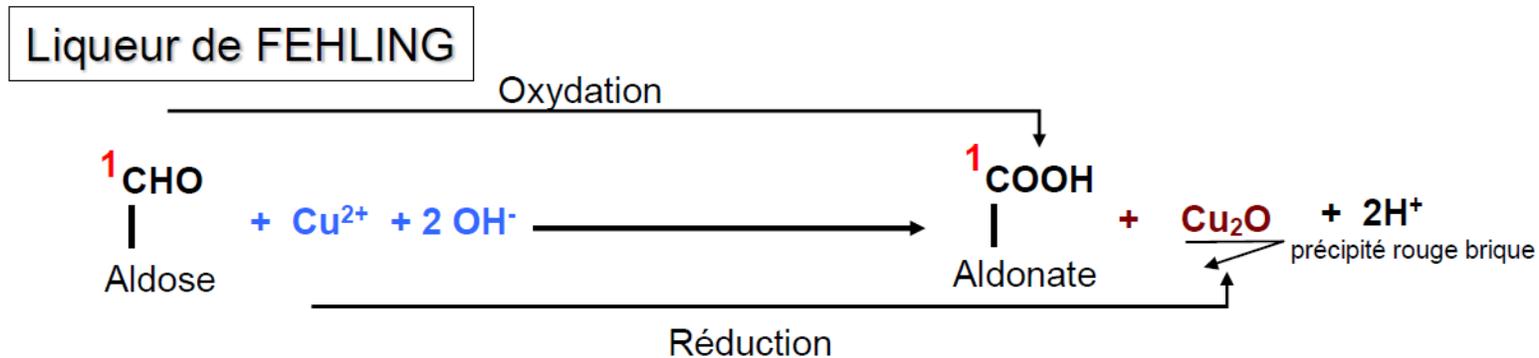


- 7. Propriétés chimiques

- Réducteur en milieu alcalin

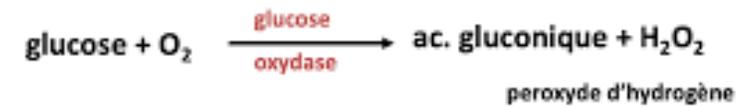
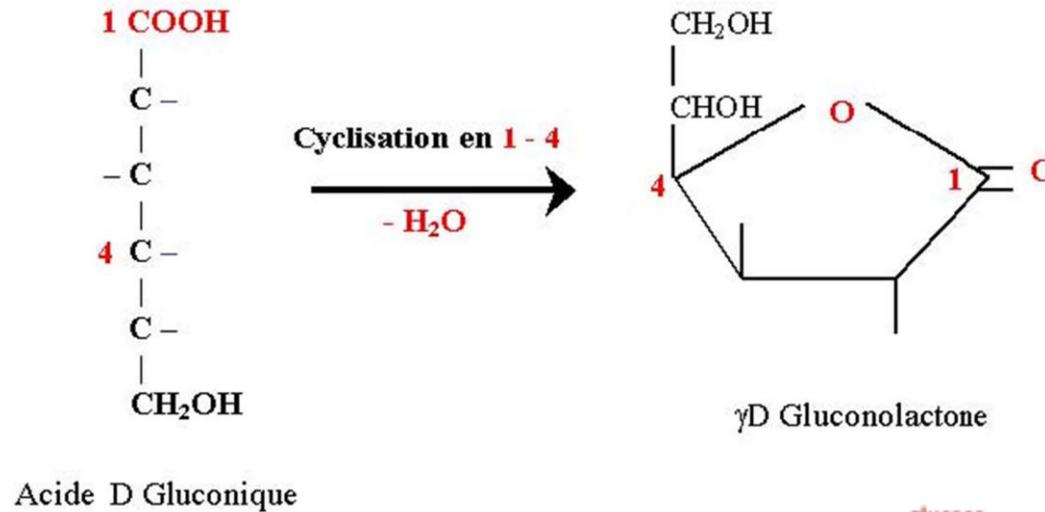
Ex ose réducteur : Le glucose reagit avec l'Hb -> Hb glyquée suivie dans le diabète

Ppté utilisée en labo autrefois pour la détection de glucose dans les urines

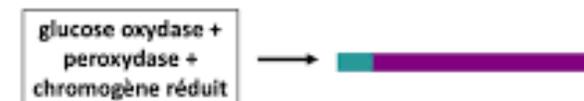
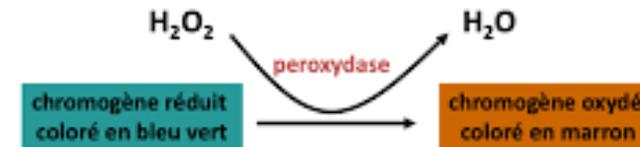


- **Acides aldoniques (« -onique ») oxydation en C1**

- On les obtient par **oxydation de la fonction hémiacétalique** des aldoses par les halogènes comme l'iode (les cétooses ne réagissent pas).



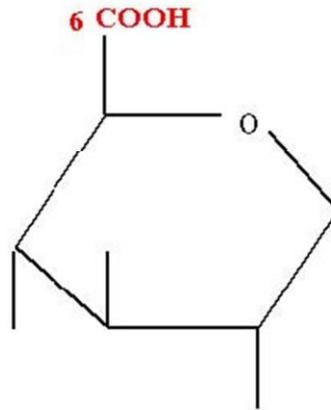
Ex : Dosage du glucose en présence de glucose oxydase



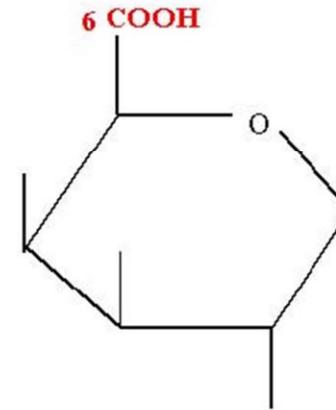
- **Acides uroniques (« -uronique »)**

- On les obtient par **oxydation de la fonction alcool primaire sur le C6.**

Acide β D Glucuronique



Acide α D Galacturonique

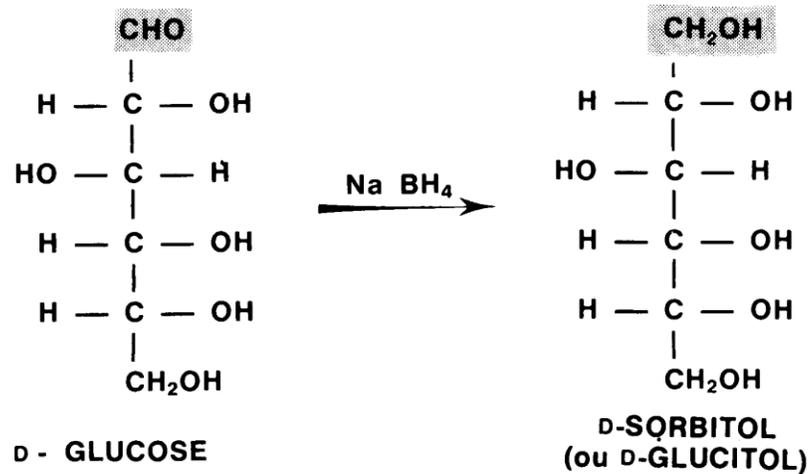


- Ce sont des constituants des Glycosaminoglycanes (GAG)
- Leur rôle biologique est essentiel dans la détoxification hépatique par glucuroconjugaison pour une élimination urinaire glucuronyl-transférase hépatique

• 7. Propriétés chimiques

■ Réduction de la fonction aldéhyde en alcool (« -itol »)

donne des polyalcools (voie chimique ou enzymatique)



propriétés édulcorantes

Glc : *Sorbitol*

Man : *Mannitol*

Gal : *Galactitol*

En pathologie: voie du sorbitol : formation de fructose à partir du Glucose, majoré dans le diabète avec risque de dépôt

• 7. Propriétés chimiques

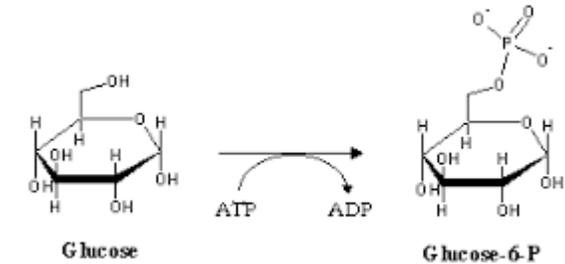
■ Estérifications des fonctions alcool

■ par l'acide phosphorique

Ester de phosphate = formes métaboliquement active des oses souvent sur fonction alcool 1^r (C6 des hexoses)

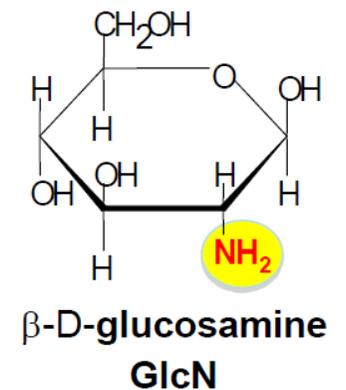
Moins fréquemment sur le C anomère Glc-1-P

■ par un sulfate en C2 ou C6, surtout dans les glycosaminoglycanes GAGs.

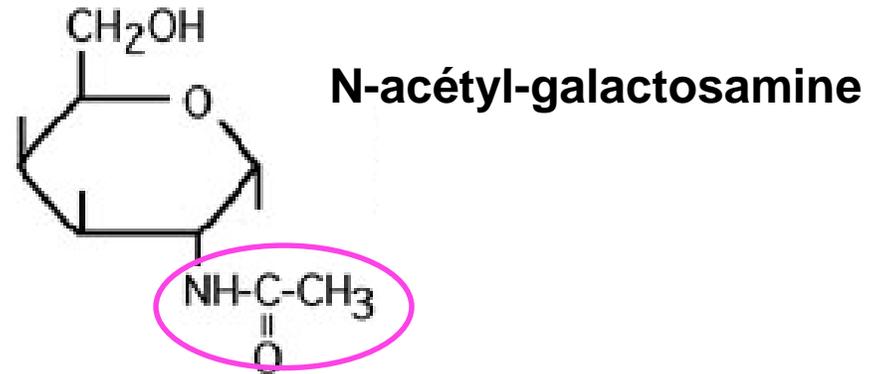
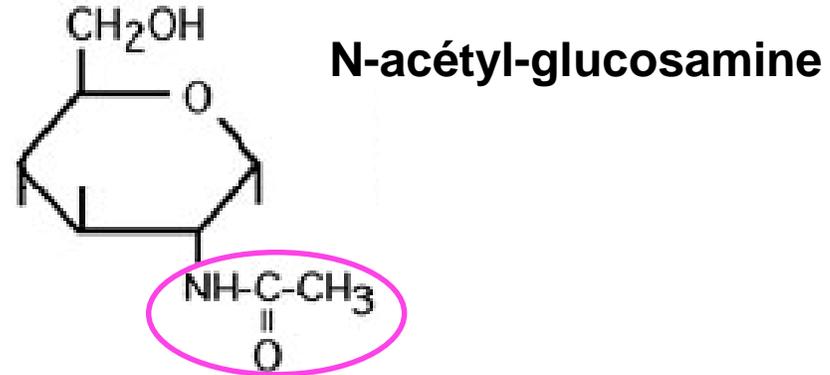


■ Substitution

■ Ex: Fonction amine (NH₂) en C2 : Formation d'hexosamine.



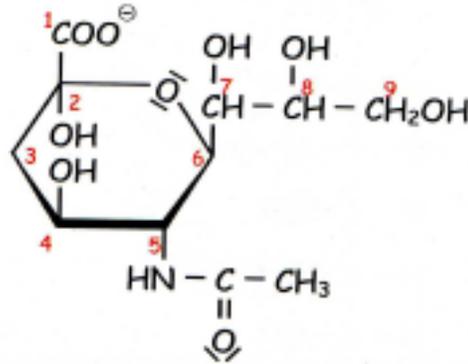
Le -NH₂ est souvent acétylé



Glc, Gal, Man → **N-acétyl-hexosamines**

Les osamines sont des constituants des glycolipides, des glycosaminoglycanes (GAG)

- **Acide N-acétyl-neuraminique NANA (acide sialique)**



- L'acide neuraminique est le produit de condensation de :
Acide pyruvique + mannosamine (N-Acétyl-D-mannosamine)= 9C.
- Ce sont des constituants des glycoprotéines et glycolipides de la paroi des cellules eucaryotes. **(composant des mucus)**
- L'acide sialique est l'acide **N-acétyl**neuraminique (NANA).

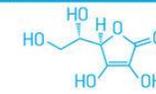
Dérivés acides d'oses biologiques

● Acide L-ascorbique = vitamine C

- La vitamine C est indispensable car elle n'est pas synthétisée par l'organisme chez l'homme et est nécessaire en faible quantité.
- Sa carence conduit au scorbut.
- C'est une vitamine hydrosoluble. Seule la forme L est active
- Sa fonction ène-diol est caractéristique.
- Elle possède un pouvoir très réducteur. Elle est donc facilement oxydable en acide déhydroascorbique qui est aussi biologiquement actif.

Une maladie due à une carence en vitamine C

UNE VITAMINE INDISPENSABLE



La vitamine C, ou acide ascorbique, maintient la cohésion des tissus dans l'organisme.

Sans elle, les tissus sont fragilisés, ce qui entraîne des problèmes de cicatrisation et des hémorragies.



LES PRINCIPAUX SYMPTÔMES



Déchaussement des dents



Hémorragies des gencives



Douleurs articulaires

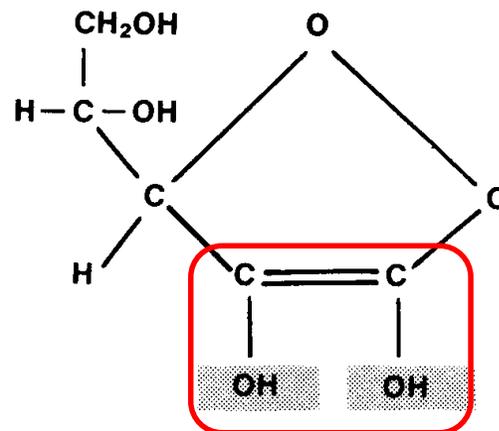


Fatigue



Perte de cheveux

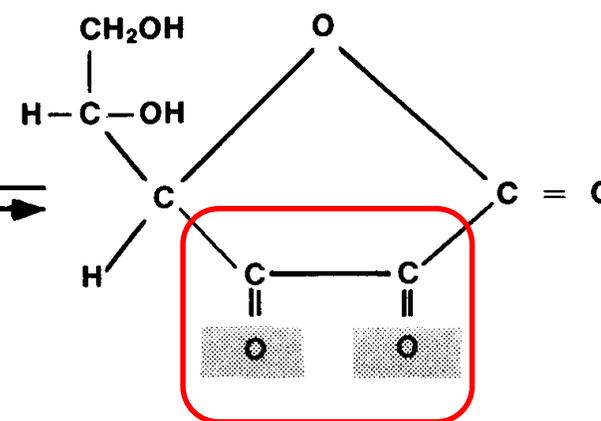
Acide ascorbique
oxo-3-gulofuranolactone



-H₂



Acide **déhydro**ascorbique



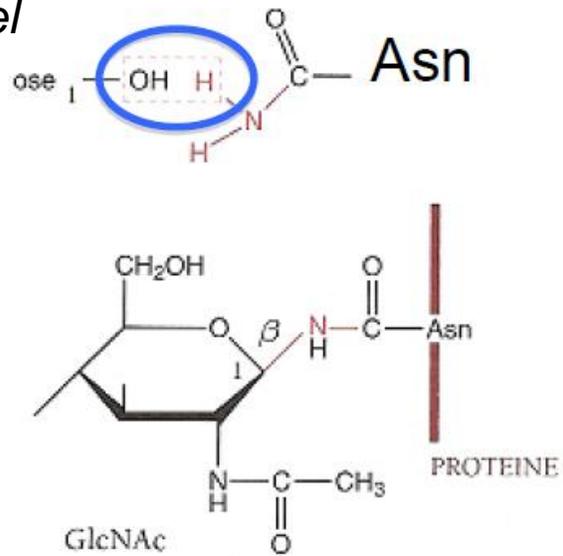
Fonction ène-diol: 2 OH portés par 2C unis par une double liaison

7. Propriétés chimiques

- Liaisons N et O-glycosidiques : uniquement en C1
- permet l'association à des protéines, oses, bases, lipides...
 - Ex des glycoprotéines :

RE

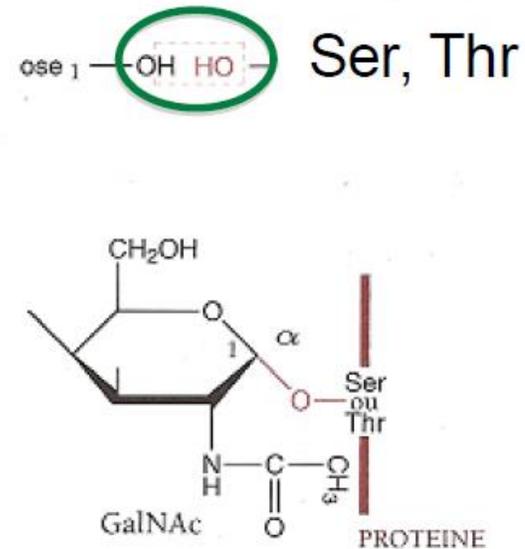
cotraductionnel



Liaison N-glycosidique

GOLGI

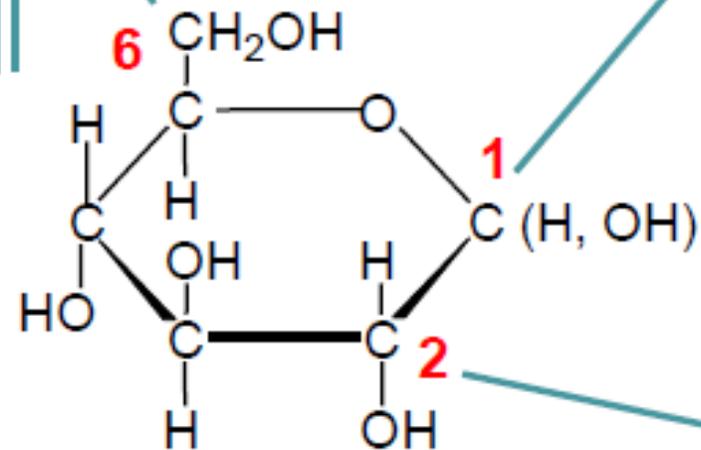
Post-traductionnel



Liaison O-glycosidique

En résumé

Oxydation: COOH
Réduction: CH₃
Esters: -PO₃²⁻, -SO₃⁻

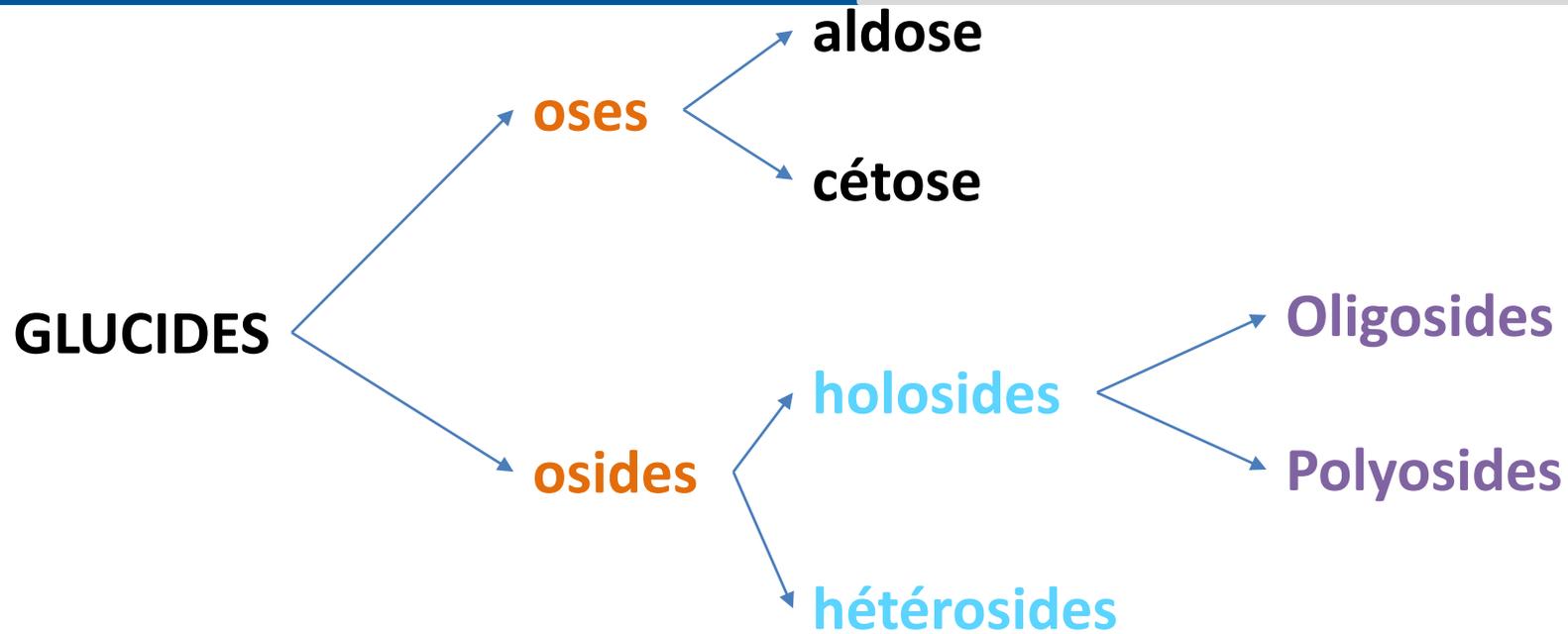


Oxydation
Réduction: CH₂OH
Pouvoir réducteur
Esters: -PO₃²⁻
O- et N- glycosylations

Réduction: -H
Esters: -SO₃⁻
Substitution:
-NH₂
-NHCOCH₃
-NHSO₃⁻

- **I/ Caractéristiques généraux**
 - 1. Définition
 - 2. Répartitions et fonctions
 - 3. Classification
- **II/ Les oses**
 - 1. Isomérisation des oses
 - 2. Filiation des aldoses
 - 3. Filiation des cétooses
 - 4. Interconversion des oses
 - 5. Structure cyclique des oses
 - 6. Conformation spatiale des oses
 - 7. Propriétés chimiques
- **III/ Les osides**
 - 1. holosides
 - a. Les oligosides
 - b. les polysides
 - i. homogènes
 - ii. hétérogènes
 - 2. hétérosides
 - Les hétéroglycannes
 - a. glycoprotéines
 - b. glycolipides

III/ Les osides



■ Les osides = combinaison d'oses (hydrolysable)

■ Les holosides

plusieurs molécules d'oses unies par des liaisons glycosidiques

- Oligosides 2 à 10
- Polyosides > 10

■ Les hétérosides combinaison d'oses + molécule non glucidique = aglycone

1. Les holosides

- a. oligosides

- **condensation de 2 à 10 molécules d'oses (ou dérivés d'oses)**

Petit nombre de résidus osidiques différents :

Hexoses : Glc, Fru, Man, Gal - Pentoses : Ribose et Xylose

- **formation d'une liaison osidique ou O-glycosidique**



Liaison glucosidique : liaison osidique impliquant le glucose

- **La liaison osidique peut être rompue :**

- par hydrolyse acide
- par hydrolyse enzymatique grâce à des **osidases**

- Exemple d'un diholoside

- 3 étapes :

- détermination de la nature des oses

- un seul type d'ose : diholoside homogène

- 2 oses différents : diholoside hétérogène

- détermination du mode de liaison

- diholoside non réducteur (liaison oside oside)

- diholoside réducteur (liaison oside ose)

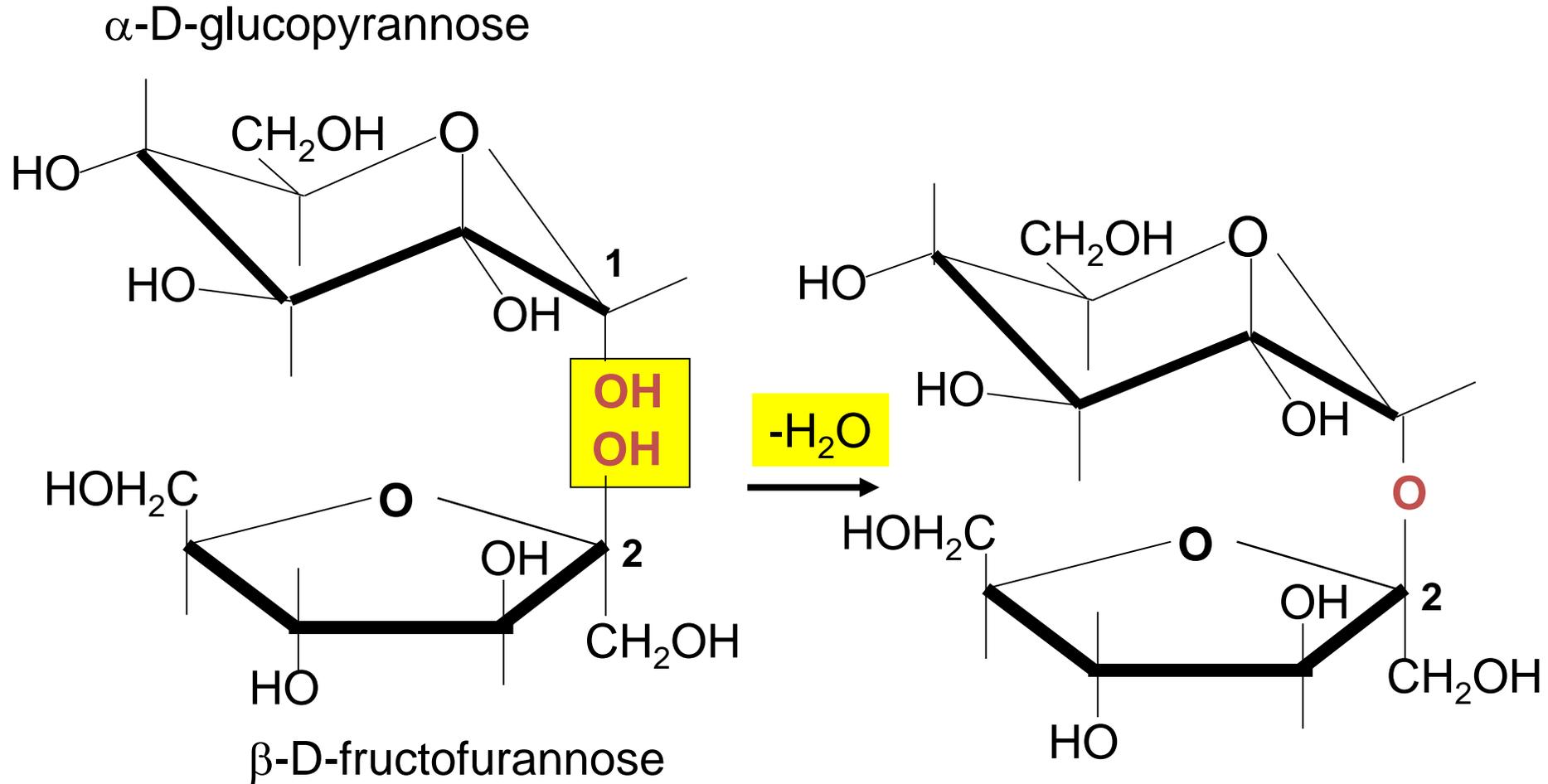
- détermination de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique

- Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside

Diholoside non réducteur

Saccharose (« sucrose » en anglais)

D-Glucopyranosyl α 1- β -D-2fructofuranose
D- Fructofuranosyl β 2-1 α -D-glucopyranose



Hydrolisable par voie enzymatique avec une α glucosidase ou une β fructosidase.

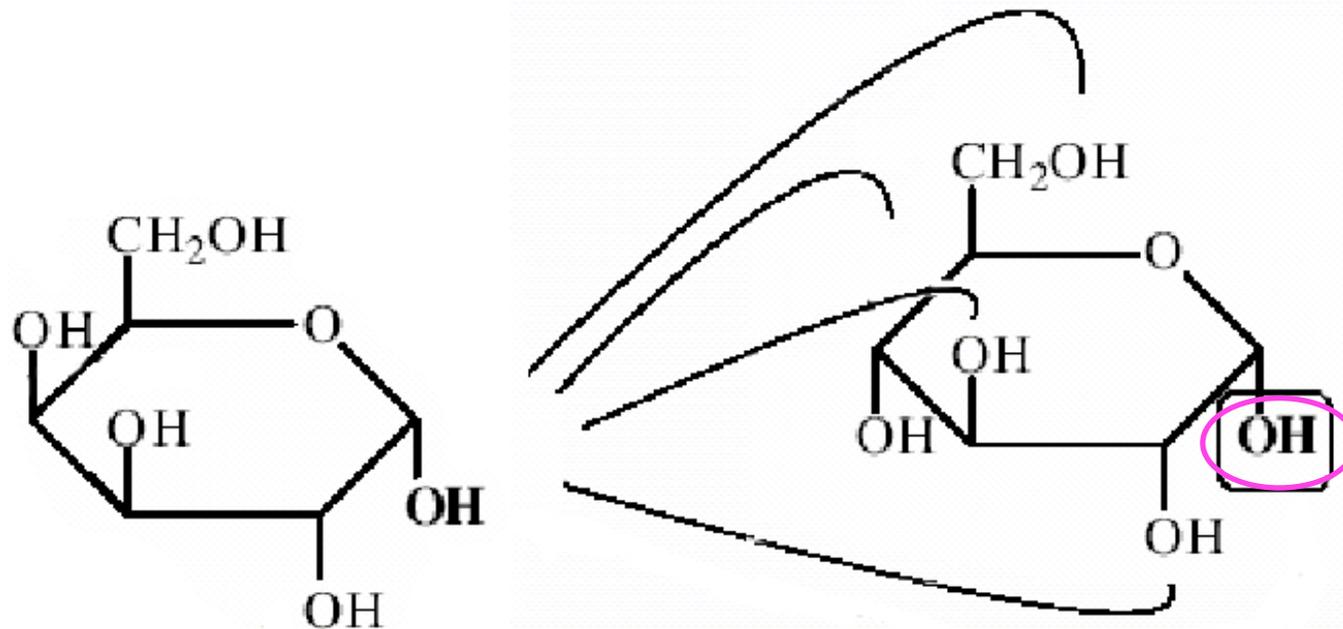
D-Glucopyranosyl α 1- β -D-2fructofuranose

D- Fructofuranosyl β 2-1 α -D-glucopyranose

- sucre de table
- non réducteur (sucres unis par la fct carbonylique)
- hydrolysé par Saccharase ou Sucrose isomaltase
- formé par les végétaux: canne à sucre ou de la betterave

Diholoside réducteur

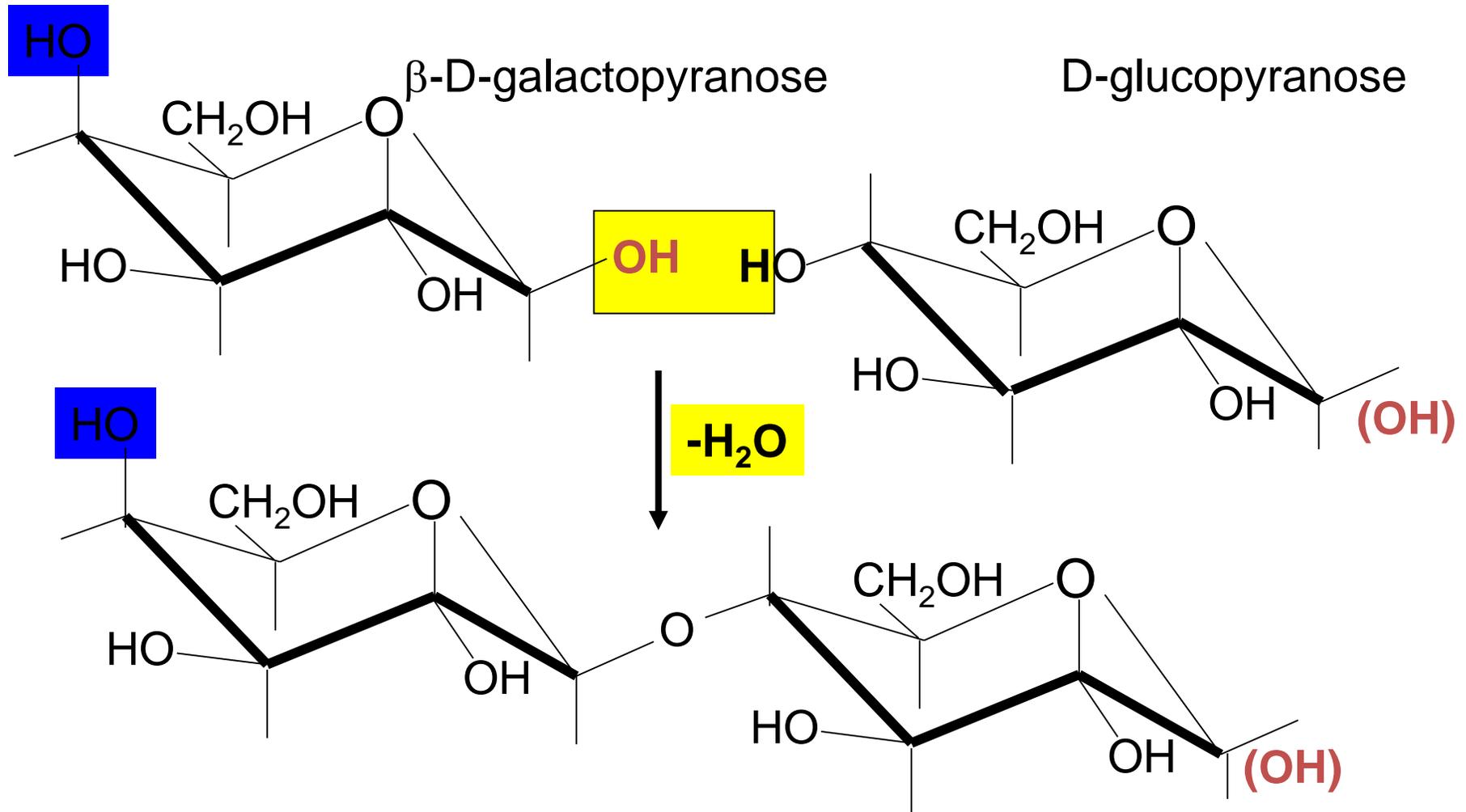
- Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-ose.
- Il reste donc dans le diholoside un -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.



Lactose

D-Galactopyranosyl- β (1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose

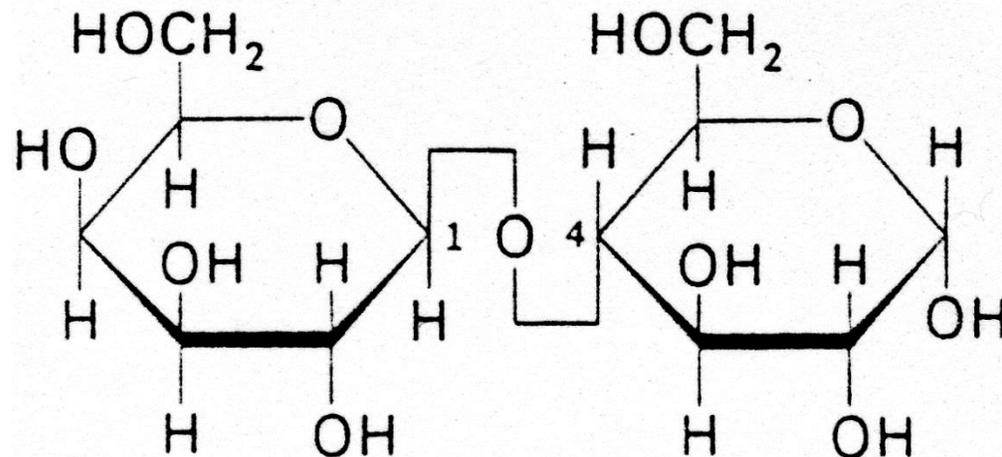
- sucre du lait (70g/l chez la femme, 50 g/l chez la vache)



Lactose

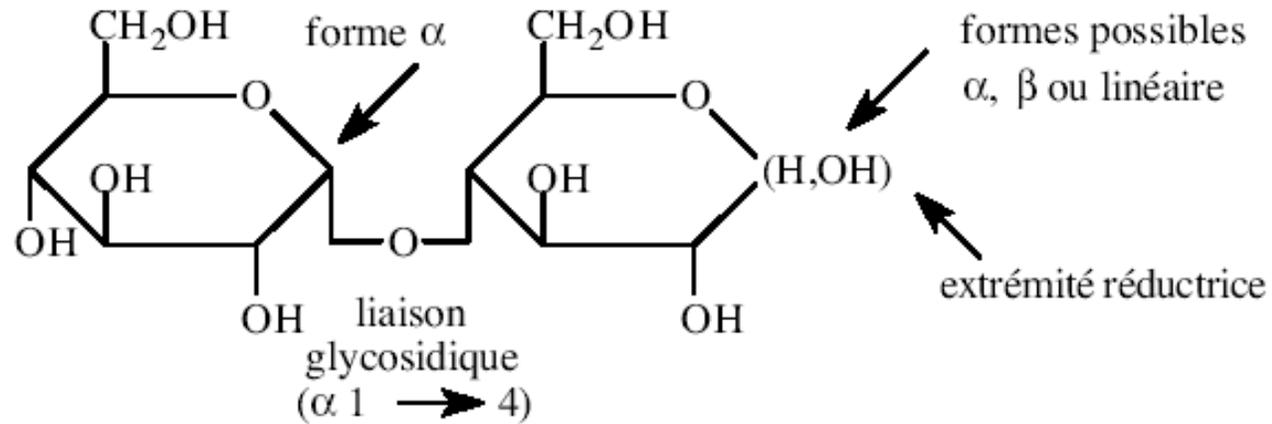
D-Galactopyranosyl-b(1 → 4)-D-glucopyranose

- sucre du lait (70g/l chez la femme, 50 g/l chez la vache)
- réducteur
- hydrolysé par Lactase intestinale
- abondant chez le nourrisson, diminue fortement après
- déficit en lactase fréquent chez l'adulte
- interdit dans la galactosémie congénitale
- hydrolysé dans les produits laitiers fermentés



Maltose

D-Glucopyranosyl- α (1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose

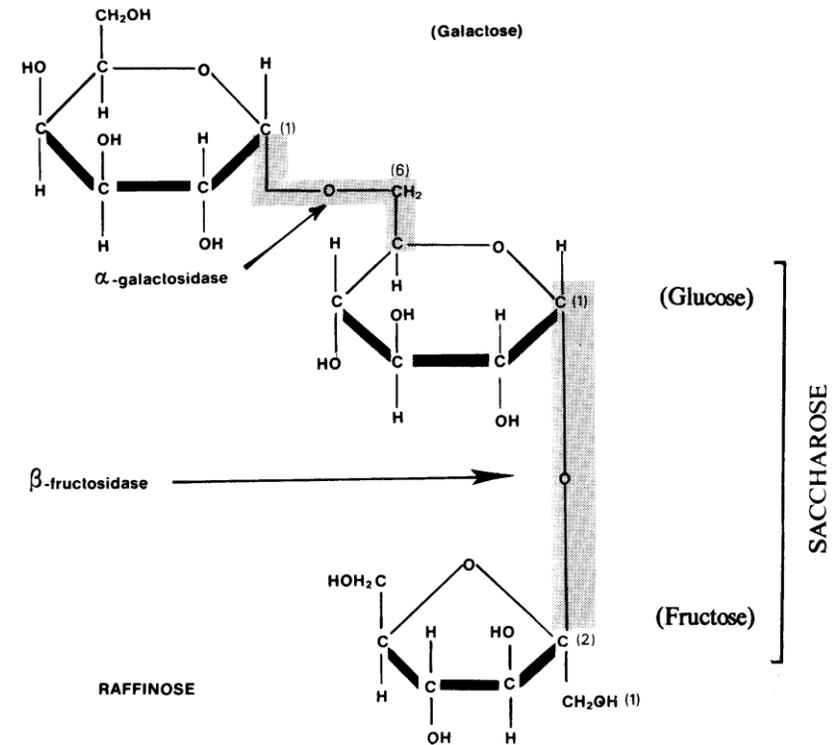


- réducteur
- produit de l'hydrolyse de l'amidon (amylase) ou du glycogène
- donne le glucose par la maltase (α -D-Glucosidase)

- **Triholosides**

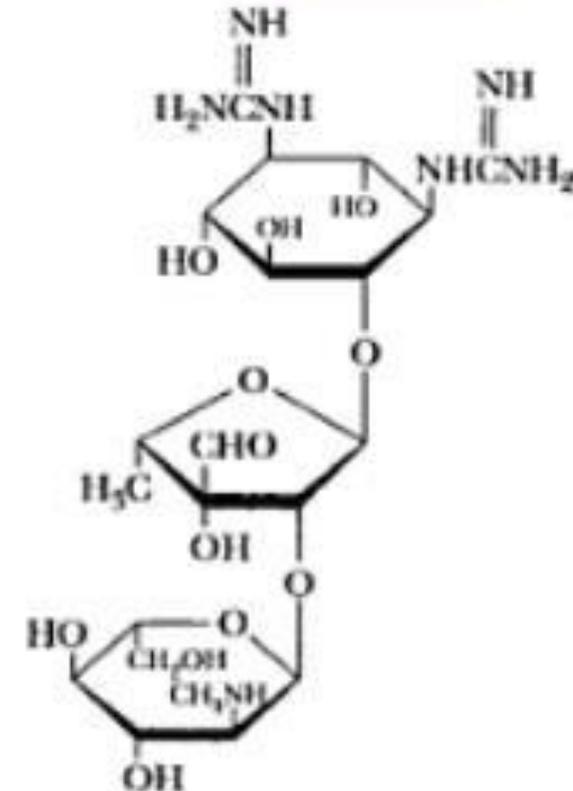
- Généralement, saccharose allongé d'un côté ou de l'autre par un autre résidu osidique

α -D-galactopyranosyl (1→6)-
 α -D-glucopyranosyl (1→2)-
 β -D-fructofuranose



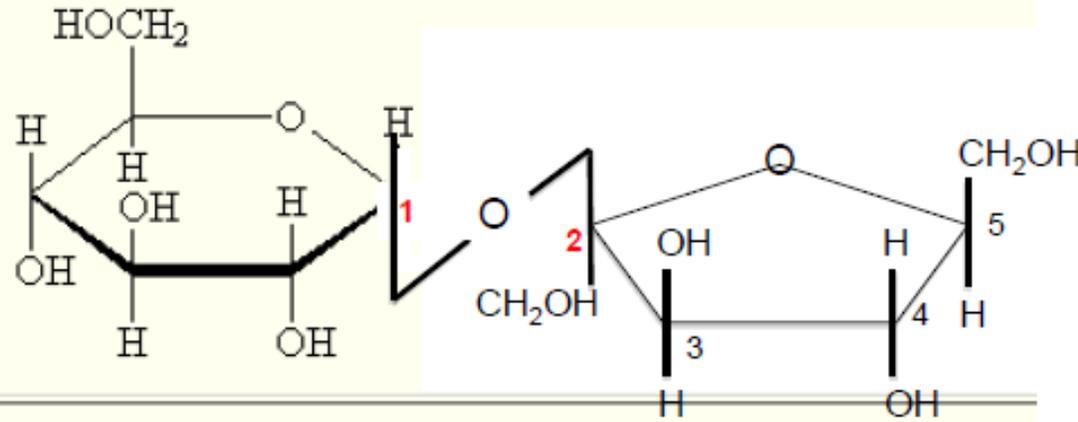
- Au delà, tétra, pentaholosides (plantes)
- Oligosides antibiotiques

Streptomycine : antibiotique à large spectre



En résumé

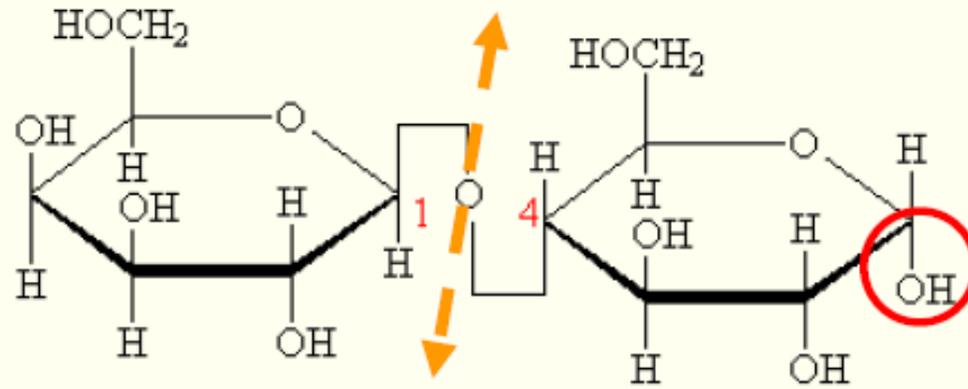
Glc α 1,2 Fru



saccharose

Non réducteur

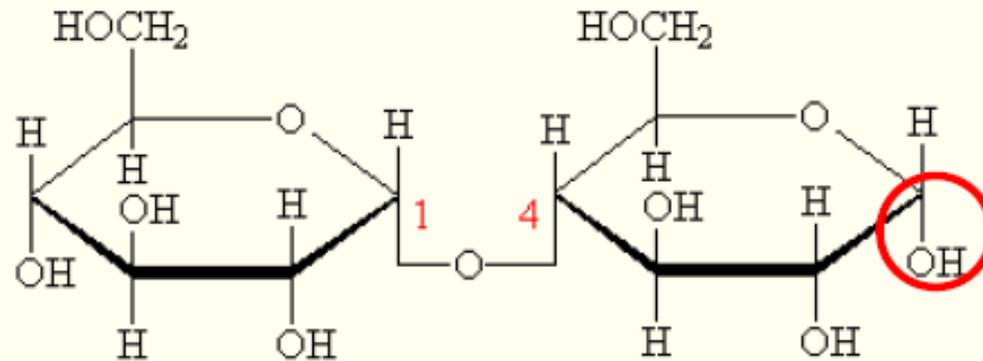
Gal β 1,4 Glc



lactose

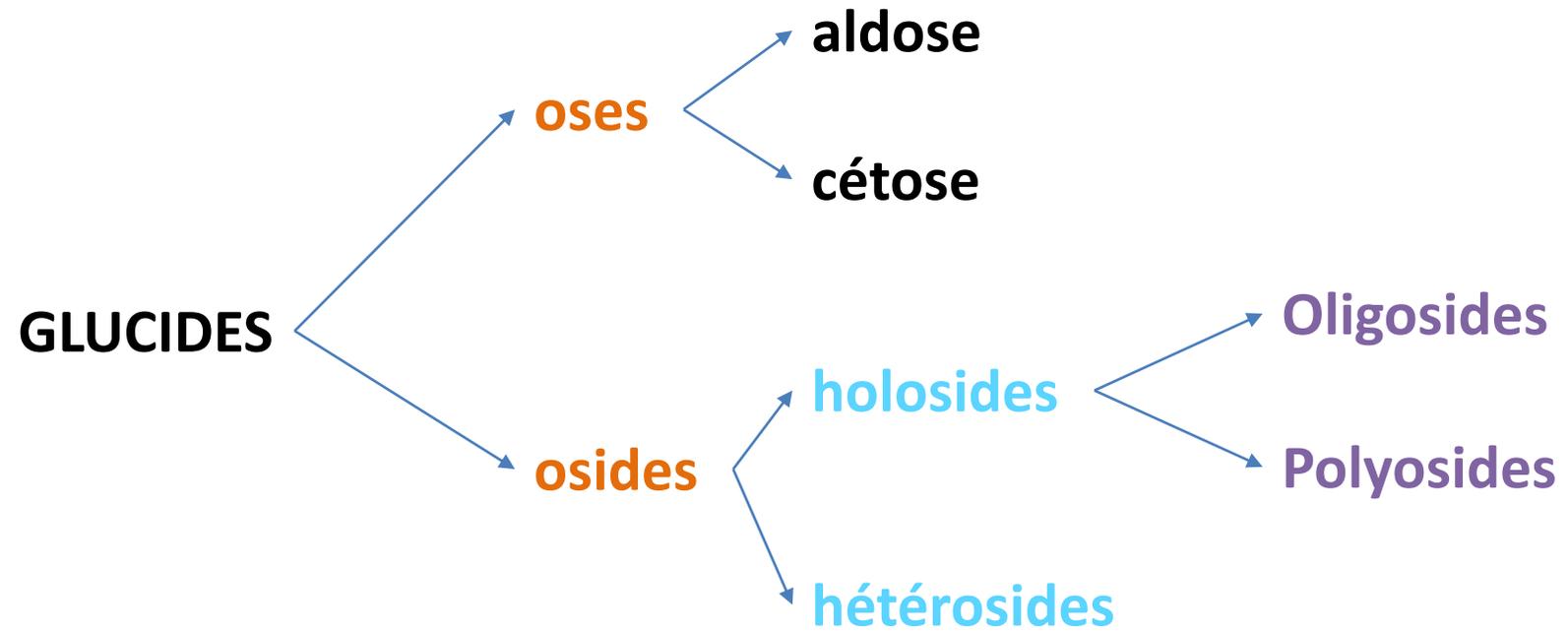
C* anomérique :
extrémité
réductrice

Glc α 1,4 Glc



maltose

Polysaccharides complexes



1. Les holosides

- b. les polyosides

- holosides composés d'un grand nombre d'oses.
- Polyosides = polyholosides = polysaccharides = **glycanes**
 - Homogènes (même sucre) : Fructosane, glycosane, galactosane... Nommés d'après le sucre polymérisé **homopolyosides**
 - Hétérogènes (plusieurs oses différents) **hétéropolyosides**

- Ex polysides homogènes

| Classe | Osé | Caractéristiques |
|-------------|--------------------------------|---|
| Arabanes | Arabinose (L-arabofuranose) | Constituants des pectines (parois cellulaires des végétaux) |
| Xylanes | Xylose (xylopyranose) | Végétaux (bois) |
| Glucosanes | Glucose | Amidon, glycogène, cellulose |
| Fructosanes | D-Fructose | Inuline (tubercules de topinambour) |
| Mannanes | D-Mannose | Végétaux (ivoire végétal) |
| Galactanes | D-Galactose | Constituants des pectines végétales |

i. homopolyosides

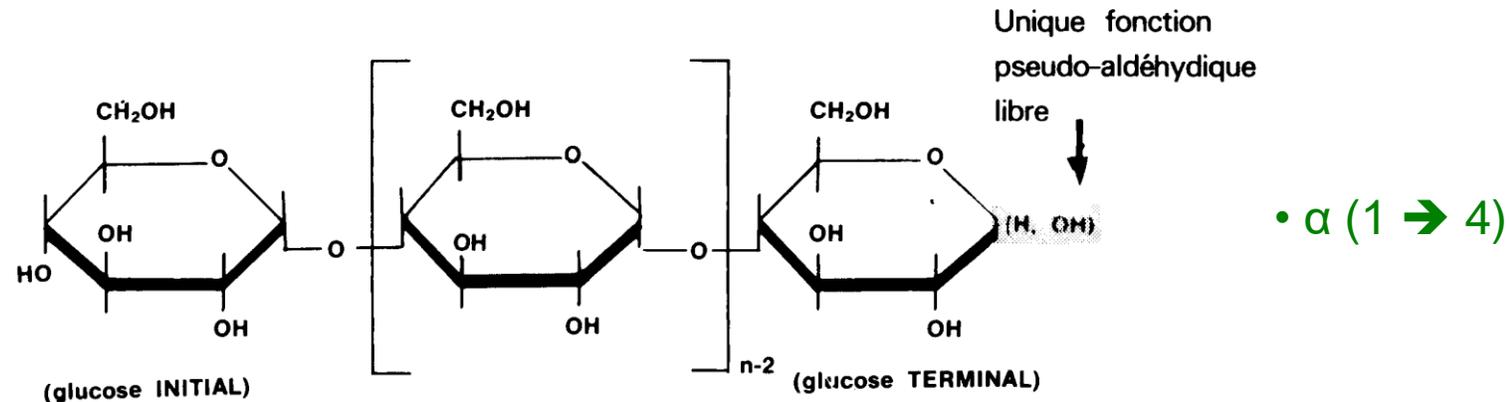
- **1 seul type d'ose après hydrolyse**
les plus importants contiennent du glucose = glucosanes
- **3 principaux : amidon, glycogène, cellulose**

Amidon



- Réserve glucidique du monde végétal (blé, riz, pomme de terre...)
 - Insoluble dans eau froide, soluble dans eau chaude (empois d'amidon)
 - Coloration très bleue en présence d'iode
- Mélange de 2 homopolymères : amylose (20% en moyenne) et amylopectine (80%)

Amylose

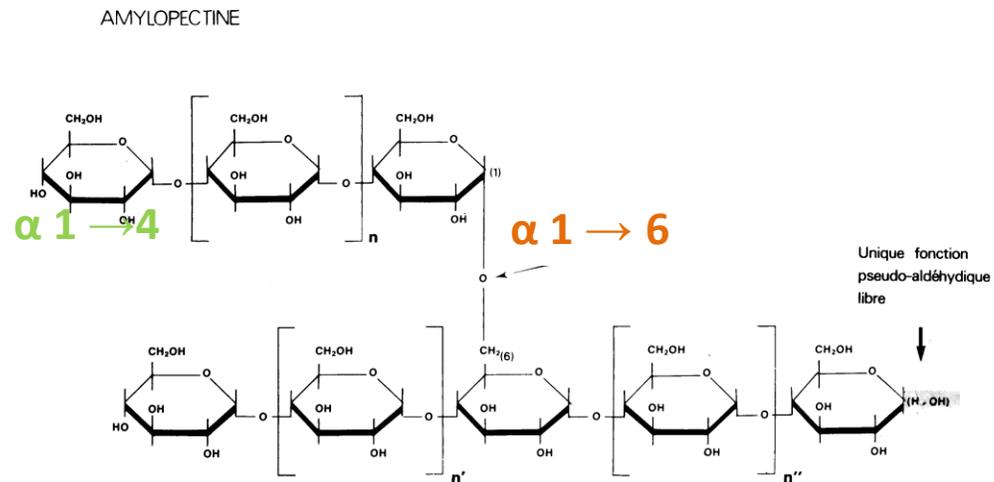


Chaînes de longueur variable (200 à 3000 unités de D-glucose/molécule)

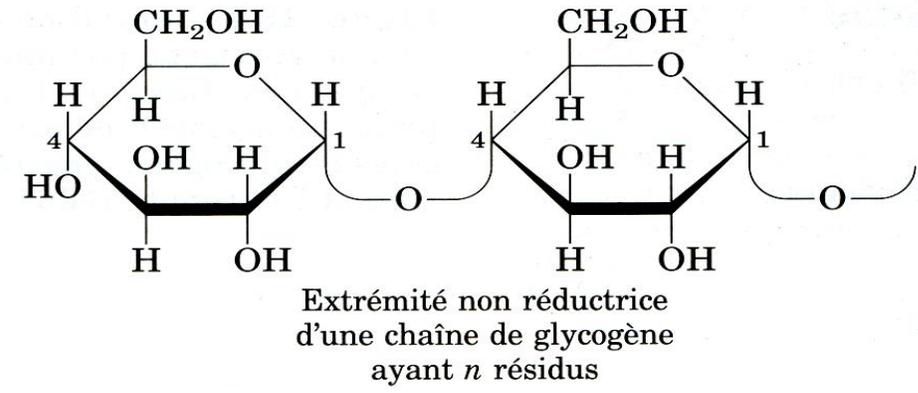
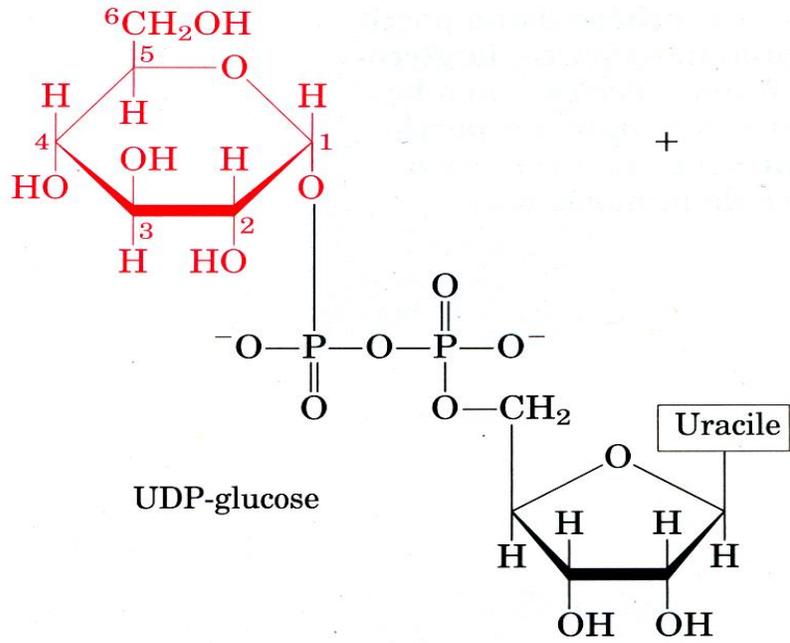
- **Amylopectine : isoamylose**

- Polysaccharide formé de chaînes identiques à l'amylose ($\alpha 1 \rightarrow 4$) sur lesquelles viennent s'attacher des chaînes latérales par liaison $\alpha 1 \rightarrow 6$ glucosidique possédant la même structure que les chaînes principales et dont la longueur est comprise entre 20 et 25 résidus de glucose

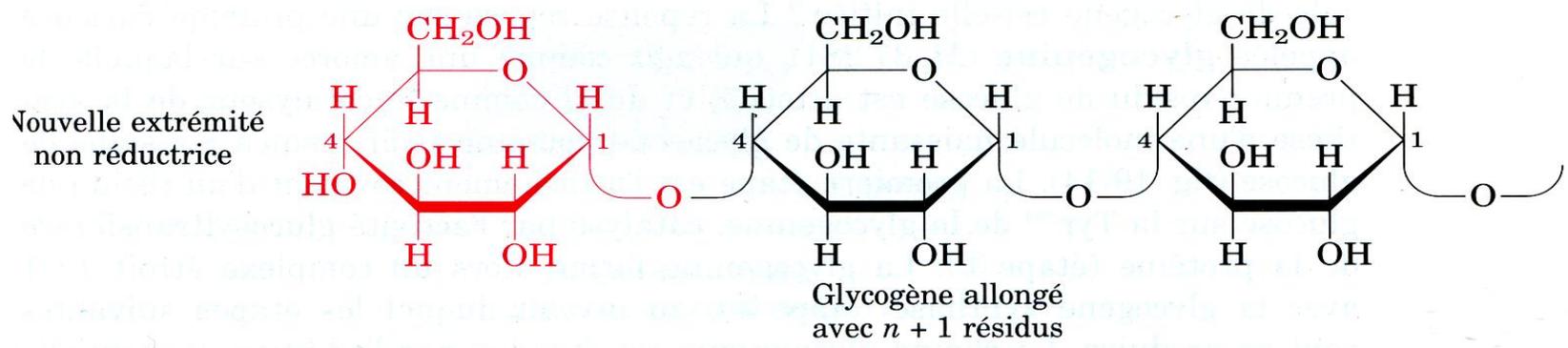
- = **structure arborescente**

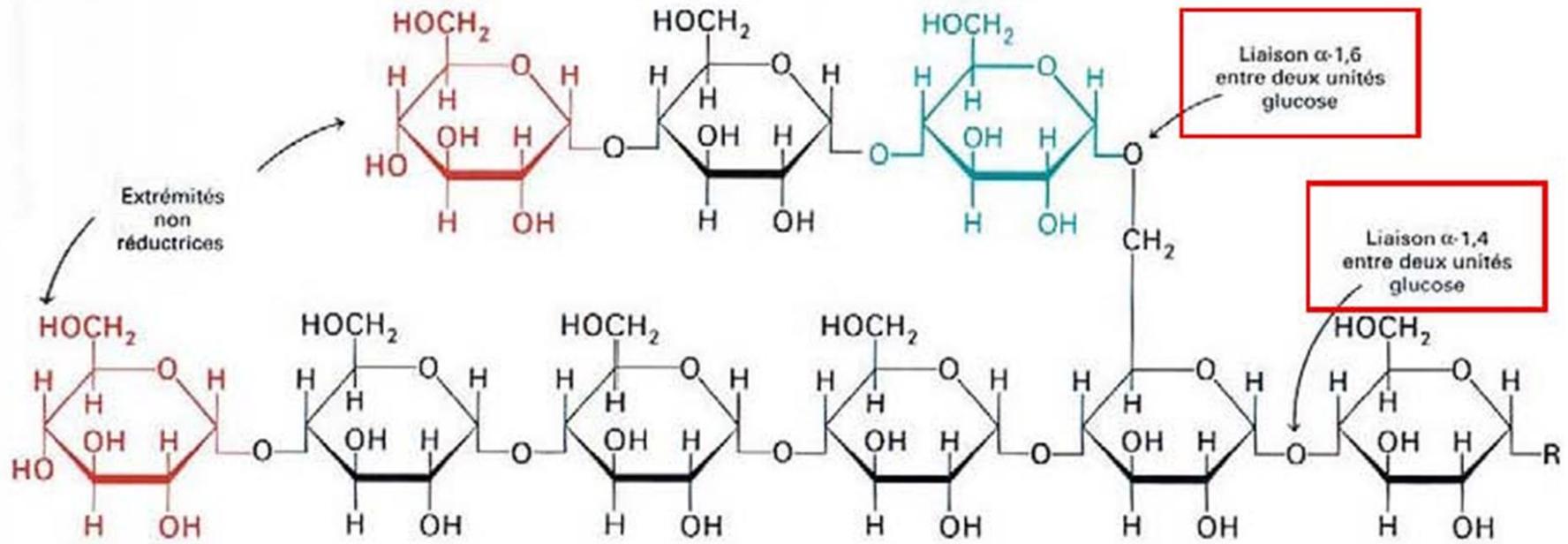


- **Forme de stockage du glucose au niveau hépatique et musculaire**
 - Réserve d'énergie faible par rapport aux besoins
 - Permet d'obtenir molécule de glucose rapidement
- **Même structure que l'amylopectine + fortement ramifiée et donc plus de liaisons α 1 \rightarrow 6 glucosidiques**
 - 9 résidus pour les extrémités non réductrices
 - 4 résidus entre chaque ramification
- **Environ 30 000 unités de D-glucose/molécule (glycogène hépatique)**
- **Coloration brune avec l'iode**

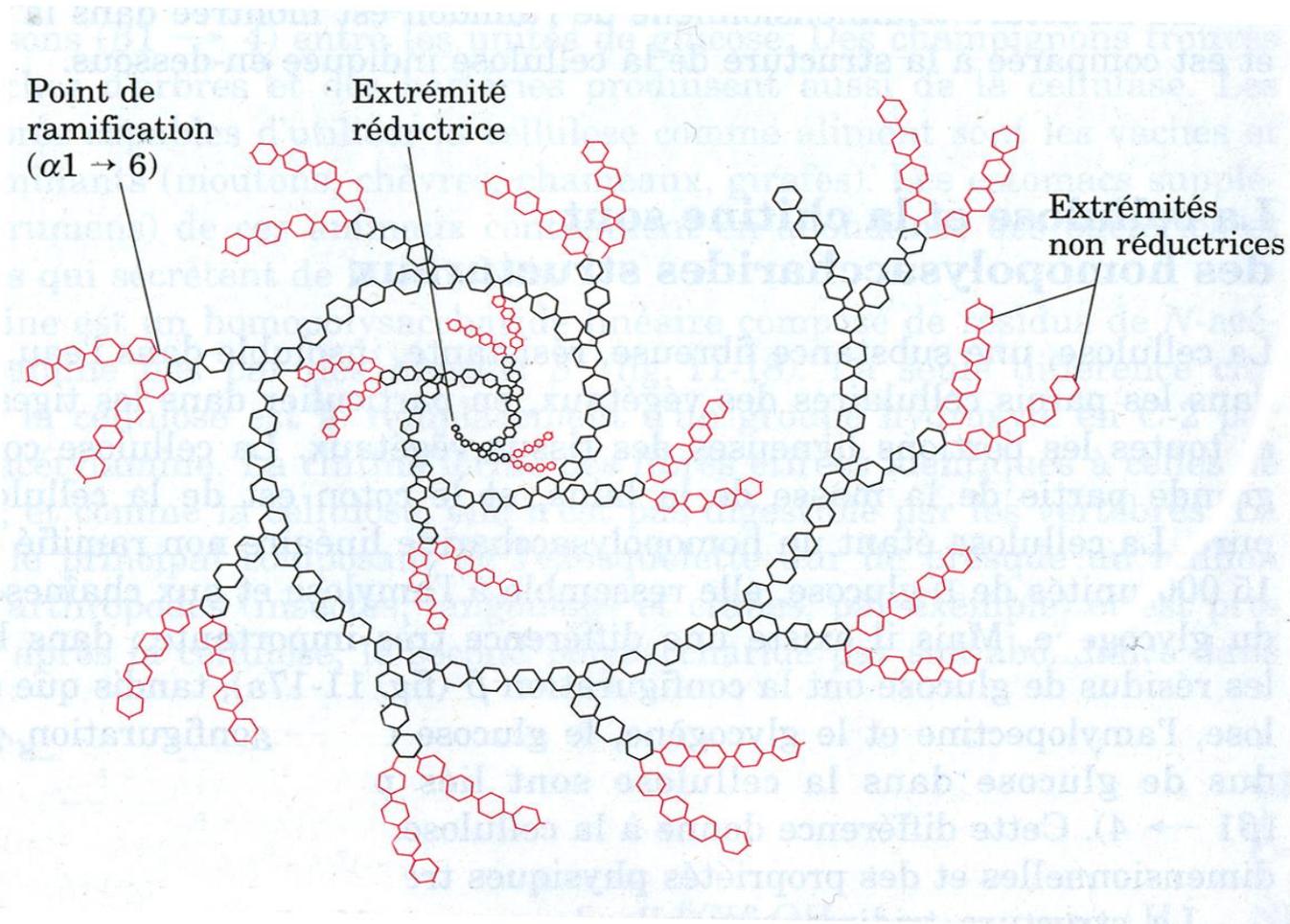


glycogène synthase
↓
UDP

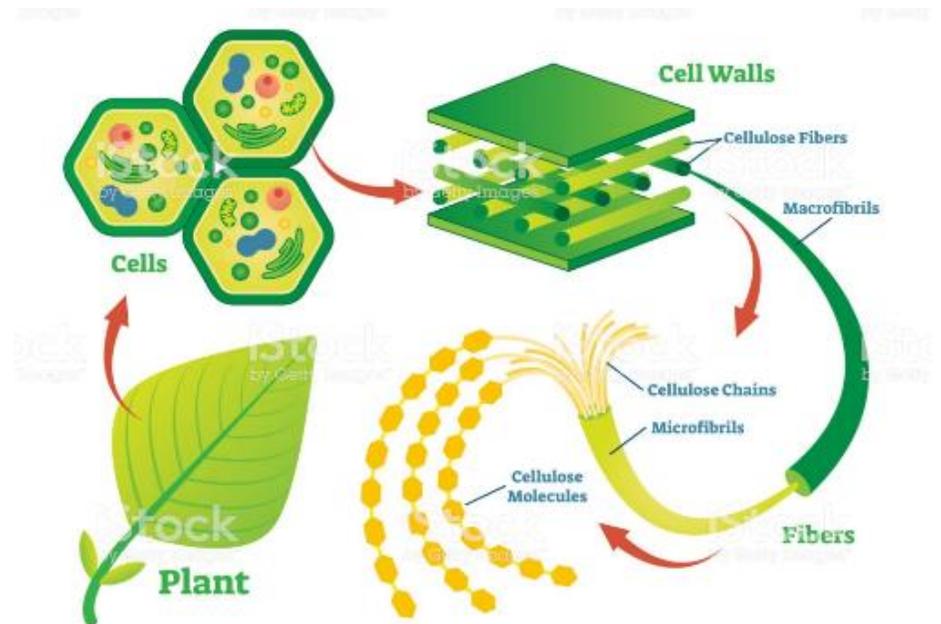




- 1 seule extrémité réductrice (OH en C1 libre) attachée à la glycogénine (glycoprotéine)



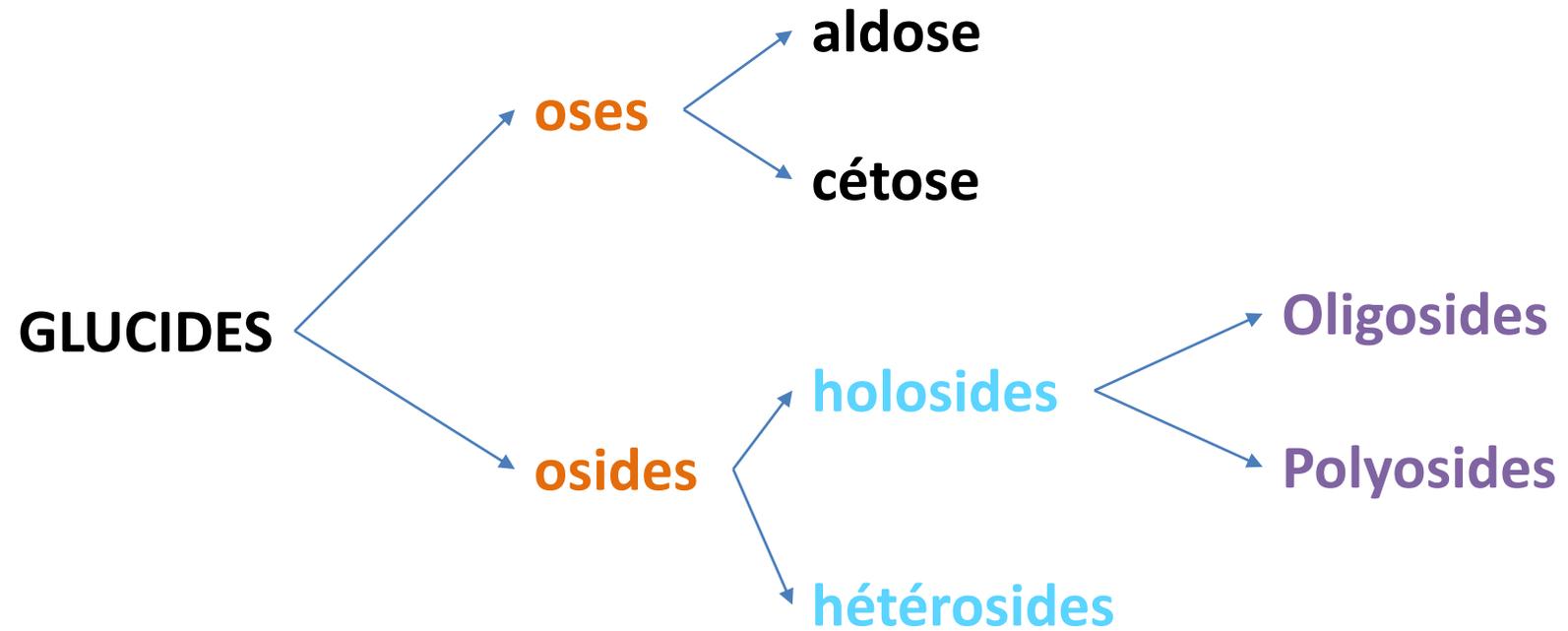
- **Constituant fondamental des végétaux**
- **Condensation linéaire de molécules de D-glucose unies par des liaisons osidiques β 1-4**
 - Polymère (β , 1-4)-D-glucopyranose
 - Chaîne linéaire d'environ 10 000-15 000 unités glucose
 - confère rigidité et résistance aux parois des cellules végétales
 - non attaquant par le suc digestif de l'homme
 - papier
 - fibres textiles naturelles: coton, lin
 - Nitrocellulose ($-\text{ONO}_2$) : vernis



- **Chez l'homme, il existe des systèmes enzymatiques spécifiques de la dégradation des polysides résultant de l'association d'anomères α**
 - ex : amidon, glycogène
- **La cellulose (polymère β -D-glucoopyranose) : non dégradée par l'homme mais par les bactéries**
 - Chez les ruminants



Polysaccharides complexes

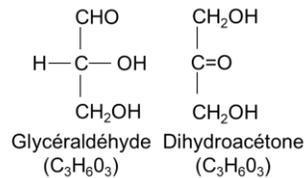


En résumé

ISOMERES
même Formule brute,
mais Formule développée différentes

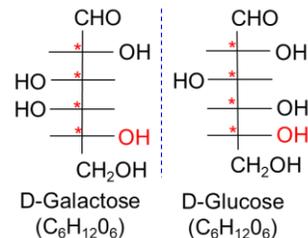
Isomères de constitution ≠

- ordre des atomes
- groupements fonctionnels



Epimères

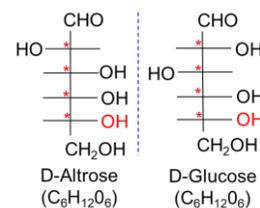
≠ par 1 C asymétrique



Stéréo-isomères

- même ordre des atomes
- orientation dans l'espace différente

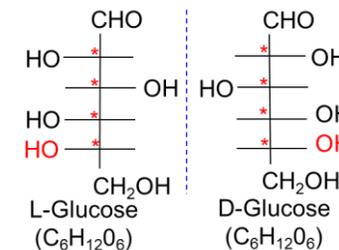
Diastéréoisomères
pas images en miroir



Anomères

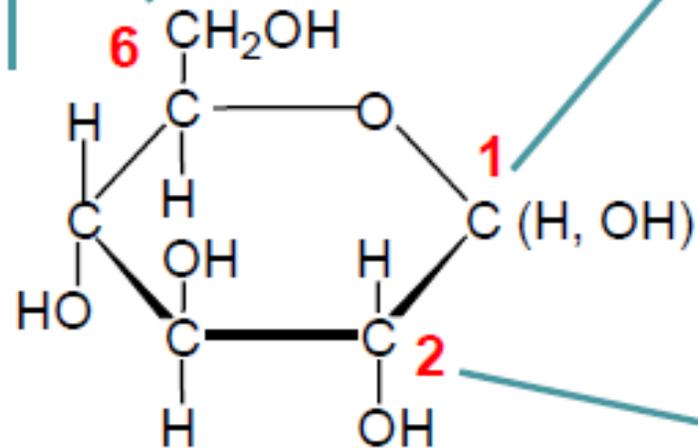
≠ par 1 C asymétrique
apparu à cause de la
formation d'un cycle

Enantiomères
images en miroir non
superposables



En résumé

Oxydation: COOH
Réduction: CH₃
Esters: -PO₃²⁻, -SO₃⁻

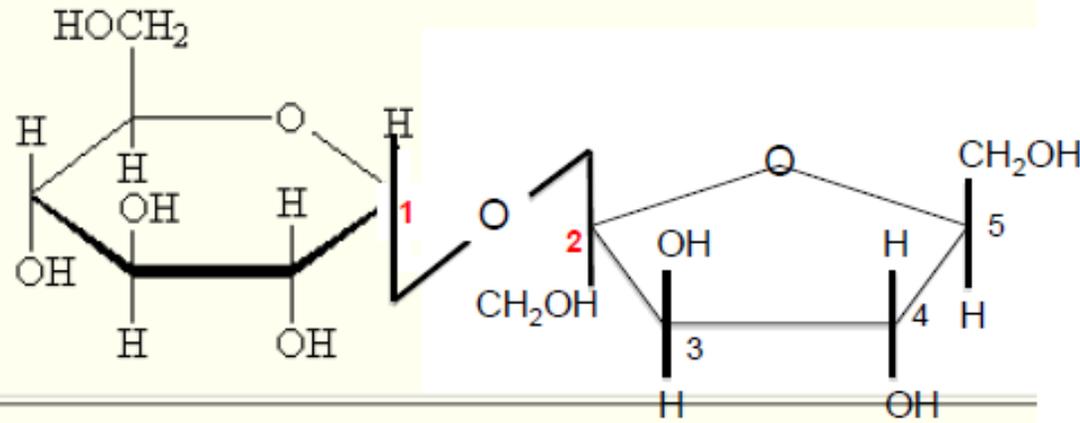


Oxydation
Réduction: CH₂OH
Pouvoir réducteur
Esters: -PO₃²⁻
O- et N- glycosylations

Réduction: -H
Esters: -SO₃⁻
Substitution:
-NH₂
-NHCOCH₃
-NHSO₃⁻

En résumé

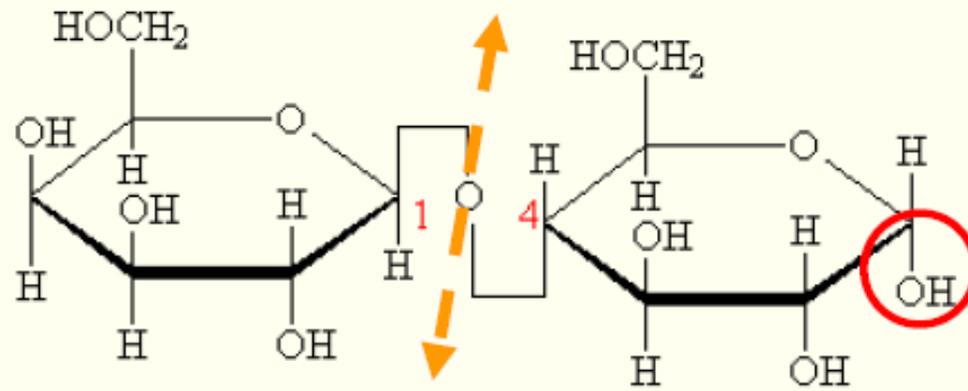
Glc α 1,2 Fru



saccharose

Non
réducteur

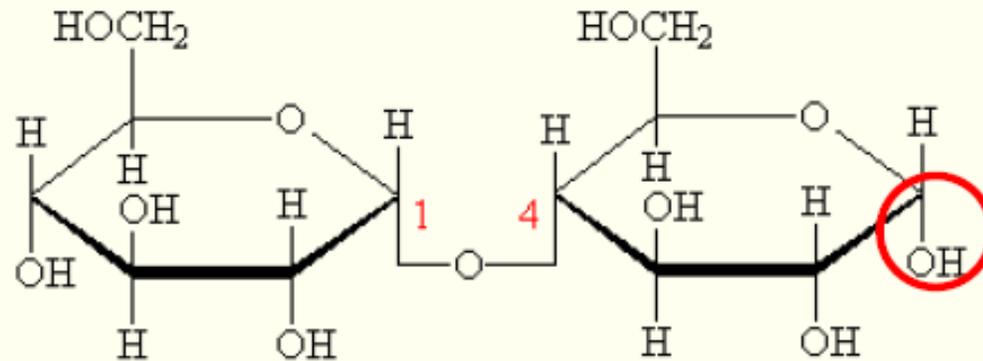
Gal β 1,4 Glc



lactose

C* anomérique :
extrémité
réductrice

Glc α 1,4 Glc



maltose

- Ex polysides homogènes

| Classe | Ose | Caractéristiques |
|-------------|--------------------------------|---|
| Arabanes | Arabinose (L-arabofuranose) | Constituants des pectines (parois cellulaires des végétaux) |
| Xylanes | Xylose (xylopyranose) | Végétaux (bois) |
| Glucosanes | Glucose | Amidon, glycogène, cellulose |
| Fructosanes | D-Fructose | Inuline (tubercules de topinambour) |
| Mannanes | D-Mannose | Végétaux (ivoire végétal) |
| Galactanes | D-Galactose | Constituants des pectines végétales |

ii. hétéropolyosides

- = glycosaminoglycanes (GAG)
 - glycosamino-glycurono-glycanes ou mucopolysaccharides
- Libèrent par hydrolyse différents monosaccharides, des osamines, des acides uroniques
- 2 groupes en fonction de leur localisation et de leur rôle biologique
 - **GAG de structure** : matrice extra-cellulaire, tissu conjonctif, os, articulations (groupement sulfate et carboxylique : sites de fixation des cations dans les organismes + formation de gels)
 - **GAG de sécrétion** : mucus digestif et bronchique

Condensation d'un nombre élevé d'unités diosidiques élémentaires constituées de 2 oses différents [disoside]_n (n très grand)

- Unités diholosiques répétitives

- acide hexuronique

D-glucuronate (GlcA)

L-iduronate (IdoA)



- hexosamine

glucosamine

N-acétylgalactosamine

N-acétylglucosamine

Dérivés sulfates (O-sulfates en 2, 4, 6)



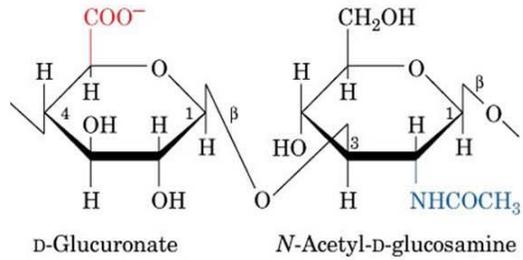
- Site d'ancrage trioside



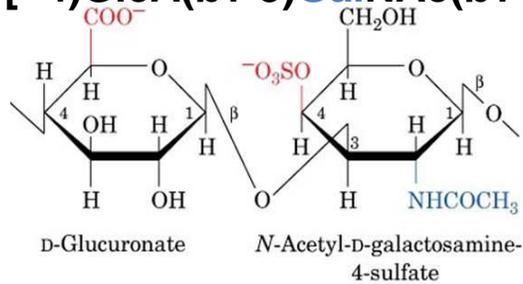
- La plupart des GAG sont unis à des structures protéiques : protéoglycanes (95% GAG + 5% protéines)

- **Polyanions:**
 - attire les ions Na^+ qui provoquent l'absorption de grandes quantités d'eau
- **déterminent les propriétés visco-élastiques ++ des tissus (articulations)**
- **Molécule fondamentale de la matrice extracellulaire**
- **Rôle de ciment intercellulaire, hydratation des tissus, lubrifiant des surfaces articulaires**
 - ex : ac hyaluronique

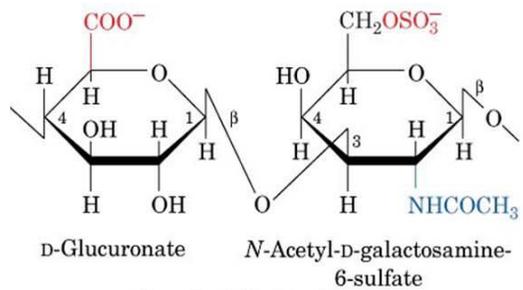
Polymères simples



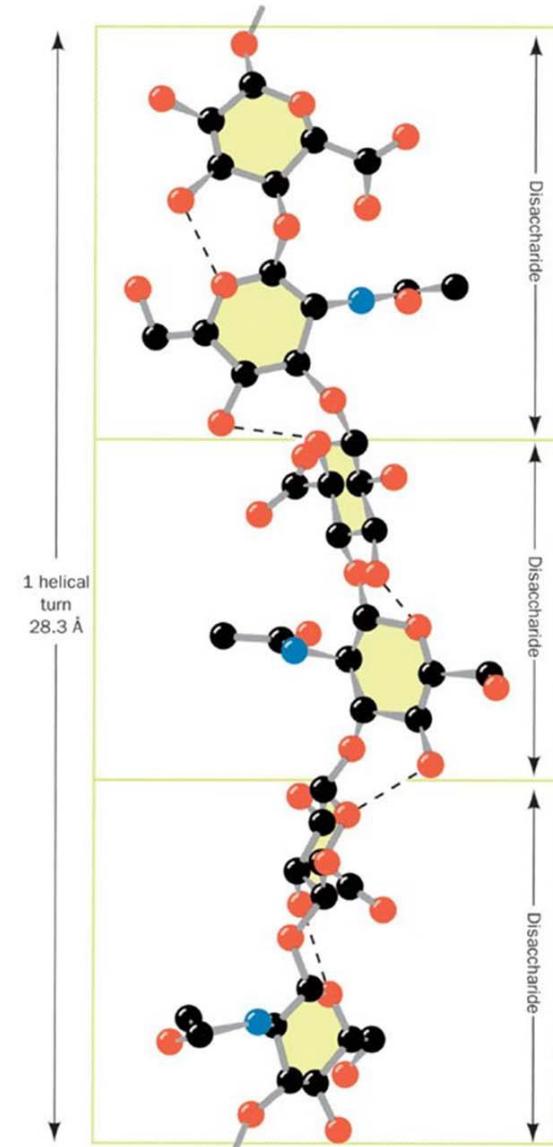
Hyaluronate



Chondroitin-4-sulfate

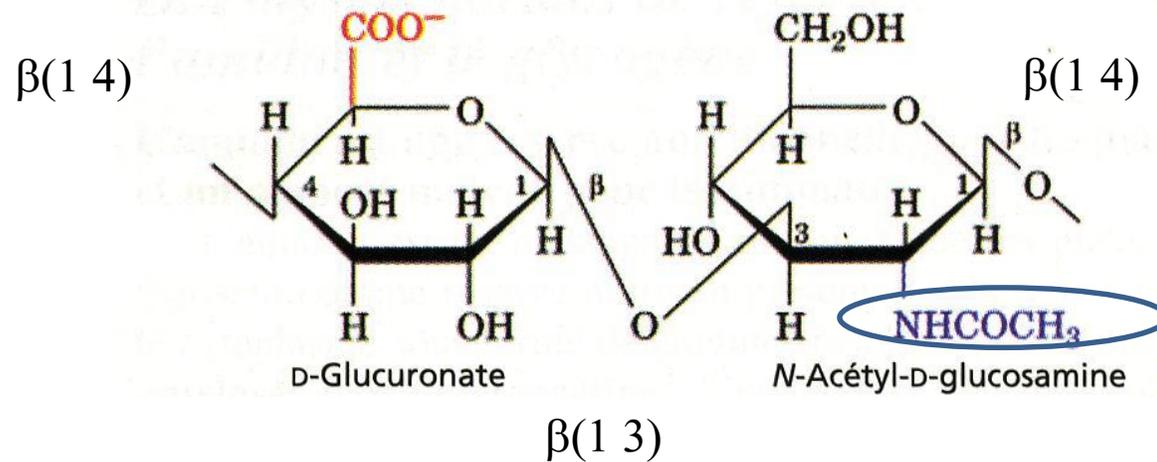


Chondroitin-6-sulfate

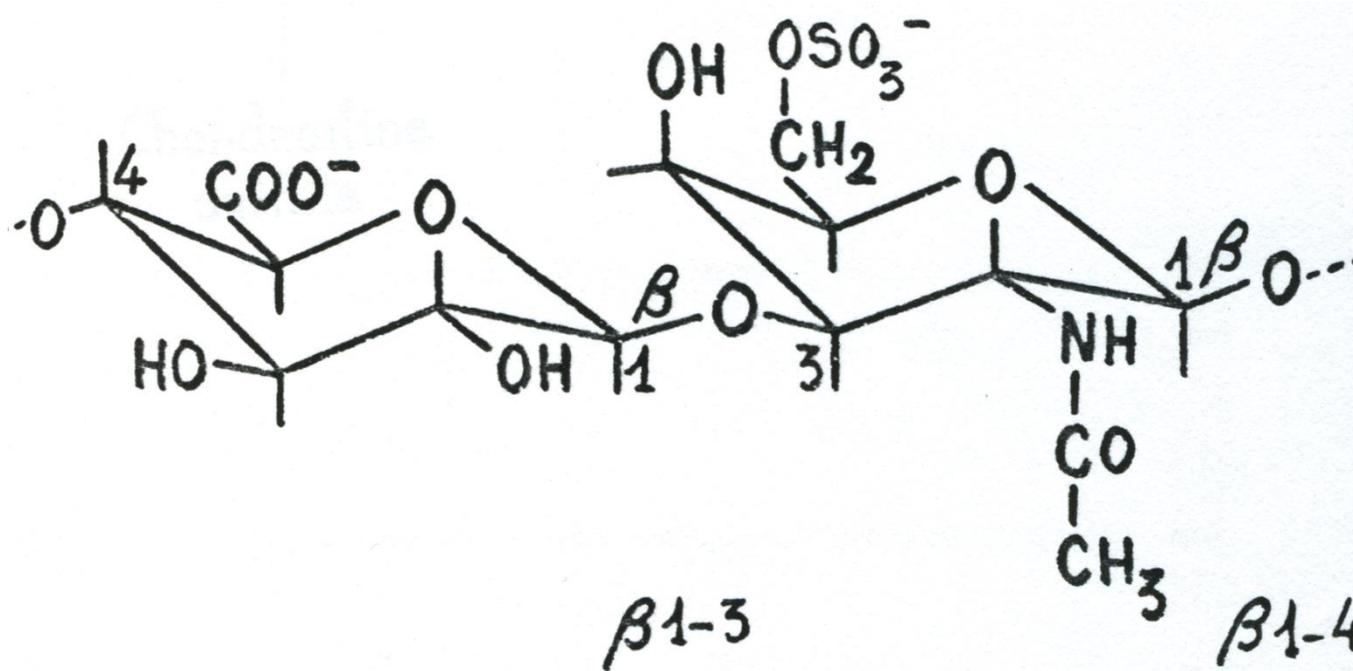


- **Acide hyaluronique :**

- **Unité disaccharidique élémentaire : acide hyalobiuronique**
- **acide D-glucuronique + N-acétyl-D-glucosamine**



Chondroïtine sulfate

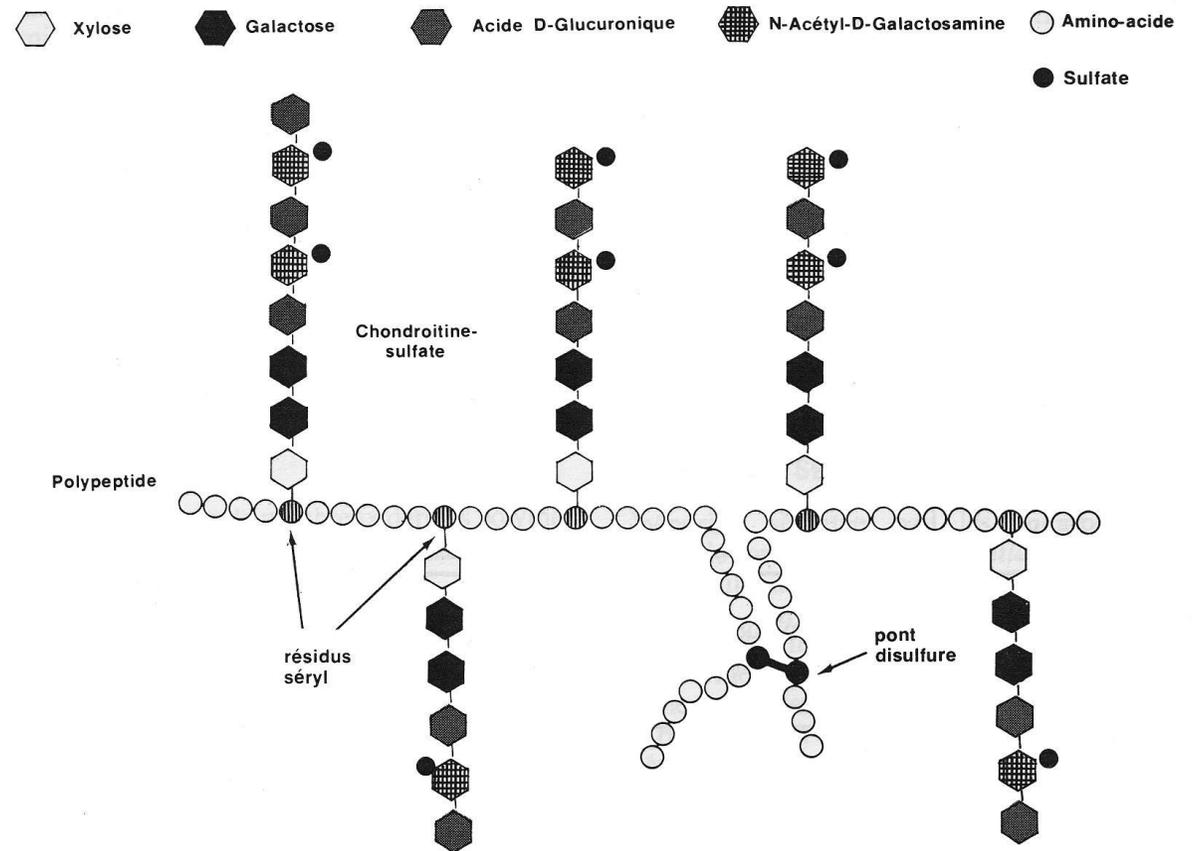


Exemple chondroïtine sulfate

Nombreuses charges négatives (fixation de Ca^{2+})
: présence dans les zones d'ossification et le cartilage (propriétés élastiques)

Fonctions :

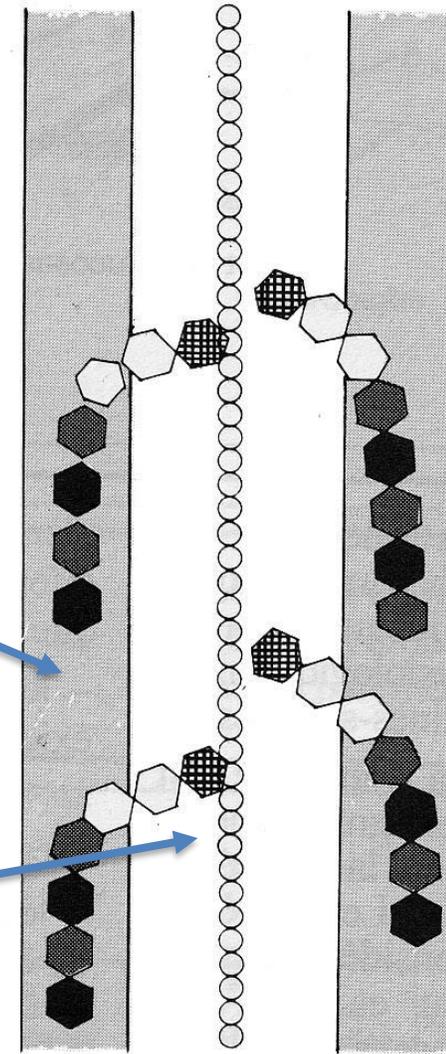
- hydratation du cartilage, élasticité de l'os
- chondroprotecteur (contre réactions enzymatiques et radicaux libres)



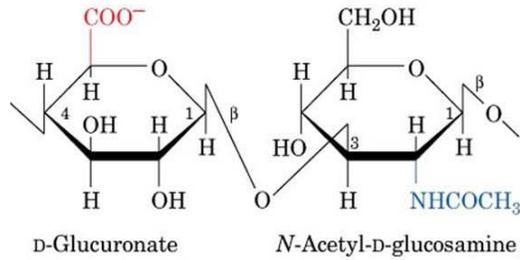
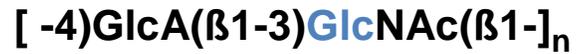
Association des CS au collagène (rôle de soutien) et participation à l'ossification par la fixation de Ca^{2+})

Fibre de collagène

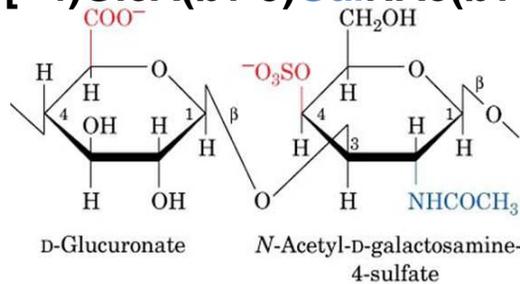
protéoglycane



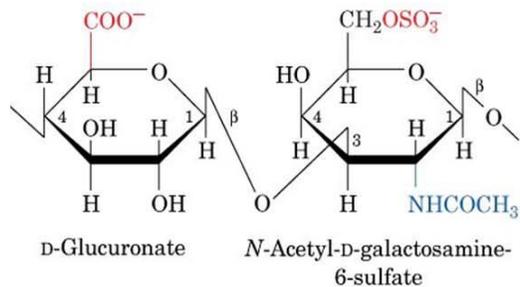
Polymères simples



Hyaluronate

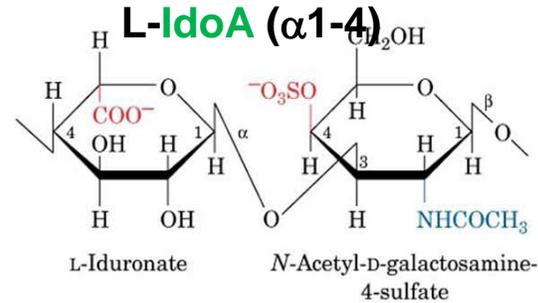
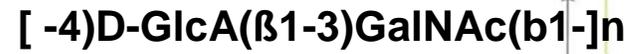


Chondroitin-4-sulfate

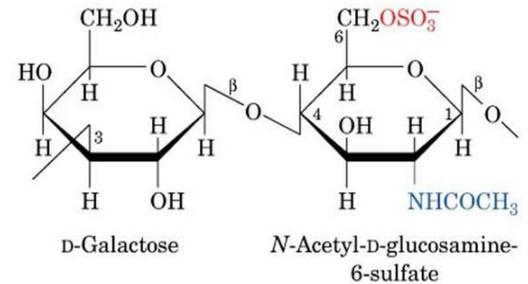


Chondroitin-6-sulfate

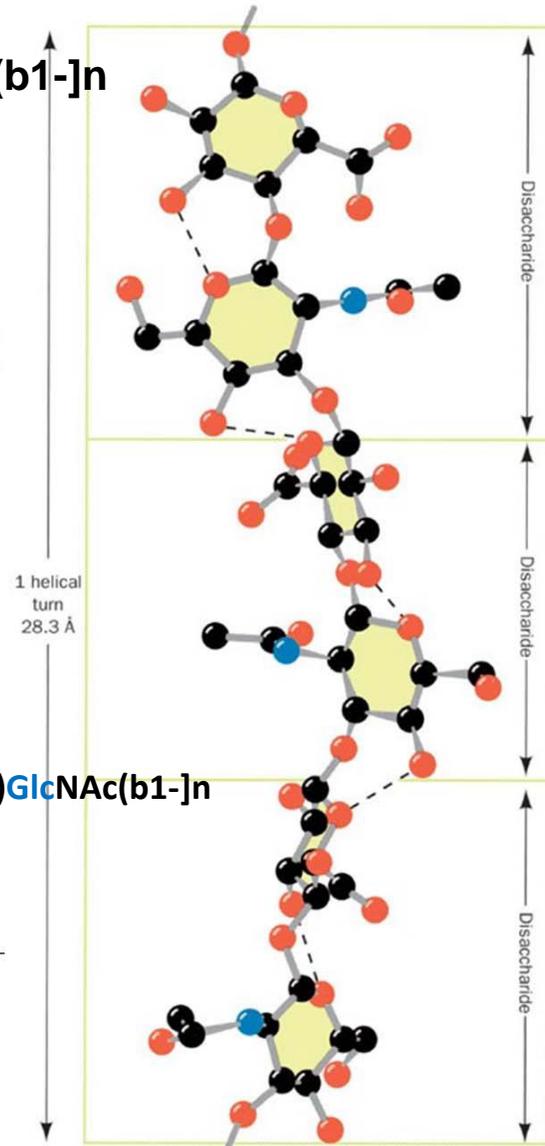
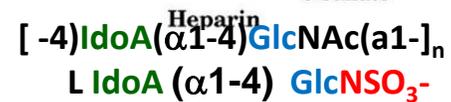
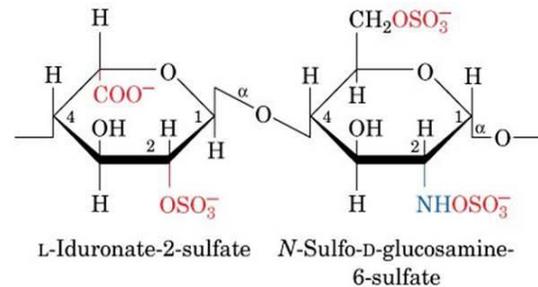
Copolymères



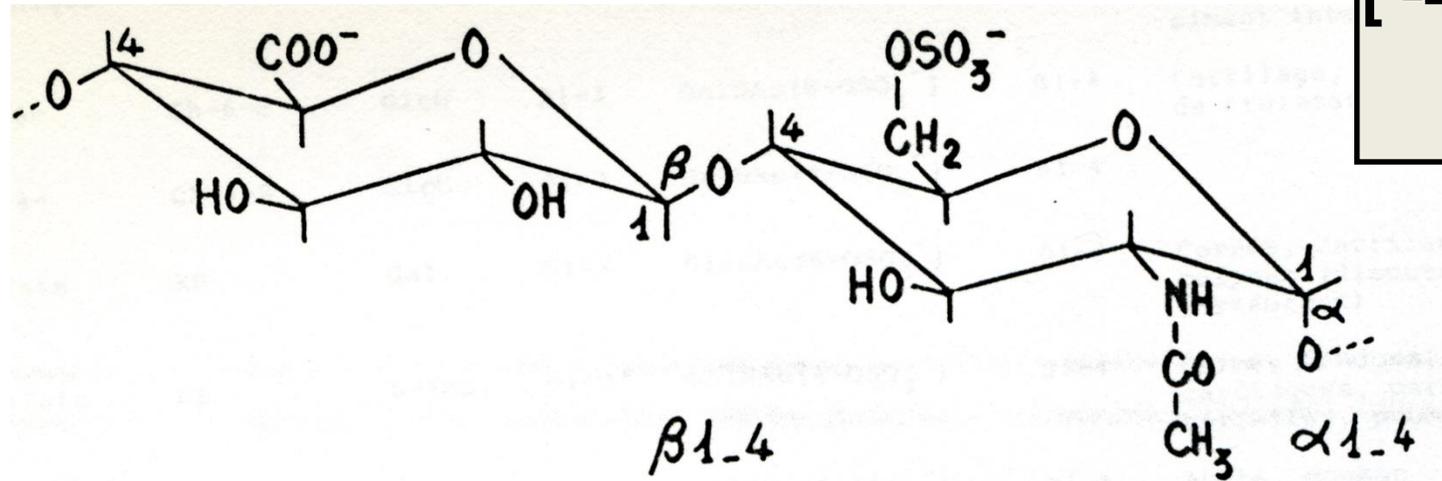
Dermatan sulfate



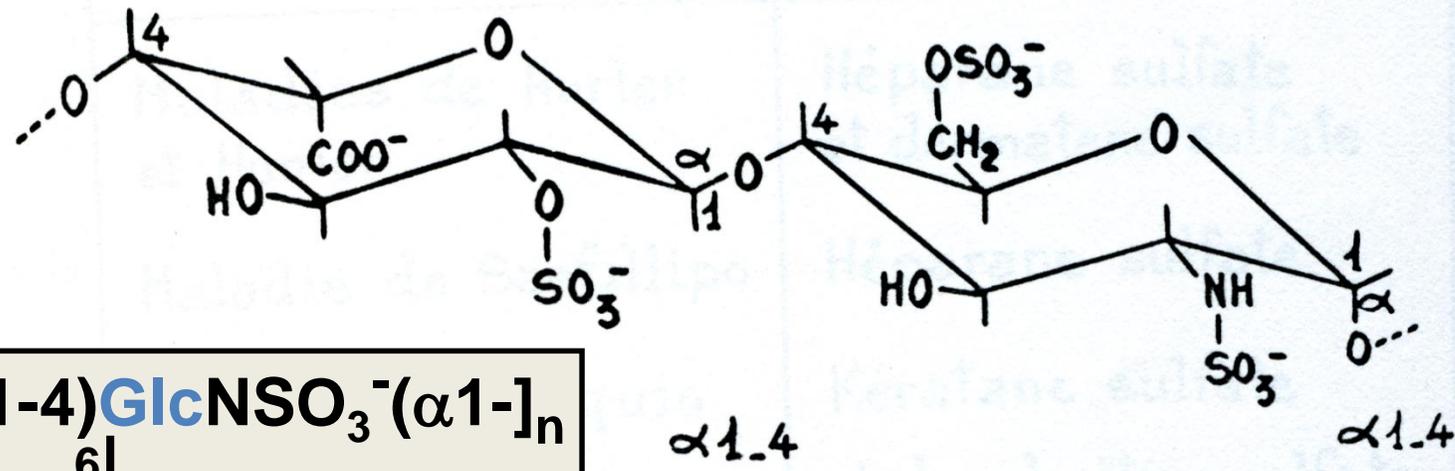
Keratan sulfate



Héparane sulfate

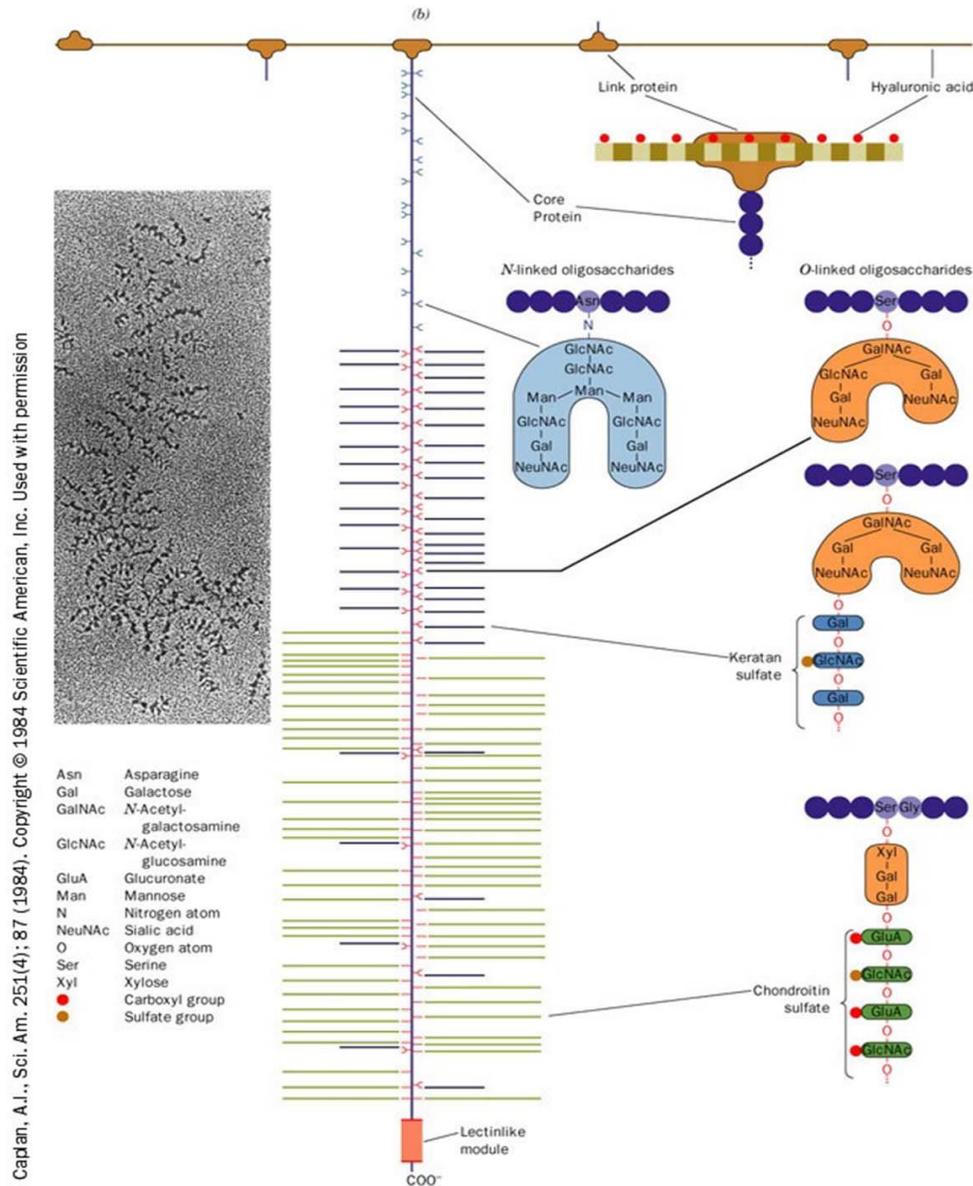


Héparine



Liaison L- α = liaison D- β

Exemple de protéoglycane



- **Aggrecane** :composant principal du cartilage
- Origine du nom :
Forme des agrégats avec **acide hyaluronique = support autre PG**

- Formés de glycoaminoglycanes (GAGs) liés à du collagène

Protéine coeur : 220 kD

- Les GAGs des protéoglycanes sont composés d'une centaine d'unités disaccharidiques répétées.(90%PM)

chondroïtine sulfate

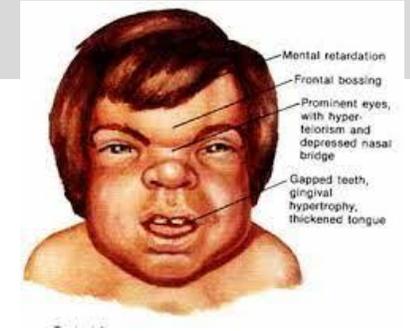
kératane sulfate

- Dans chacune de ces unités, se trouve un sucre appelé glycosamine.

- **fonction** :
hydratation
résistance aux forces compressives du cartilage

- **Déficit portant sur enzymes de leur dégradation.**

- Maladie de surcharge lysosomales
- Pathologies graves. Elimination massive de GAGs dans les urines



- **Exemples**

- Mucopolysaccharidose type I (autosomique récessive) : Syndrome de Hurler Gargoylisme

Déficit en α -L-iduronidase

Augmentation du dermatane sulfate urinaire

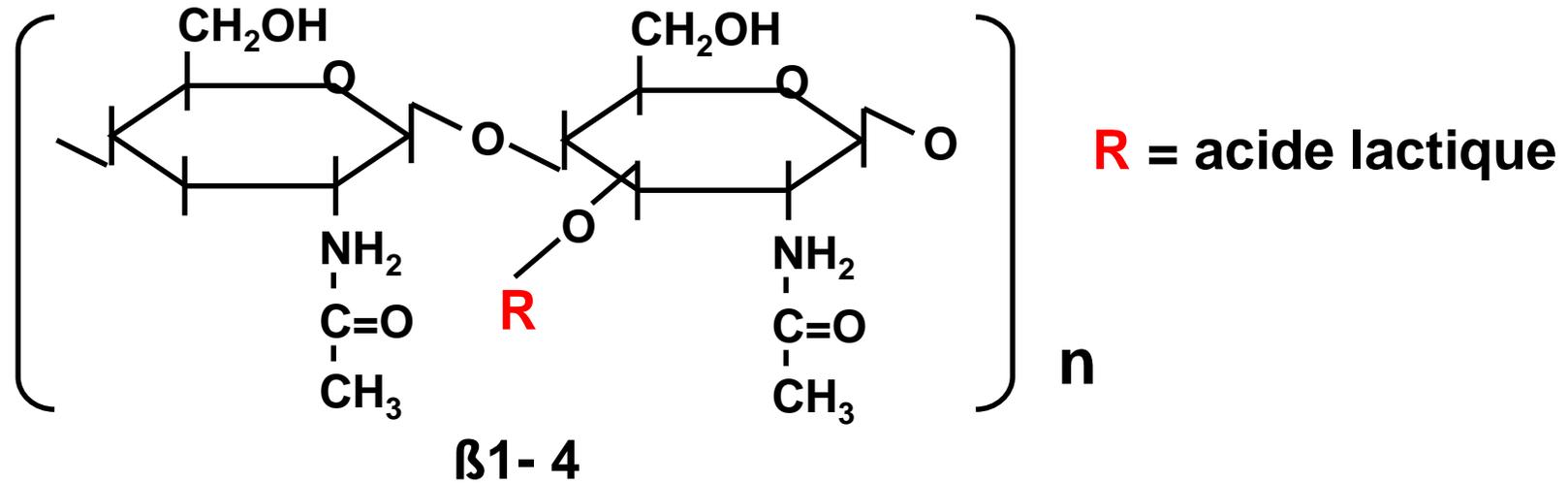
- Mucopolysaccharidose type III (MPSIII) :

Maladie de San Filippo Maladie lysosomale avec accumulation d'héparane-sulfate

Opacification de la cornée chez un malade atteint de MPS I

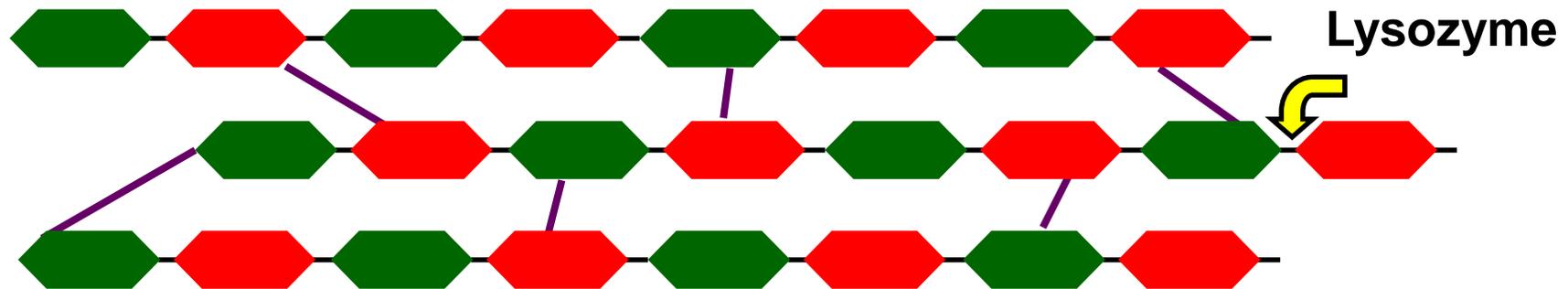


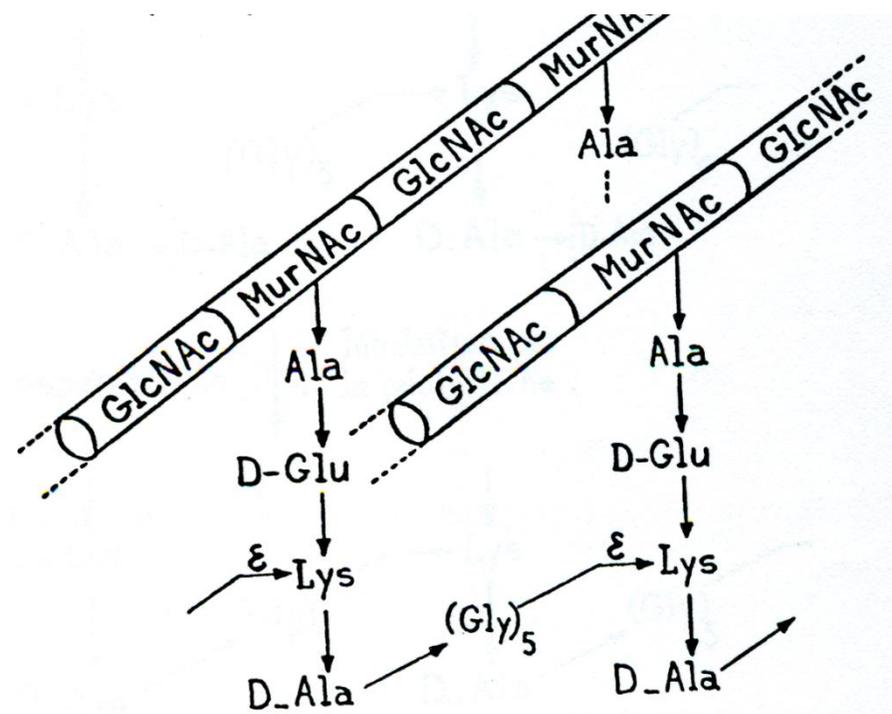
- Polysides de la paroi bactérienne



N-acétylglucosamine

N-acétylmuramate

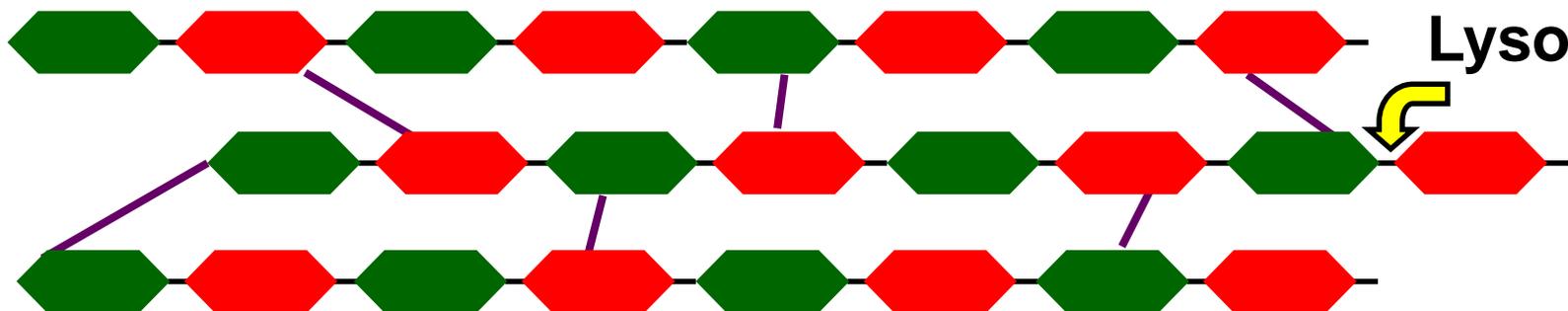




Pont peptidique

N-acétylglucosamine

N-acétylmuramate



Lysozyme

- **I/ Caractéristiques généraux**

- 1. Définition
- 2. Répartitions et fonctions
- 3. Classification

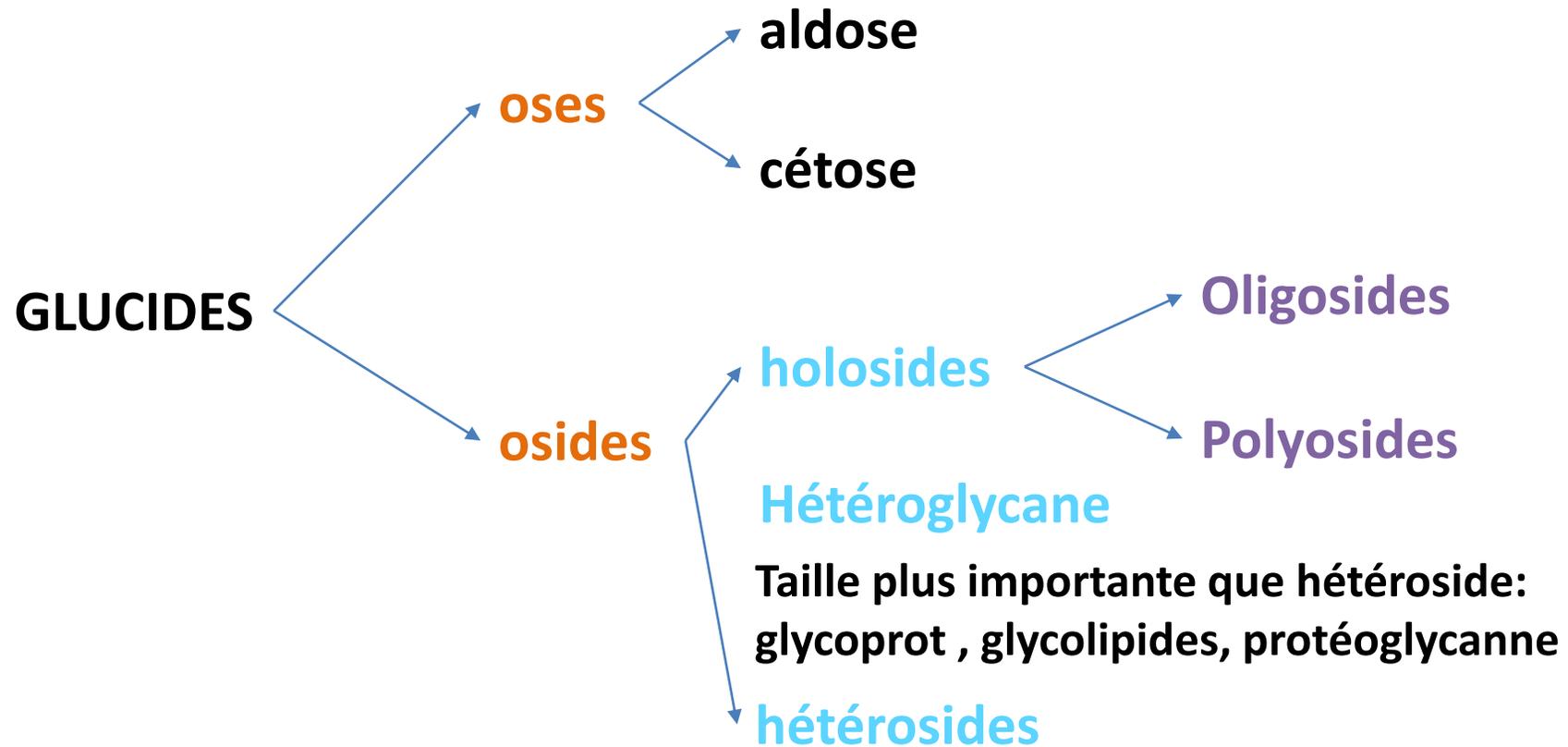
- **II/ Les oses**

- 1. Isomérisation des oses
- 2. Filiation des aldoses
- 3. Filiation des cétooses
- 4. Interconversion des oses
- 5. Structure cyclique des oses
- 6. Conformation spatiale des oses
- 7. Propriétés chimiques

- **III/ Les osides**

- 1. holosides
 - a. Les oligosides
 - b. les polysides
 - i. homogènes
 - ii. hétérogènes
- 2. hétérosides
- Les hétéroglycannes
 - a. glycoprotéines
 - b. glycolipides

2. Les hétérosides



Les hétérosides

- Ose+ aglycone (lipides, protéines, phénol, alcaloïde...)

Très variés et abondants dans les produits végétaux

a- les O-hétérosides

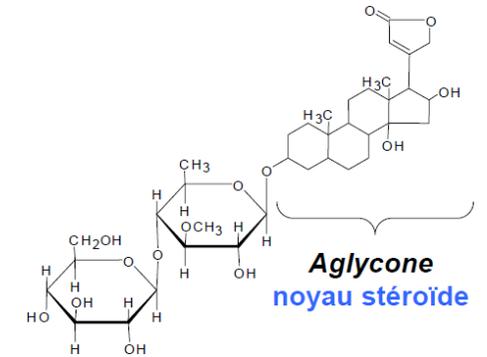
Partie osidique + alcool ou phénol

Hétérosides de stérols / cardiotoniques

Digitaline



Digitalis purpurea

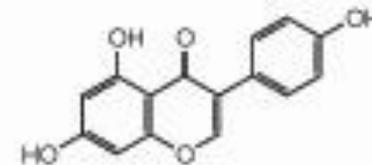


Flavonoïdes propriétés anti-oxydantes

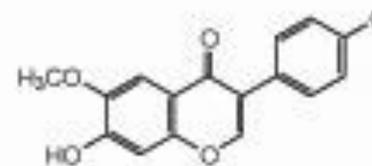
Phyto-œstrogènes (certains)

Isoflavonoïdes

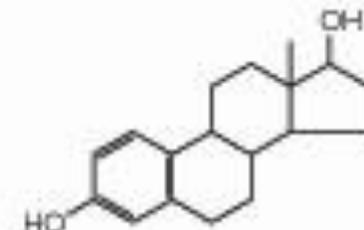
dans le soja



Genistein



Glycitein



17β-Estradiol

b- les S-hétérosides (cresson, moutarde avec la sinigrine)

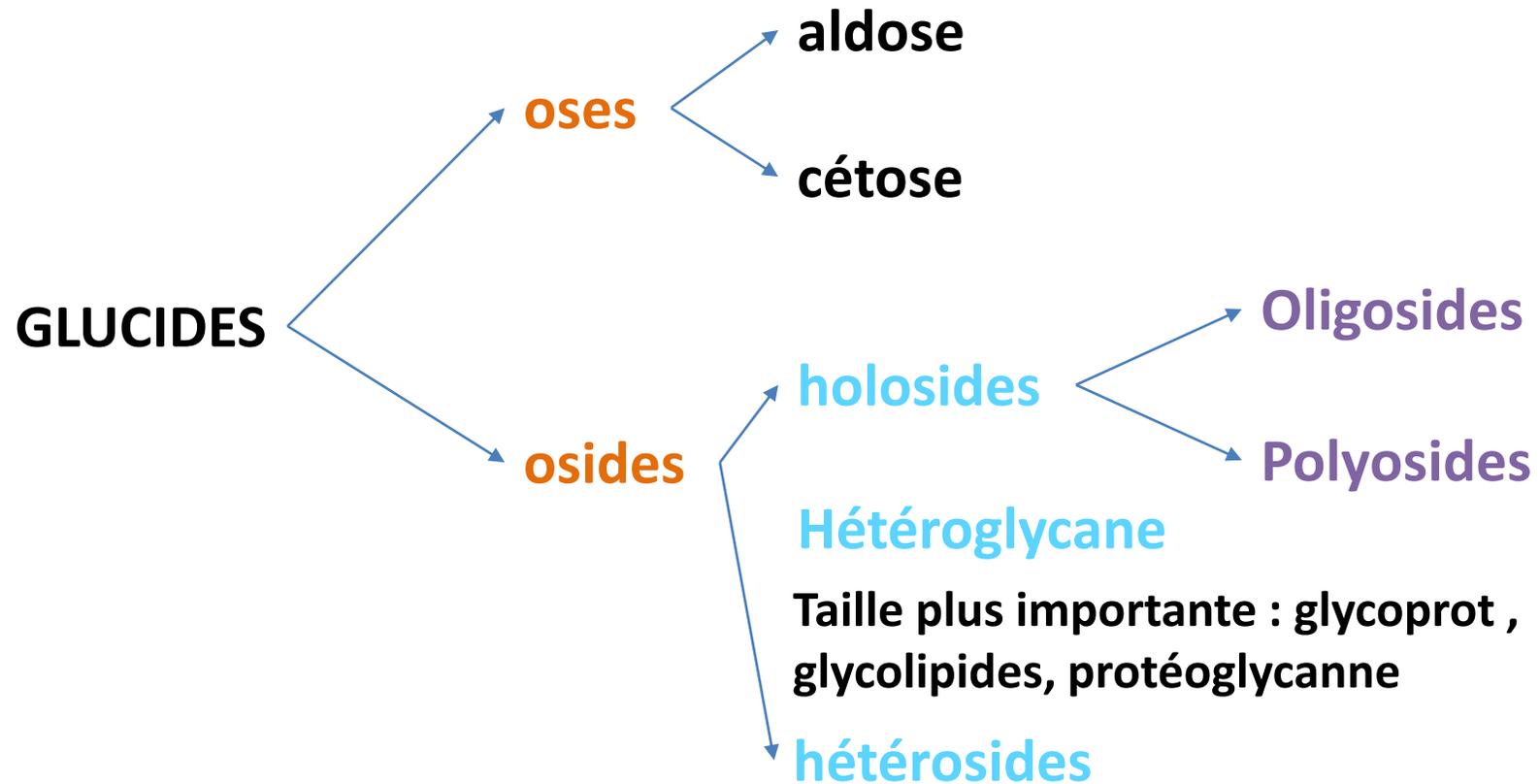
Aglycone avec un groupement thiol

c- les N-hétérosides

Nucléotides

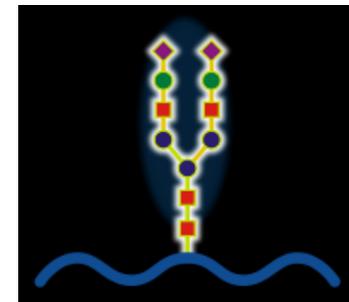
Aglycone avec un groupement aminé

2. Les hétérosides



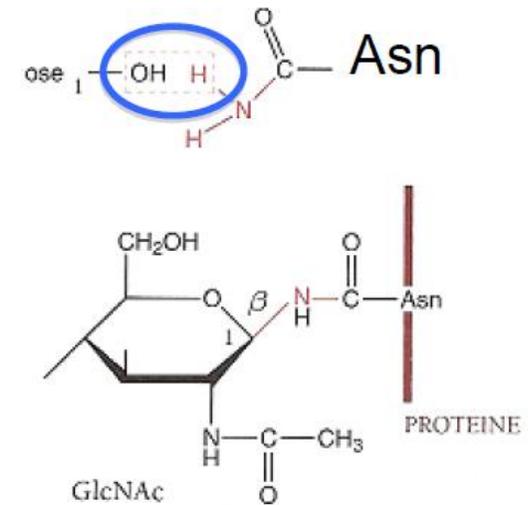
Les glycoprotéines

- **hétéroprotéines dont une partie est constituée d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés, mais sur laquelle ou lesquelles viennent se greffer par des liaisons covalentes des chaînons constitués de plusieurs oses ou dérivés d'oses (**oligosaccharides** ou glycanes).** *(vs. GAG dans proteoglycane)*
- **La glycosylation permet de moduler la structure (donc fonction) de la protéine sans modifier information génétique**
 - stabilité, leur adressage, leur solubilité ou facilite l'adoption d'une structure



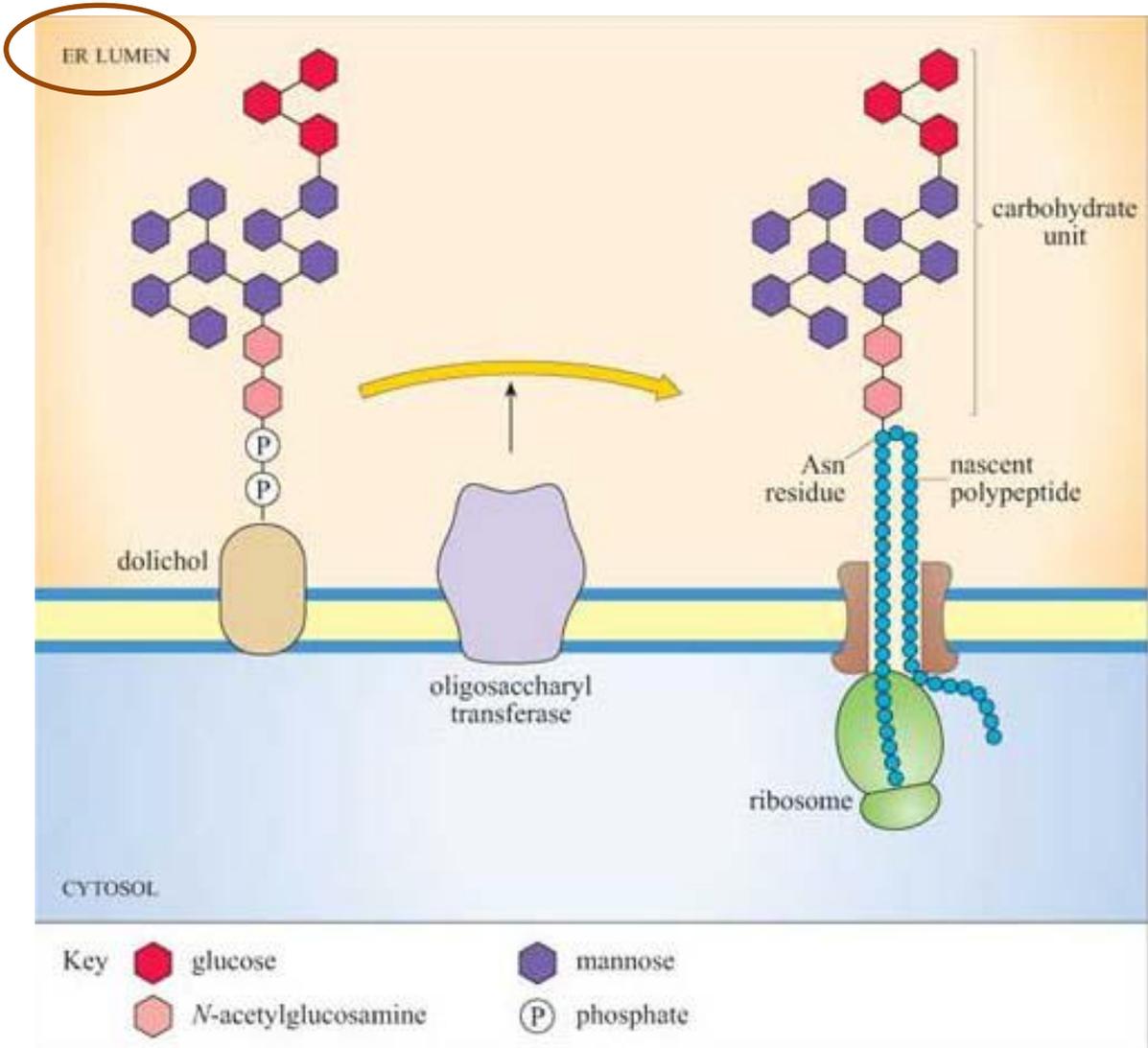
- **N-Glycosylation**

- Sur asparagine séquence consensus Asn-X-Ser/Thr
- Assemblage d'un précurseur sur le **dolichol** au niveau de la membrane du **réticulum**
- Transfert en bloc du précurseur sur un groupe asparagine
- Élimination du glucose
- Remaniements-glisserment vers le golgi
- Retouches définitives au niveau du golgi



Liaison N-glycosidique

N-Glycosylation

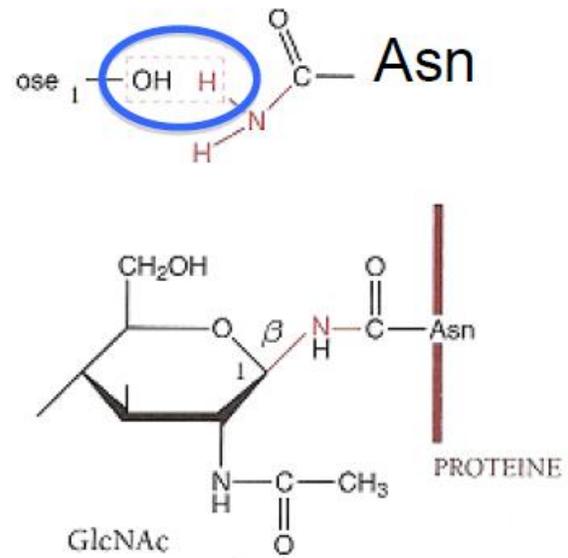


- **N-Glycosylation**

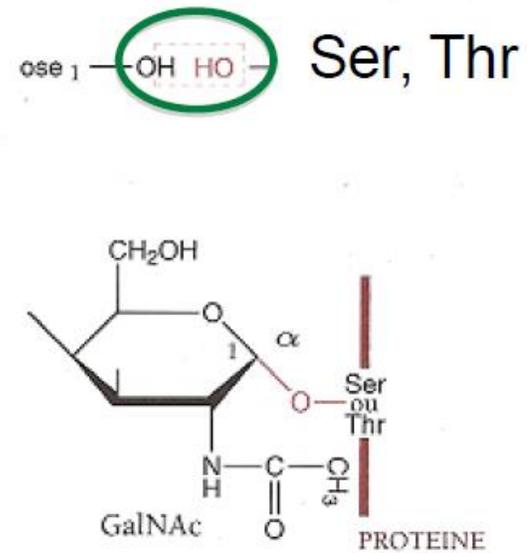
- Sur asparagine séquence consensus Asn-X-Ser/Thr
- Assemblage d'un précurseur sur le dolichol au niveau de la membrane du **réticulum**
- Transfert en bloc du précurseur sur un groupe asparagine
- Élimination du glucose
- Remaniements-glissement vers le golgi
- Retouches définitives au niveau du golgi

- **O-Glycosylation**

- Les sucres sont ajoutés un à un sur la protéine au niveau du **golgi** en commençant par la N-acétyl galactosamine
- avec un résidu de sérine ou thréonine



Liaison N-glycosidique



Liaison O-glycosidique

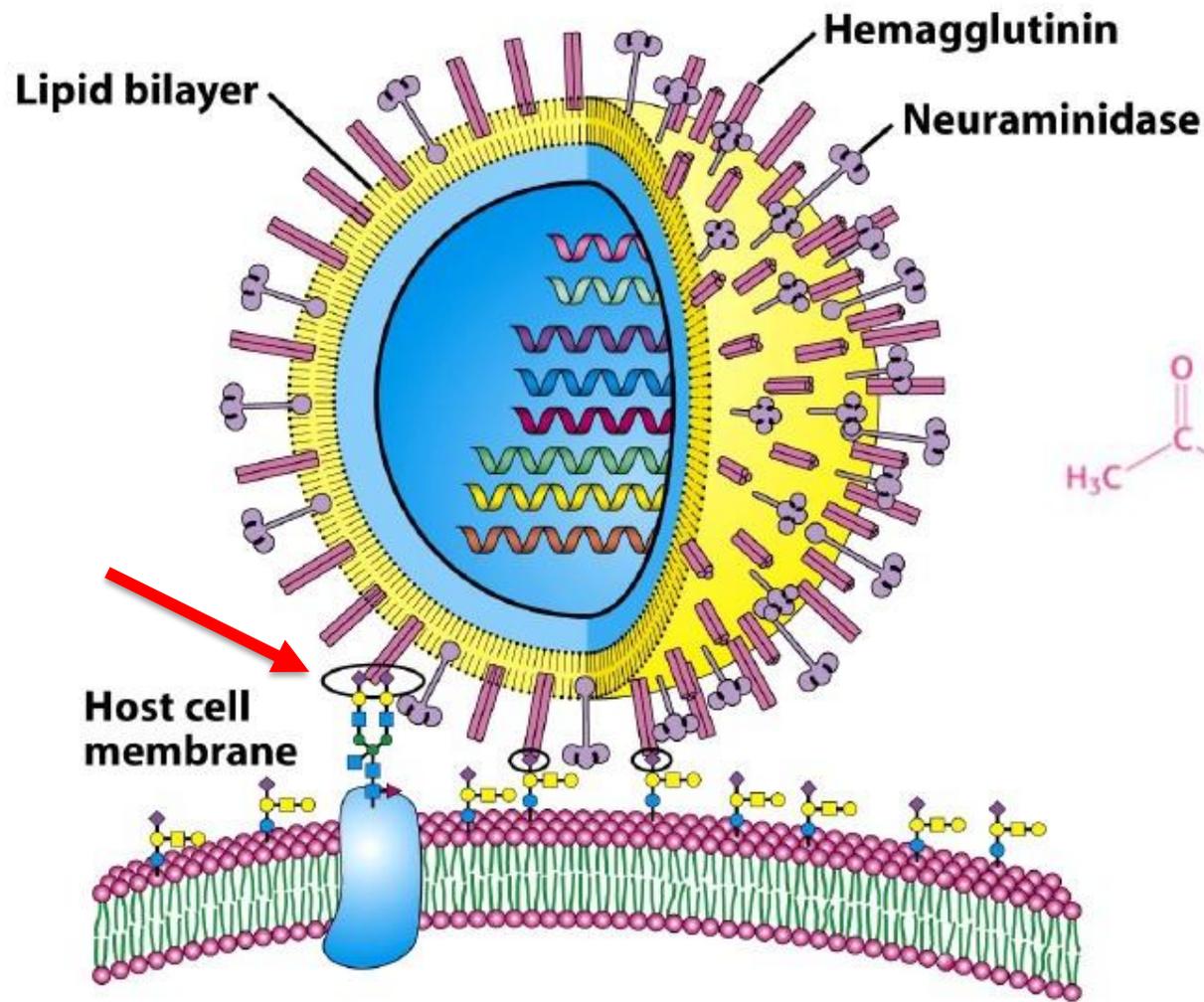
- **Ex glycoprotéine**

- Hormones hypophysaires: LH FSH

Protéines plasmatiques

| • | Masse | Glycannes | NANA |
|--|----------------|------------------|------|
| • α 1-GPA (orosomucoïde) | 41kd | 41 % | 11% |
| • α 1-PI (α 1-antitrypsine) | 54 kD | 12 % (3 chaînes) | |
| • α 1-antichymotrypsine | | | |
| • α 2-macroglobuline | 850 kD | | |
| • Haptoglobine | 86 kD x 2 ou 4 | | |
| • Céruloplasmine | 132 kD | 8 % | |
| • Fibrinogène | 341 kD | 2,5 % | |
| • IgG (immunoglobulines) | 155 kD | 3 % | |

Liaison des virus sur les oligosaccharides des gp à la surface des cellules



- Fixation Hg sur acide sialique
- puis action neuraminidase

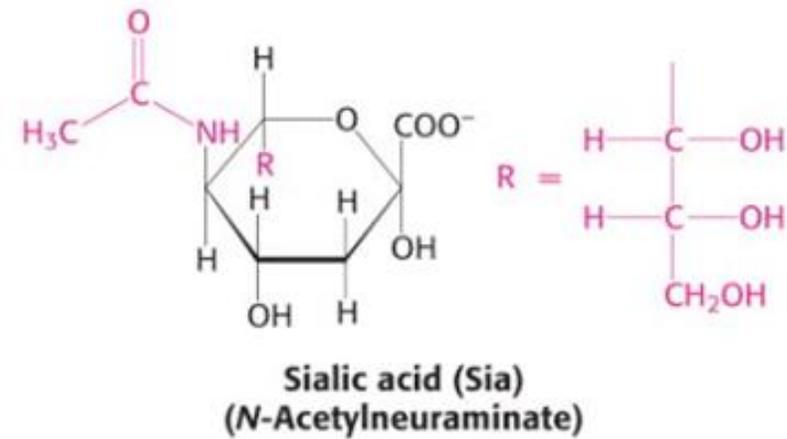
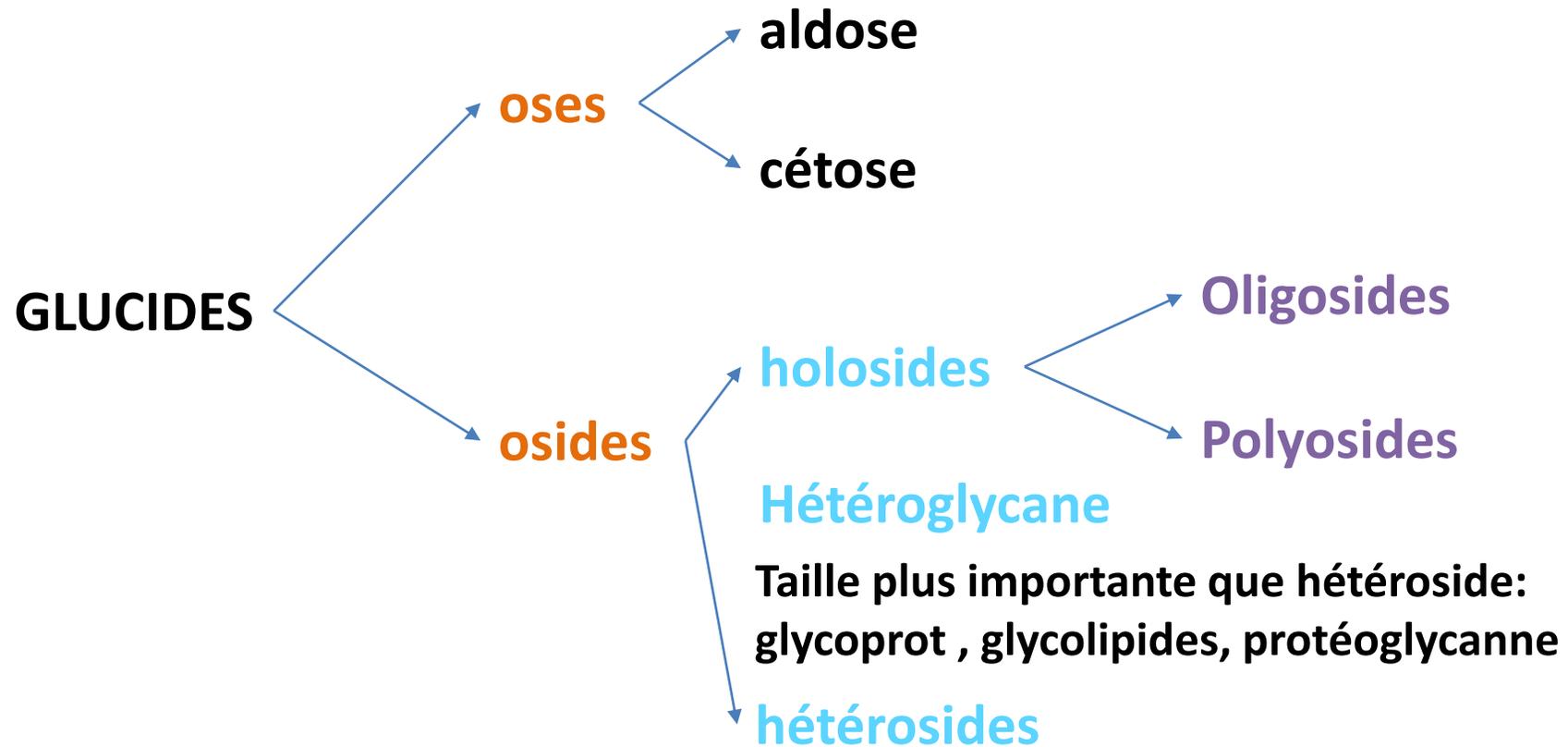


Figure 11-29
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

Diapo V. Vlaeminck

L'exemple du virus de la grippe (*Influenza virus* ou *Myxovirus Influenzae*)

2. Les hétérosides



- **Lipides membranaires**

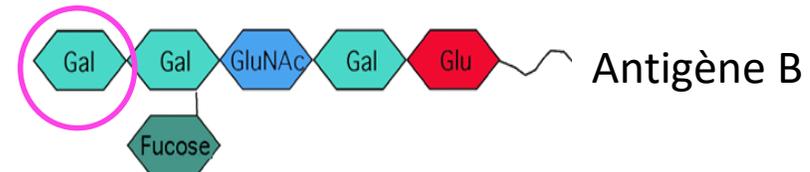
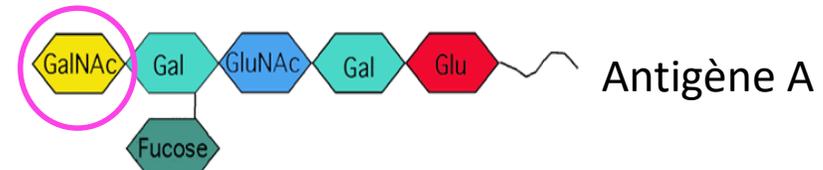
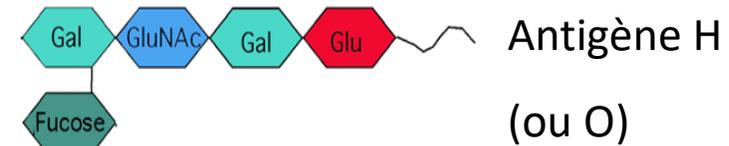
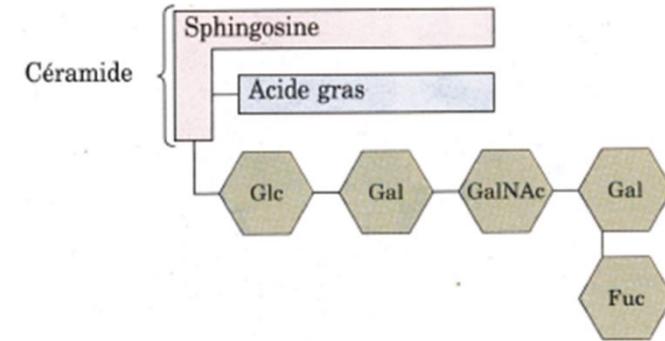
- Glycolipides neutres, gangliosides,...
- Rôle dans le cerveau

maladie Tay-Sachs : anomalie de l'hexosaminase A

Hydrolyse entre de la liaison D-GalNac et D-Gal de la tête polaire du ganglioside provoquant une accumulation du ganglioside

- **Les groupes sanguins ABO**

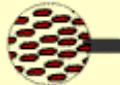
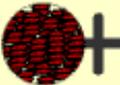
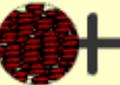
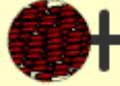
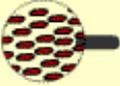
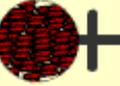
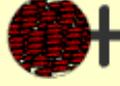
- C'est la présence ou l'absence de sucres particuliers qui définit les groupes sanguins A,B,O.
- Dans le système ABO, l'appartenance à un groupe sanguin est défini:
 - 1-par la présence d'un antigène de nature glucidique sur les globules rouges



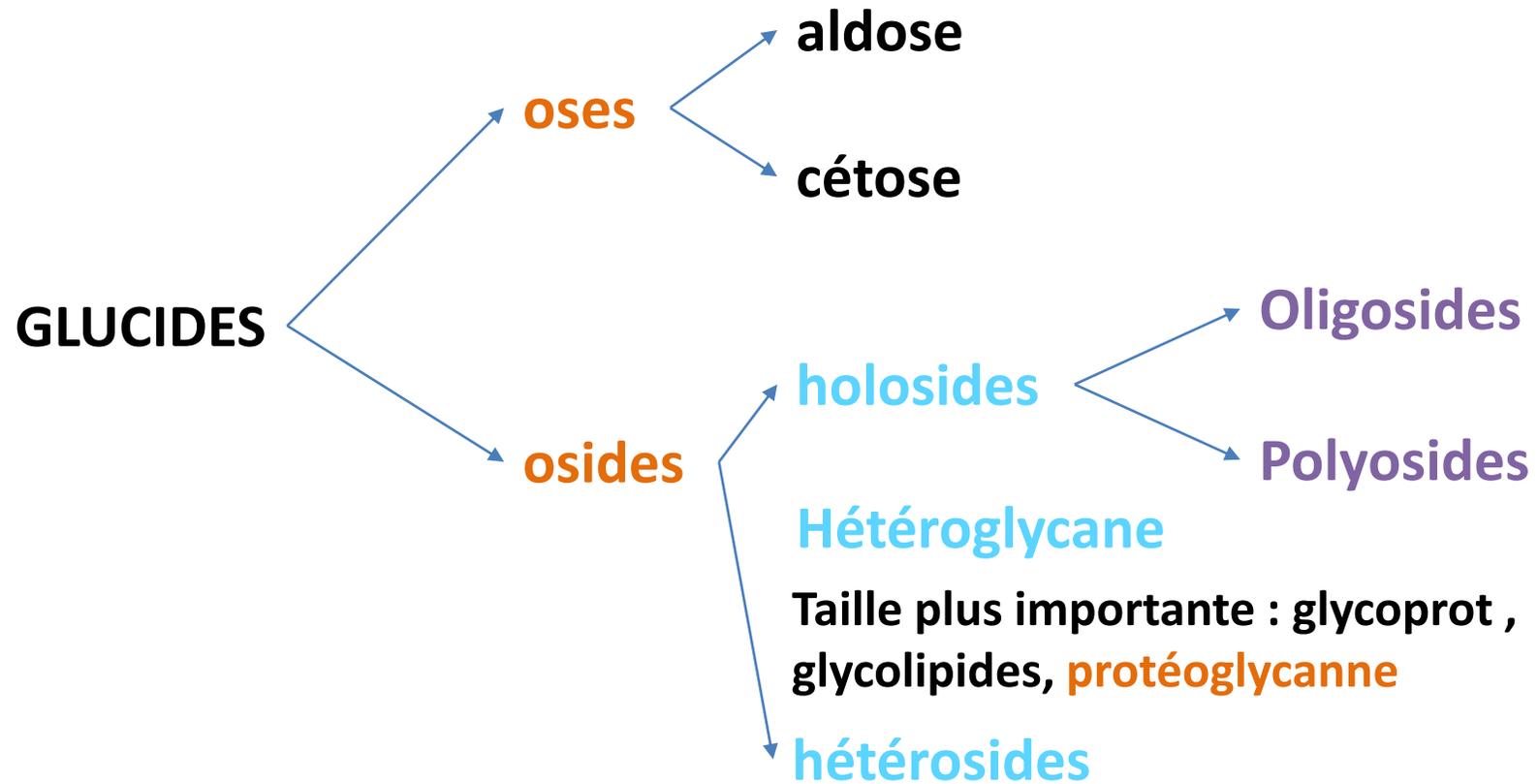
- **Les groupes sanguins ABO**

- C'est la présence ou l'absence de sucres particuliers qui définit les groupes sanguins A,B,O.
- Dans le système ABO, l'appartenance à un groupe sanguin est défini:
 - 1- par la présence d'un antigène de nature glucidique sur les globules rouges
 - 2- d'anticorps dans le sérum.

C'est la présence de ces anticorps qui impose de respecter des règles de compatibilité pour les transfusions

| groupe ABO de l'individu testé | sang de l'individu mis au contact de sérums : | | |
|--------------------------------|--|--|--|
| | serum anti-B | serum anti-A | serum anti-AB |
| A |  |  |  |
| B |  |  |  |
| AB |  |  |  |
| O |  |  |  |

2. Les hétérosides



Take home messages

