REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique UNIVERSITE D'ALGER 1 FACULTE DE MEDECINE D'ALGER

1ère année médecine

BIOCHIMIE Structurale et Métabolique

LES GLUCIDES STRUCTURE et PROPRIÉTÉS

Dr. Belahadji

– 2023 Email : belhadj.ahmed@live.fr

2022

PLAN

Partie A : Structure et propriétés des glucides

Définition

Intérêts biologiques

Classification

Oses : structure et propriétés

Osides : structure et propriétés

Parie B : Métabolisme des glucides

La Glycolyse

Le Cycle de Krebs

La Néoglucogenèse

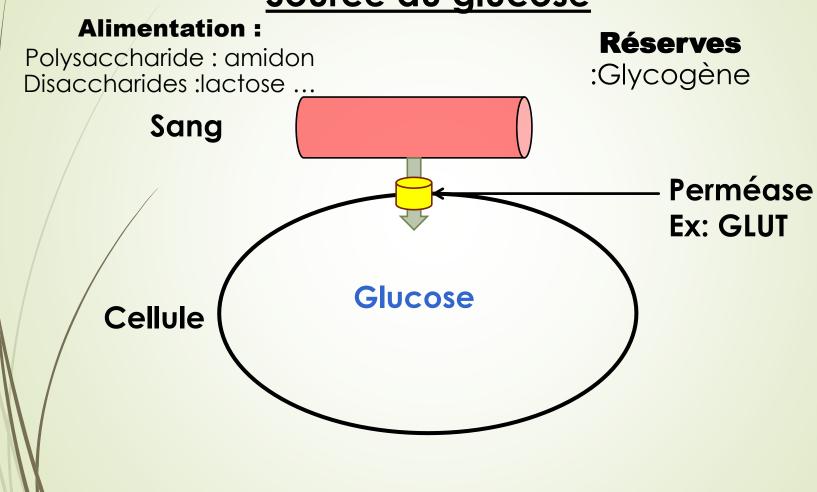
La Voie des Pentoses Phosphates

Le Métabolisme du galactose et du fructose

Le Métabolisme du glycogène

- ► Le glucose est un substrat énergétique car son oxydation totale en CO₂ et H₂O permet la synthèse d'adénosine triphosphate (ATP).
- Durant ce processus de dégradation, le glucose est transformé en pyruvate et en lactate.
- le pyruvate et le lactate peuvent se diffuser dans d'autres cellules afin d'être retransformés en glucose ou d'être oxydés dans les mitochondries.





INTRODUCTION



Les glucides

Les lipides

Les Acides aminé/
Protéines

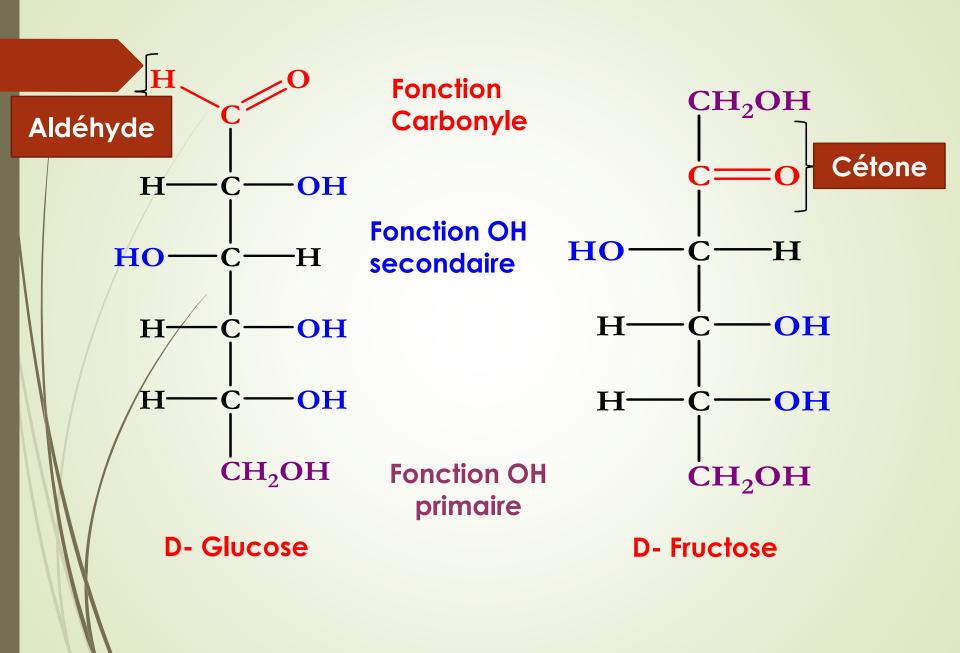
Les acides nucléiques

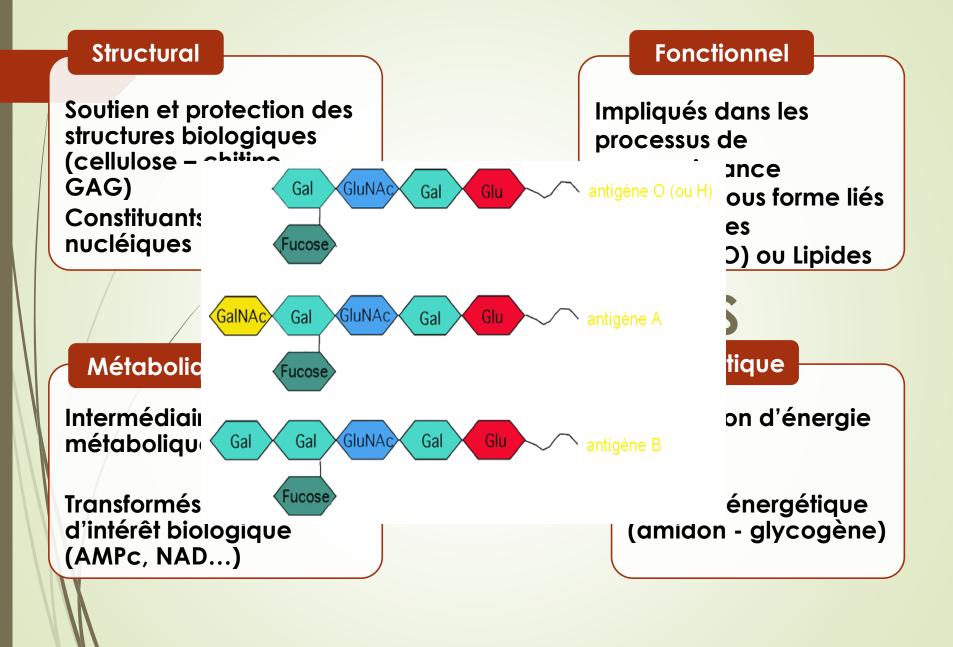
INTRODUCTION

- Les glucides constituent, avec les lipides, les protéines et les acides nucléiques, les 04 principales classes des **Biomolécules** essentielles pour les êtres vivants.
- La connaissance de la structure et des propriétés des glucides est particulièrement essentielle à la compréhension de leur rôle ainsi à diagnostiquer et traiter les maladies en relation avec les glucides telles que le diabète sucré, la galactosémie, les intolérances au fructose, les glycogénoses etc...

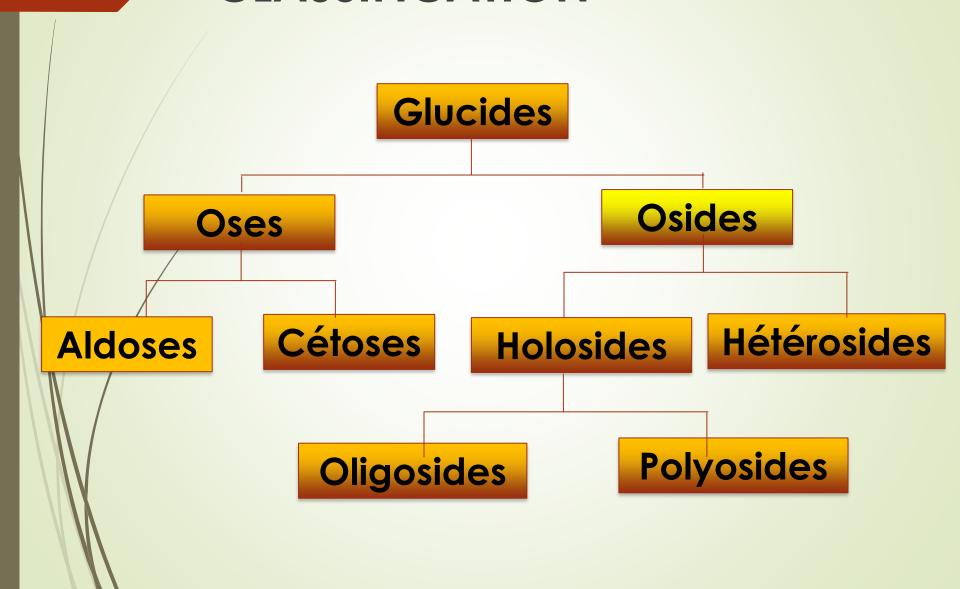
DEFINITION

- Les glucides ou saccharides ou Hydrates de carbones sont les biomolécules les plus abondantes dans la matière vivante.
- Ce sont des molécules organiques, constituées d'une chaine carbonée porteuse de :
 - Plusieurs fonctions hydroxyles (OH): Alcool primaire ou secondaire
 - Une ou plusieurs fonctions carbonyles : Aldéhyde (CHO) ou Cétone (C=O)
 - Parfois d'autres atomes tel que : le phosphore (P), l'azote (N) ou le soufre (S).





CLASSIFICATION



I- Définition

II- Classification

III- Structure linéaire

IV- Structure cyclique

V- Propriétés physicochimiques

IV- Oses d'intérêt biologique

<u>Les oses =</u> <u>Monosaccharides</u>

I- Définition

- Oses = Monosaccharides = Sucres simples
- Glucide non hydrolysable = Unité de base des Glucides
- Formule brute Cn(H2O)n ou CnH2nOn / n≥3

Carbohydrate: hydrated carbon, carbon plus water $\mathbf{C}_6 \, \mathbf{H}_{12} \, \mathbf{O}_6$ or $\mathbf{C}_6 (\mathbf{H}_2 \mathbf{O})_6$

Un ose comporte une chaîne hydrocarbonée, de 3 à 7 atomes de carbone, une fonction carbonyle (Aldéhyde ou Cétone) et (n-1) fonctions hydroxyles.

On classe les oses selon les critères suivants :

- la nature de la fonction carbonyle
- le nombre d'atomes de carbones
- la position des fonctions alcools

- Selon la nature de la fonction carbonylique :
 - . Fonction Aldéhydique → Aldose
 - . Fonction Cétonique → Cétose
- Selon le nombre de leurs atomes de carbones :
 - $n = 3 \rightarrow Triose$
 - $. n = 4 \rightarrow Tétrose$
 - $n = 5 \rightarrow Pentose$
 - $n = 6 \rightarrow Héxose$
 - $n = 7 \rightarrow Heptose$

- La combinaison des deux critères permet de caractériser un ose.
- Exemples:
- 6 atomes de carbone
- 1/groupement aldéhydique
- 5 fonctions hydroxyles

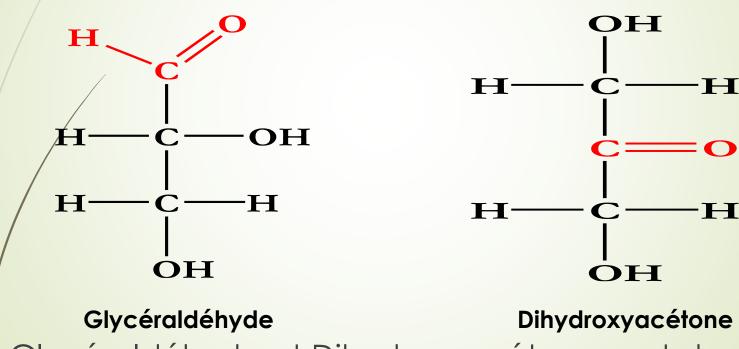
Aldohéxose

- 5 atomes de carbone
- 1 groupement cétonique
- 4 fonctions hydroxyles

Cétopentose

	(C3) Triose	(C4) Tétrose	(C5) Pentose	(C6) Héxose
Aldose	Aldotriose	Aldotétrose	Aldopentose	Aldohéxose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrose	Cétopentose	Cétohexose

Les plus petits oses sont des oses en C3 ou Trioses, il s'agit du glycéraldéhyde et la dihydroxyacétone.

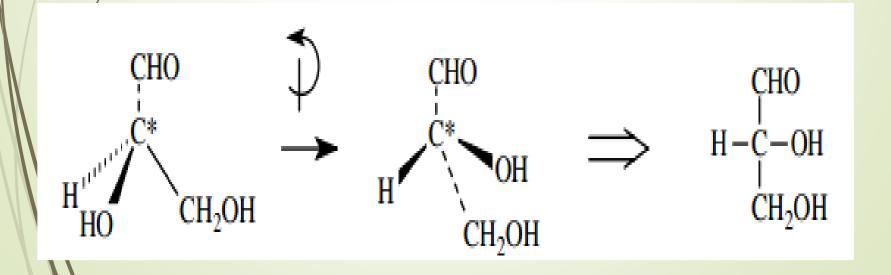


Glycéraldéhyde et Dihydroxyacétone sont des isomères de fonction

III- Structure linéaire des Oses III-1- Projection de FISHER

La molécule d'ose est représentée dans un plan par projection en respectant les règles suivantes :

- La chaine carbonée est alignée verticalement.
- La fonction aldéhyde est au sommet de la chaine
- Les substituants (-H et -OH) sont représentés de part et d'autre de la chaine.



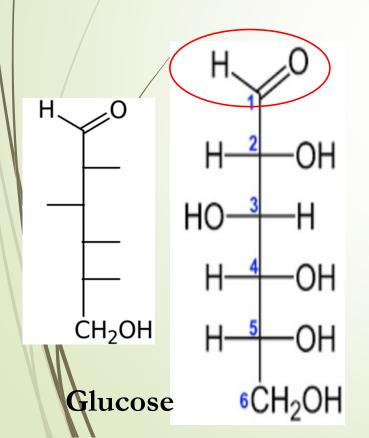
III- Structure linéaire des Oses

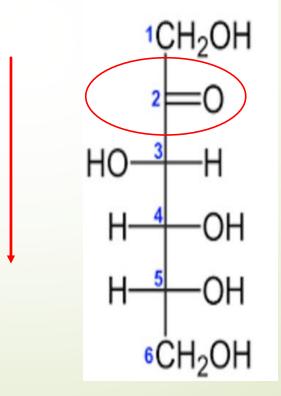
III-2- Nomenclature

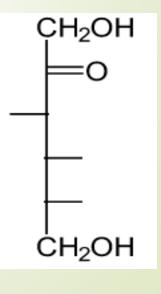
Le carbone portant le groupement carbonyle a toujours le numéro le plus petit, à savoir :

N° 1 → ALDOSE

$$N^{\circ} 2 \rightarrow CETOSE$$







Fructose

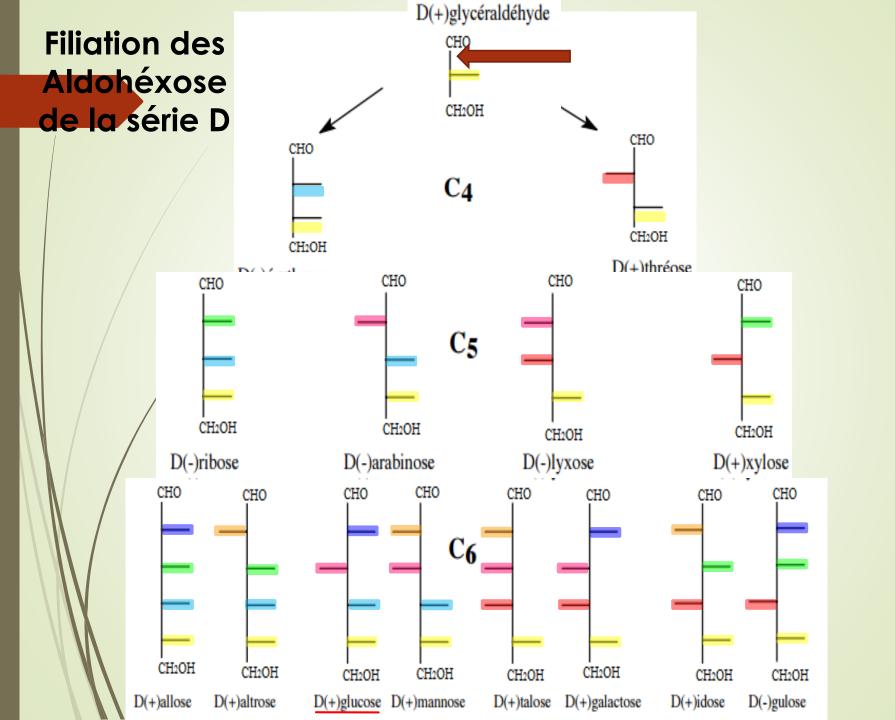
III- Structure linéaire des Oses III-3- Filiation des oses

Synthèse de KILIANI FISHER:

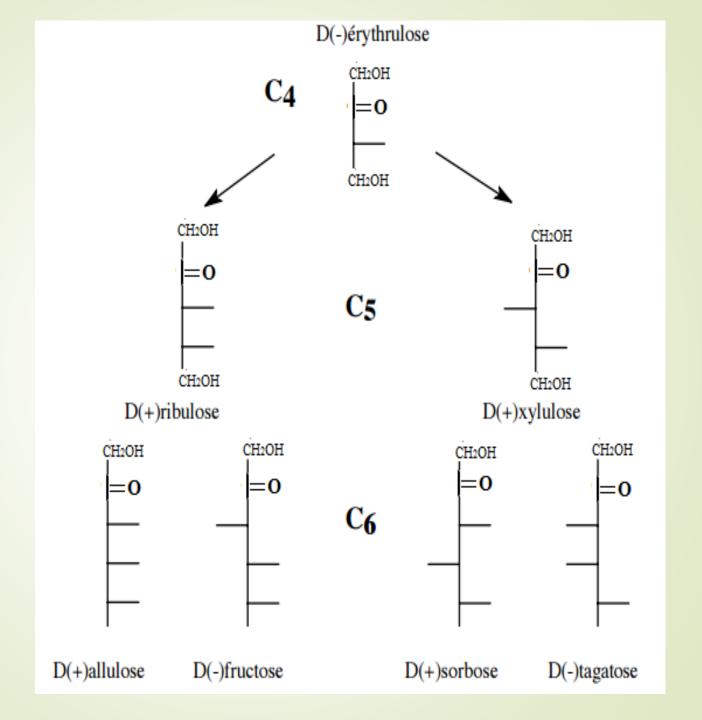
- À partir du Glycéraldéhyde (D ou L), on peut augmenter le nombre d'atomes de carbone de la chaine, en l'allongeant par son extrémité C1;
- on passe du :

```
Triose → Tétrose → Pentose → Hexose

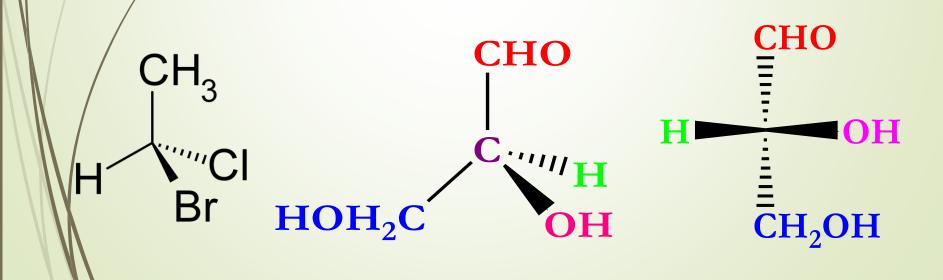
3C 4C 5C 6C
```



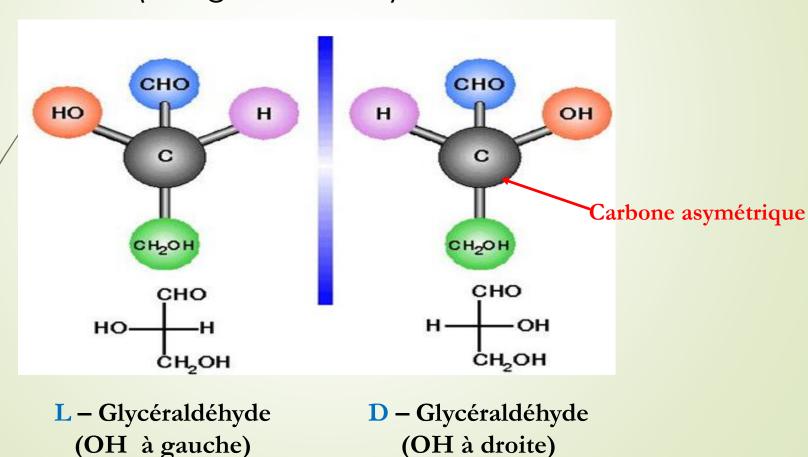
Filiation des Cétohexose de la série D

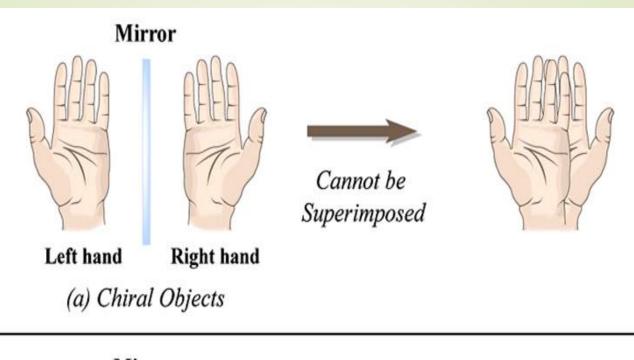


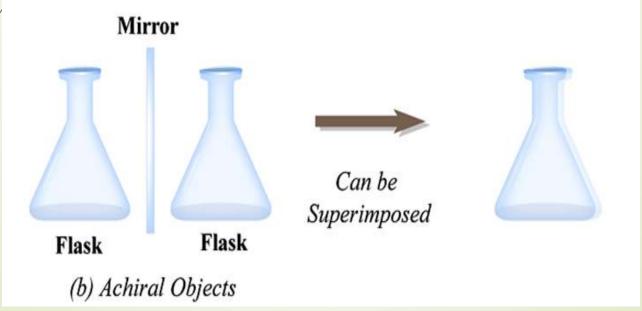
- Dans le glycéraldéhyde, le C2 possède quatre substituants de nature différentes.
- C'est un carbone asymétrique (C*)



Il existe donc 2 Stéréo-isomères de configuration : Enantiomères (image en miroir)

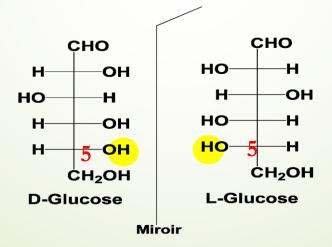






Pour déterminer la série d'un ose on se base sur la position du OH porté par le carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction aldéhyde ou cétone. S'il est placé:

à droite → Série D à gayche → Série L

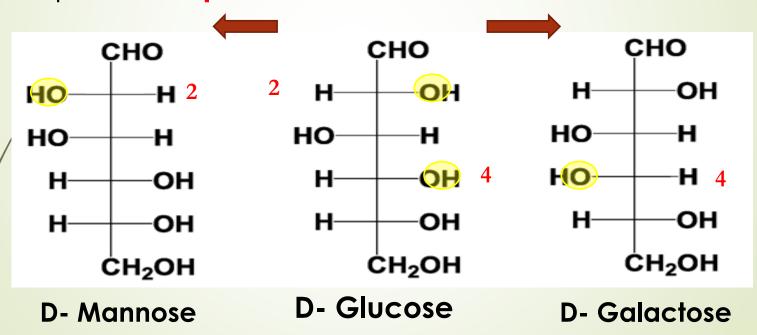


Enantiomères

(image en miroir)

NB: La plupart des oses naturels appartiennent à la série D

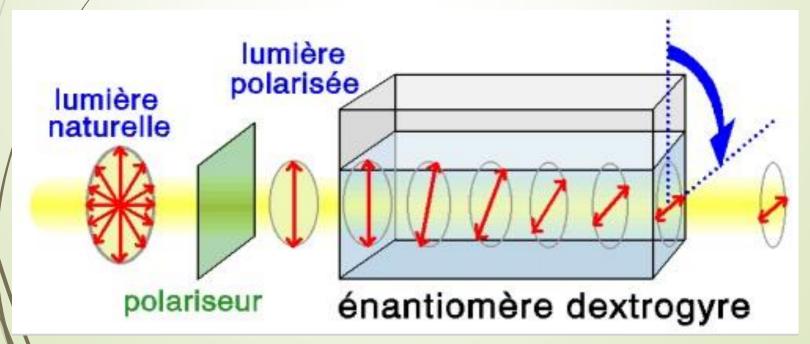
Si les molécules ne sont pas des images en miroir, et diffèrent que par la configuration absolue d'un seul C*, on parle d'Épimères



- ▶ Le Mannose est épimère du Glucose en C 2.
- Le Galactose est épimère du Glucose en C 4.
- L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase).
- L'absence d'épimérase empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la galactosémie congénitale du nouveau-né.

III-Structure linéaire des Oses III-5- Activité optique

- La présence des C* asymétriques donne à la molécule une activité optique dite pouvoir rotatoire.
- Le **pouvoir rotatoire** = la capacité de dévier le plan de la lumière polarisée plane.



III- Structure linéaire des Oses III-5- Activité optique

- Si la lumière polarisée est déviée vers la droite : la substance est dite dextrogyre et noté (+) ou (d)
- Si la déviation se fait vers la gauche : la substance est dite lévogyre et notée (-) ou (l)
- Les isomères optiques (énantiomères): ont les mêmes propriétés chimiques et physiques, sauf leur pouvoirs rotatoires spécifiques qui sont égaux en valeur absolue mais de signes contraires.

III-Structure linéaire des Oses III-5- Activité optique

ATTENTION: Ne pas confondre:

- série D avec dextrogyre, et
- série L avec lévogyre !!!!!!!
- L'appartenance à une série ne préjuge pas du sens du pouvoir rotatoire.

Exemples:

 \rightarrow D(+) Glucose = + 52,7 D(-) Fructose = - 92,2

IV- Structure Cyclique des Oses V-1- Objection à la structure linéaire des oses

- La forme linéaire n'explique pas certaines réactions chimiques des oses en solution.
- **Exemple** : le réactif de SCHIFF.



IV- Structure Cyclique des Oses

IV-1- Objection à la structure linéaire des oses

 Le glucose ne donne pas avec les alcools un acétal, mais seulement un hémiacétal

$$R^{1} - C \longrightarrow H$$

$$R^{1} - C \longrightarrow H$$

$$Aldehyde Alcohol Hemiacetal Hoo-R^{3} \longrightarrow R^{1} \longrightarrow H$$

$$R^{1} - C \longrightarrow H$$

$$R^{1} - C \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{1} - C \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{2} \longrightarrow H$$

$$R^{3} \longrightarrow H$$

$$R^{4} \longrightarrow H$$

$$R^{4$$

aldéhyde ou un cétone vrais fixe deux molécules d'alcool

>Un aldose ou un cétose ne fixent qu'une seule molécule d'alcool.

IV- Structure Cyclique des Oses IV-2- Représentation de la forme cyclique

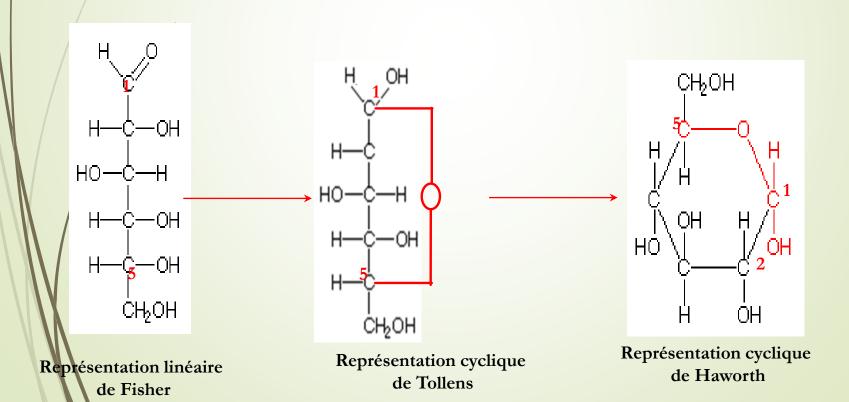
- En solution les oses sont essentiellement présents sous forme cyclique.
- L'angle des liaisons C-C du squelette du sucre rapprochent la fonction -C=O des fonctions -OH de carbones 4 et 5.
- ► La fonction -C=O réagit avec une fonction -OH pour former un hémi-acétal.
- On obtient donc un cycle à 6 côtés (Pyrane) ou à 5 côtés (Furane).

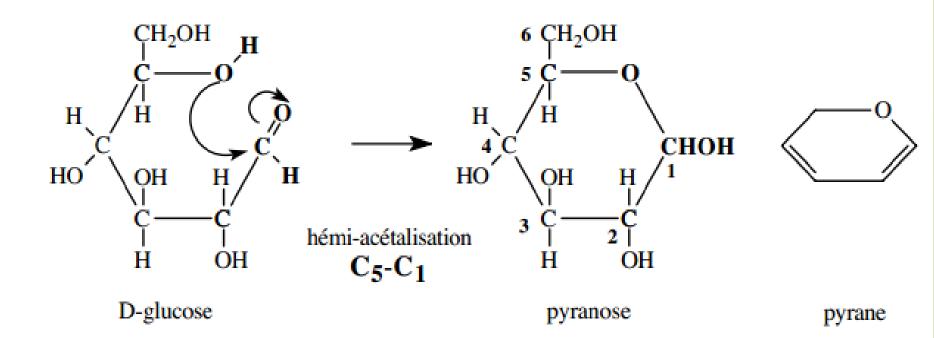
Deux structures cycliques sont possibles.

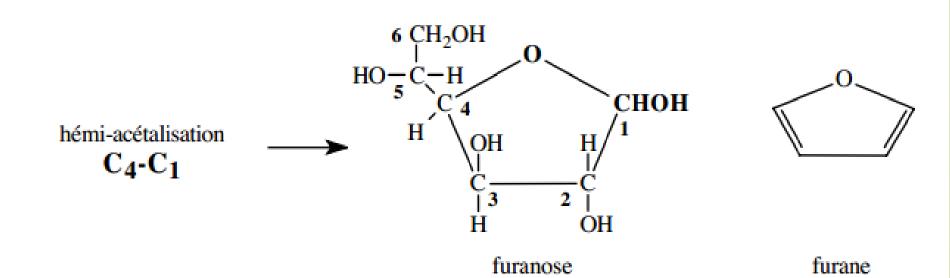
- La forme pyranique correspond à un hérérocycle à 6 sommets (5 C et 1 O).
- La forme furanique correspond à un hétérocycle à 5 sommets (4 C et 1 O).



IV- Structure Cyclique des Oses IV-2- Représentation de la forme cyclique







Formation de cycles

OH Reducing group HO OH CH2OH o-Glucopyranose H-C-OH -OH Н H-C-OH HO H-C-OH H OH CH₂OH CH2OH p-Glucose OH OH. HO β-o-Glucopyranose

s CH2OH

Fructose

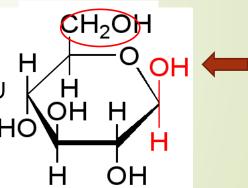
Glucose

IV- Structure Cyclique des Oses IV-3- Conséquence de la forme cyclique

La cyclisation rend le carbone C1 asymétrique ce qui induit 2 nouvelles configurations de stéréoisomères : les anomères a et \(\beta \).

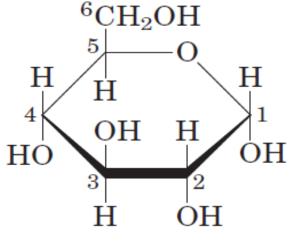
Le C1 est dit carbone anomérique.

Si le groupement -OH anomérique et le groupement -CH2OH distal sont en position opposée (de part et d'autre du cycle), l'anomère est dit alpha (a) ou (trans).

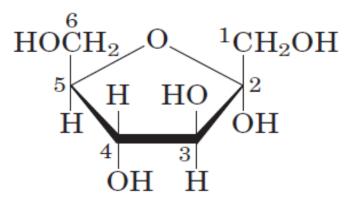


β – D Glucopyranose

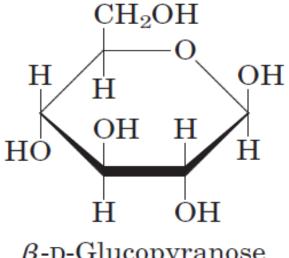
Si le groupement -OH anomérique et le groupement -CH2OH distal sont en position commune (du même cote du cycle), l'anomère est dit béta (B) ou (cis).



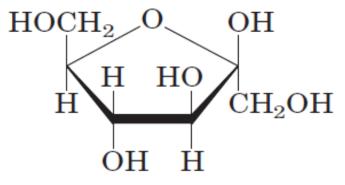
 α -D-Glucopyranose



 α -D-Fructofuranose



 β -D-Glucopyranose

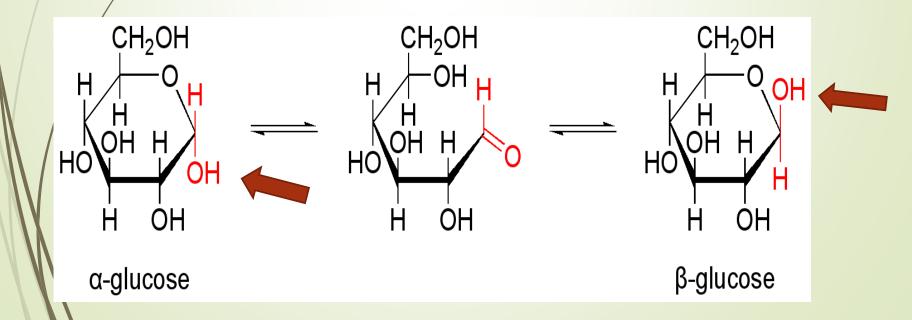


 β -D-Fructofuranose

IV- Structure Cyclique des Oses IV-3- Conséquence de la forme cyclique

Le passage d'une **forme anomérique** à une autre se fait par ouverture du cycle sous forme hémiacétalique puis recyclisation; c'est le phénomène de Mutarotation.

 α -D-glucose (36%) \Leftrightarrow glucose linéaire \Leftrightarrow β -D-glucose (64%)



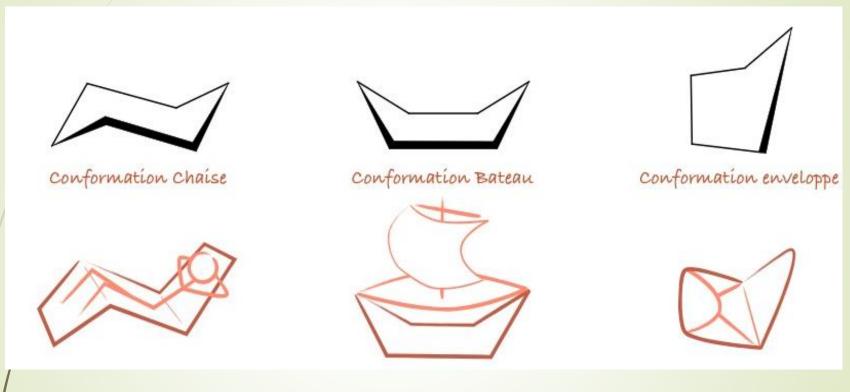
IV- Structure Cyclique des Oses IV-3- Conséquence de la forme cyclique

- La distinction entre anomères a et β est très importante en biochimie métabolique;
- l'homme possède les enzymes (a-Glucosidase) responsables de la dégradation des polyosides résultant de l'association d'anomères a tels que l'amidon et le glycogène.
- Mais il ne possède pas les enzymes (β-Glucosidase), donc la cellulose (résultant de la condensation d'anomères β) n'est pas hydrolysable par l'homme.

IV- Structure Cyclique des Oses IV-4- Conformation spatiale des oses

- La représentation cyclique telle qu'on la propose (représentation d'Haworth) n'est qu'une approximation;
- En effet le cycle osidique n'est pas plan; il prend une certaine conformation dans l'espace.
- Le cycle pyrane existe sous deux formes non planes interchangeables :
 - forme chaise (plus stable)
 - forme bateau

IV- Structure Cyclique des Oses IV-4- Conformation spatiale des oses



Pyranose

Furanose

ce type d'isomérie est appelé isomères de conformation

V- Propriétés des oses V-1- Propriétés physiques

_	Propriétés	Caractéristiques
	P. Optiques	 * Modification de l'indice de réfraction et du pouvoir rotatoire * Absorbent très peu dans le visible et UV * Possèdent un spectre IR caractéristique
	Solubilité	Les oses sont très solubles dans l'eau (grâce aux groupements -OH)
	Thermo dégradables	Caramélisation

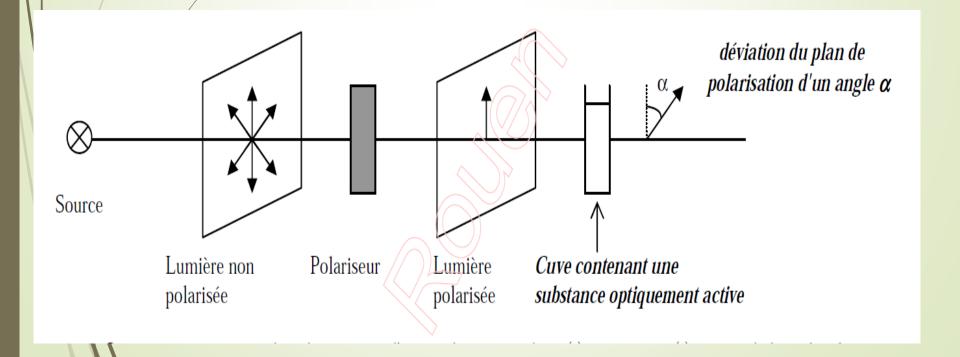
* Pouvoir rotatoire et comportement chromatographique

Deux propriétés fondamentales servent à leur identification :

- * Le pouvoir rotatoire c*asymétrique
- * Le comportement chromatographique

Le pouvoir rotatoire

- La présence des **C*** asymétriques donne à la molécule une activité optique dite pouvoir rotatoire.
- = la capacité de dévier le plan de la lumière polarisée plane.



* Solubilité

- Très solubles dans l'eau
- Peu solubles dans
 l'éthanol, plus facilement soluble dans le méthanol

Résumé sur l'isomérie

- On parle d'isomérie lorsque deux <u>molécules</u> possèdent la même <u>formule brute</u> mais diffèrent :
 - Soit par leur formule développée (<u>isomérie de</u> <u>constitution</u>).
 - Soit par leur représentation dans l'espace = isomérie de configuration (<u>stéréo-isomérie</u>).
- Ces molécules, appelées isomères, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Résumé sur l'isomérie

Isomérie de constitution

(même formule brute mais formule développée différente)

somérie de chaine

chaines carbonées différentes)

Isomérie de fonction

(même chaine mais groupements fonctionnels différents)

CHO 0

Isomérie de position

(même chaine, même groupements fonctionnels mais en positions différentes)

Stéréoiosomérie

(même formule brute, même formule développée mais structure spatiale différentes)

Stéréoiosomérie de conformation

(interconversion sans rupture de liaison chimique)

Stéréoiosomérie de configuration

(interconversion avec rupture de liaison chimique)

Diastérioisomérie

(ne sont pas image en miroir)

Enantiomérie

(image en miroir)

Anomérie

(diffèrent que par un C hémiacétalique)

Epimérie

(diffèrent que par un C*)

V- Propriétés des oses

V-2- Propriétés chimiques

1-Stabilité chimique

2-Propriétés dues à la présence du groupement carbonylique

Propriétés chimiques

3-Propriétés dues à la présence de la fonction alcoolique

4-Propriétés dues à l'association de la fonction alcool et la fonction carbonylique

1- Stabilité chimique

En milieu **acide** et à **chaud** \rightarrow Déshydratation interne \rightarrow **Cyclisation** de la molécule \rightarrow **Dérivés furfural** \rightarrow méthode de dosage (O. toluidine + hexose \rightarrow coloration bleu vert)

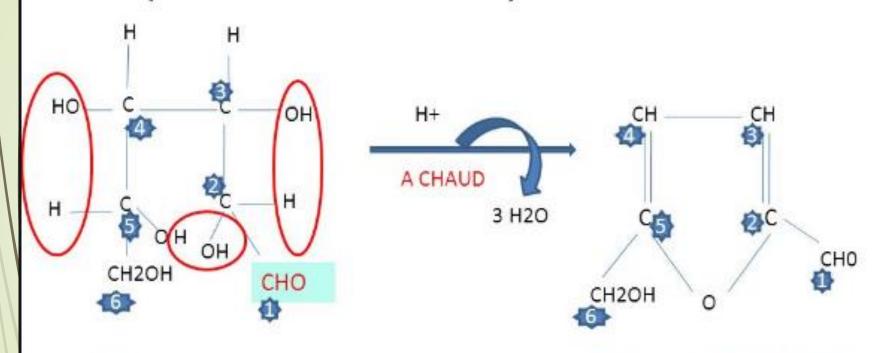
En milieu **alcalin** et à **froid** \rightarrow soit une **intercoversion** ou une **épimerisation** de l'ose

En milieu acide et à froid -> oses restent stables.

En milieu **alcalin** et à **chaud** \rightarrow la **dégradation** totale des oses.

MILIEU ACIDE/A CHAUD

Déshydratation interne et cyclisation



Hexose

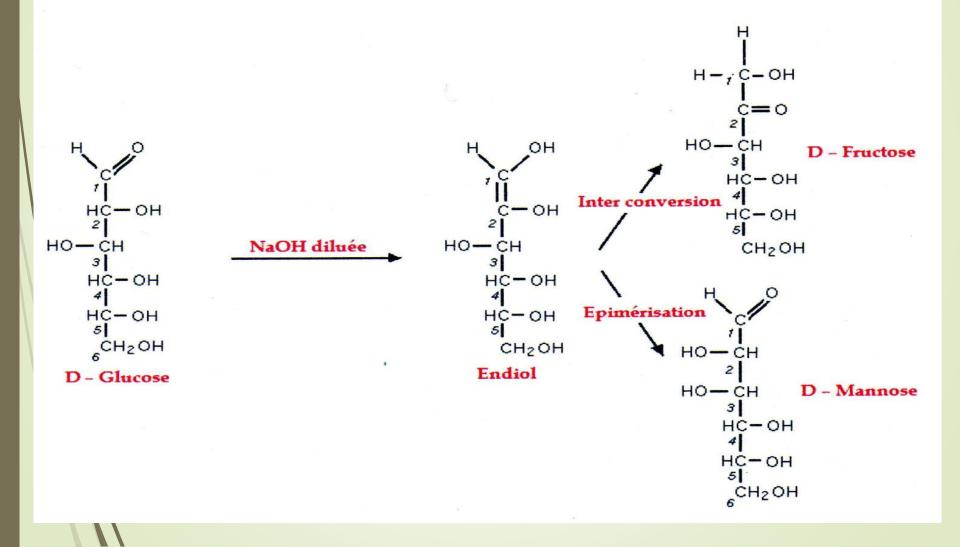
Hydroxy méthyle Furfural

Dérivés furfural: ils ont la propriété de se condenser avec des phénols, amines aromatiques ou des hétérocycles azotés pour donner naissance à des produits colorés

Méthode de dosage

MILIEU ALCALIN / À FROID

→ Intercoversion / épimerisation



EPIMERISATION Conversion Conversion ,OH OH H₂C H0-H-C-OHOH—C **♥** OH Aldose Aldose Cétose correspondant Épimère en C2

► En milieu alcalin et à chaud, les oses sont totalement dégradés.

2- Propriétés dues au groupement carbonylique

Réduction

- Donne naissance à des polyalcool
- Elle peut se faire par :
- voie enzymatique (réversible) par des enzymes spécifiques : « réductases »
- ▶ voie chimique (irréversible)

Oxydation

- Donne naissance à des acides
- Oxydant doux → acide aldonique
- Oxydant fort → acide aldarique
- Fonction alcool primaire → Acide uronique
- Notion des sucres réducteurs

Réduction

Les oses se réduisent en polyols par voie chimique ou enzymatique

- La fonction aldéhydique ou cétonique des oses est réduite en alcool
 - Glucose → Glucitol (ou Sorbitol)
 - Galactose → Galactitol (ou Dulcitol)
 - Mannitol
- Le Fructose donne 2 polyols car la réduction du C= O entraîne la formation d'un *C asymétrique :

Fru

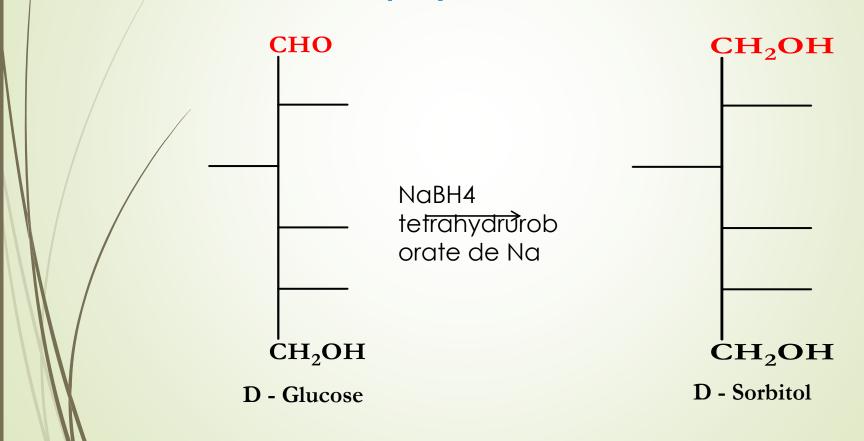
Sorbitol Isomère avec OH en C2 à droite

H

Mannitol Isomère avec OH en C2 à gauche

Réduction

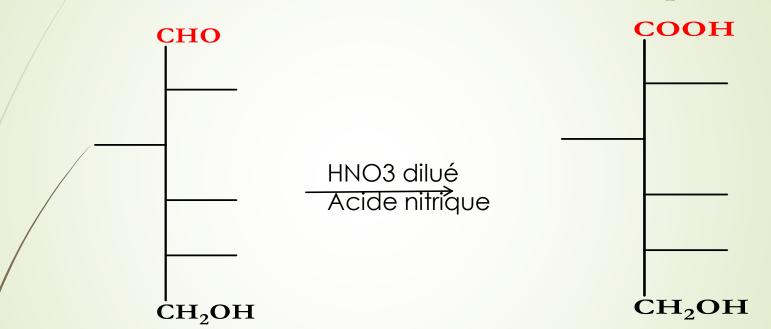
La réduction des oses donnent naissance à des polyalcools



Oxydation

L'oxydation des oses donnent naissance à des Acides

➤ Oxydants doux (faibles) → Acides Aldoniques



Glucose

Acide Gluconique

NB: Cette oxydation est possible par voie enzymatique:

Glucose oxydase (GOD)

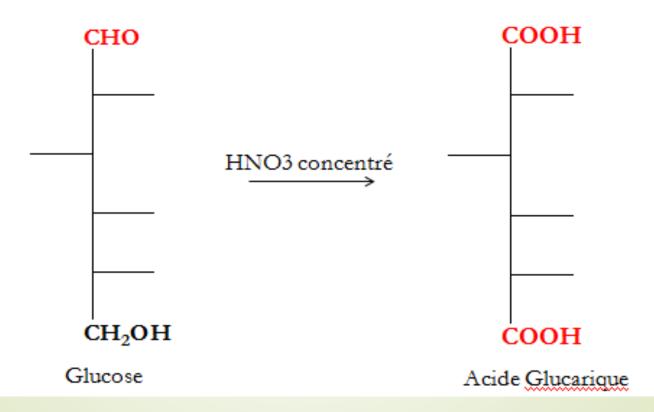
Glucose —

acide gluconique

Oxydation

L'oxydation des oses donnent naissance à des Acides

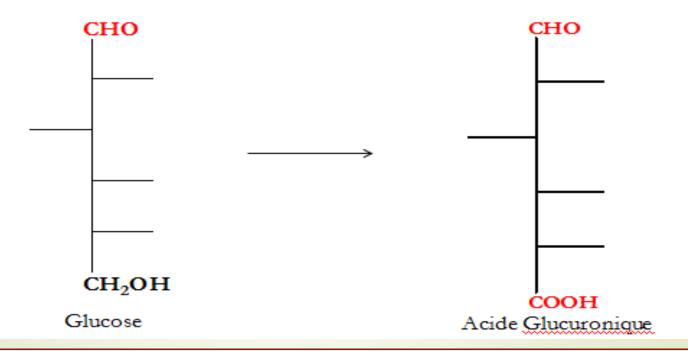
➤ Oxydants forts → Acides Aldariques



Oxydation

L'oxydation des oses donnent naissance à des Acides

➤ Fonction alcool primaire → Acides Uroniques



Acide Glucuronique : GAG – Conjugaison hépatique (glucuronoconjugaison)

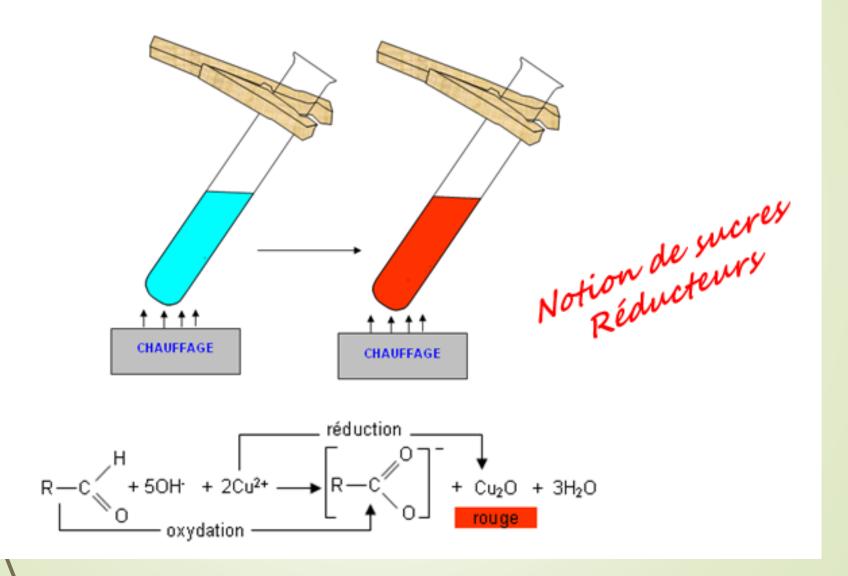
NOTION DE SUCRE REDUCTEUR

- Un sucre est dit réducteur s'il est capable de réduire ou être oxydé par des oxydants doux Cu2+ ou Fe3+.
- ▶ le carbone du carbonyle est oxydé en acide carboxylique et le Cu2+ est réduit en Cu+.
- Cette propriété est à la base de la réaction de Fehling: Formation de précipité rouge CuO2.
- L'extrémité réductrice d'un ose est celle qui contient un groupement carbonylique libre (-OH sur le carbone anomère libre).

- Test à la liqueur de Fehling :
- Les ions Cu2+ sont réduits en oxyde de cuivre
 Cy 2 O (précipité rouge brique)
- \blacksquare 2 Cu++ + H 2 O + 2e- → 2H+ + Cu 2 O

NOTION DE SUCRE REDUCTEUR

Exemple: la liqueur de FEHLING



3- Propriétés dues au groupement hydroxyle

Estérification

Les fonctions alcool primaires et secondaire peuvent être estérifiées par les acides minéraux:

Exemples:

- **Esters nitriques**: vasodilatateurs utilisés en thérapeutique cardiovasculaire.
- Esters sulfuriques: rencontrés dans les glycosaminoglycannes (GAG) du tissu conjonctif.
- **Esters boriques :** résultent de l'estérification de deux fonctions alcools voisines par une molécule H3BO3.

La réaction d'estérification est une réaction d'un acide et d'un alcool. Le produit de la réaction est un ester. La réaction inverse est l'hydrolyse.

Acide + Alcool <=====> Ester + Eau

Comme tous les alcools (les glucides ont des polyalcools), les fonctions hydroxydes (-OH) des oses réagissent avec les acides, pour donner des esters. Cette réaction est appelée:

estérification des glucides.

3- Propriétés dues au groupement hydroxyle

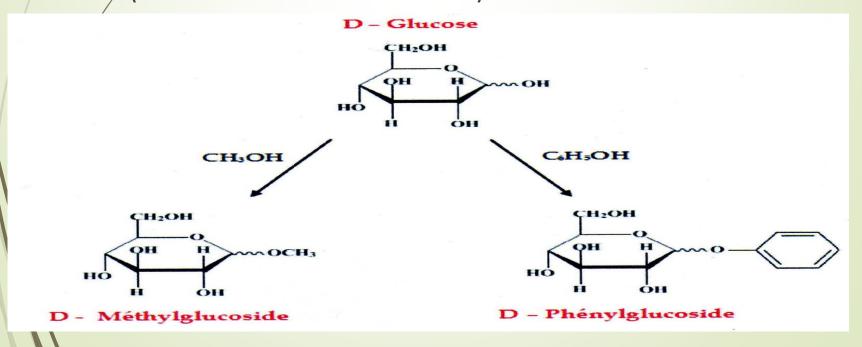
Estérification

- Esters phosphoriques +++: Action de l'acide orthophosphorique (H3PO4) → formation des esters :
 - Mono-phosphoriques, exp: Glucose-6-phosphate
 - Di-phosphoriques, exp: fructose-1,6-biphosphates
 - Tri-phosphoriques, exp: ATP

5- Réactions d'addition et de substitution

a- Action des Alcools et phénols

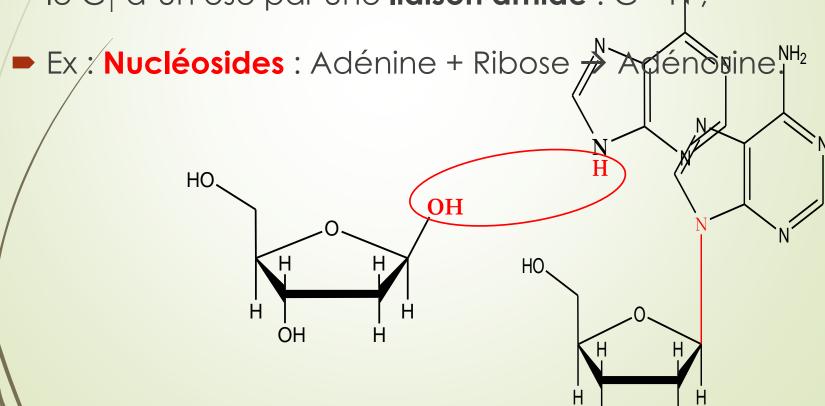
La fonction hémiacétalique d'un ose peut se condenser avec un groupement hydroxyle (OH) d'une autre molécule et conduit à l'obtention d'un oside (hétéroside ou holoside).



5- Réaction d'addition et de substitution

b- Action des Amines

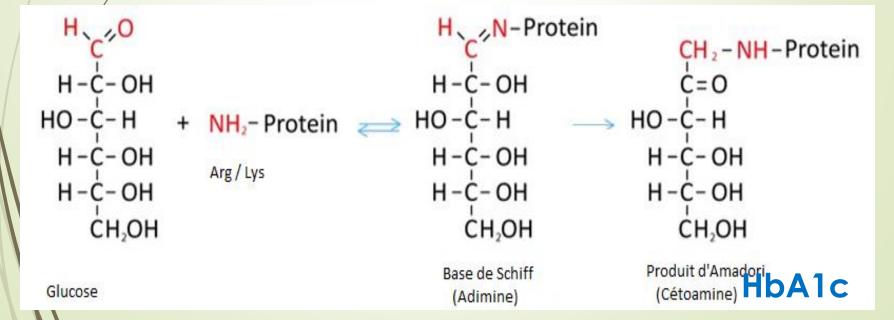
Condensation de certaines bases organiques avec le C₁ d'un ose par une liaison amide : C—N;

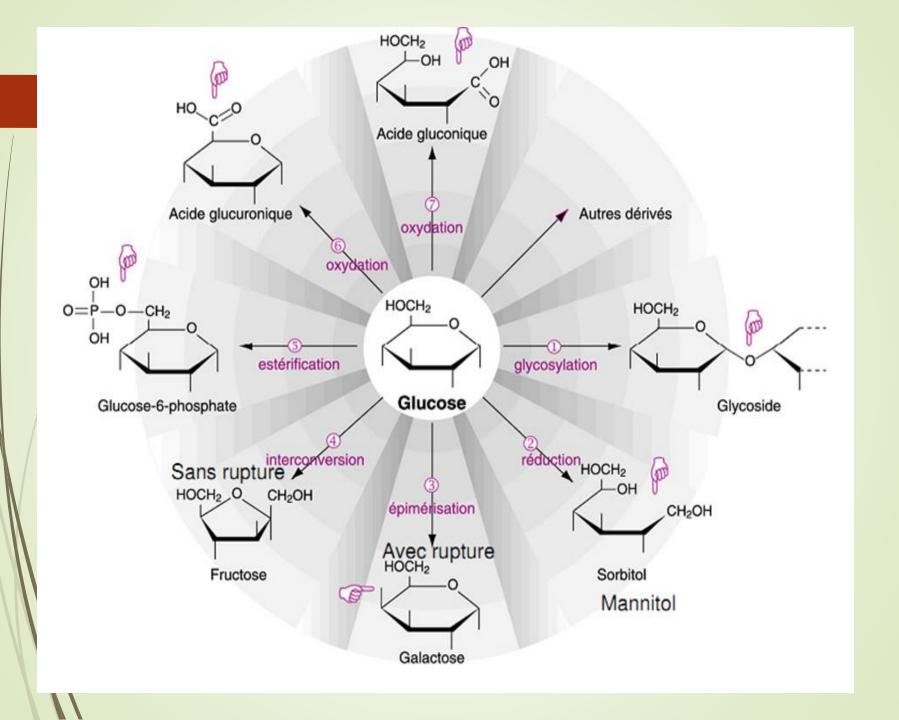


V-2- Propriétés chimiques 5- Réaction d'addition et de substitution

b- Action des Amines

- Condensation du groupement carbonyle de l'ose avec la fonction amine d'une protéine pour donner une protéine glyquée.
- Exp/: Hémoglobine glyquée (HbA1c)





VI- Les oses d'intérêt biologique

- Glycéraldéhyde*
- Érythrose
- Ribose*
- Xylose
- -/ Glucose*
- Galactose*
- Mannose*

- Dihydroxyacétone*
- Érythrulose
- Ribulose
- Xylulose
- Fructose*

Glucose (D-Glucopyranose)

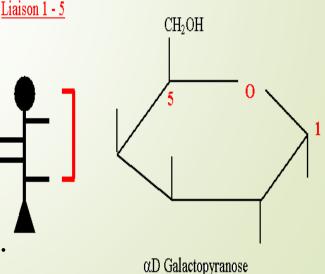
- Le Glucose naturel (D (+) Glucose) est très répandu dans la nature.
- C'est le principal carburant de l'organisme.
- La glycémie est la concentration de Glucose dans le sang.

Galactose (D-Galactopyranose)

Il intervient dans la composition du :

- •/Lactose = D Gal + D Glc
- Cérébrogalactosides du cerveau
- Certains glycolipides et glycoprotéines

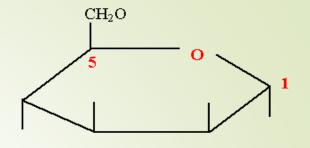
Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.



Liaison 1 - 5

Mannose (D-Mannopyranose)

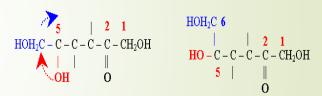
- Il est présent surtout dans les végétaux.
- C'est un constituant des glycoprotéines chez l'homme.
- Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.

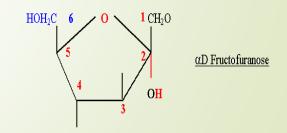


αD Mannopyranose

Fructose (D-Fructofuranose)

- On le trouve surtout dans les fruits
- Son pouvoir rotatoire est lévogyre d'où son nom de Lévulose.
- Il est présent dans le liquide spermatique chez l'homme où il participe qu mouvement des spermatozoïdes.
- le saccharose.



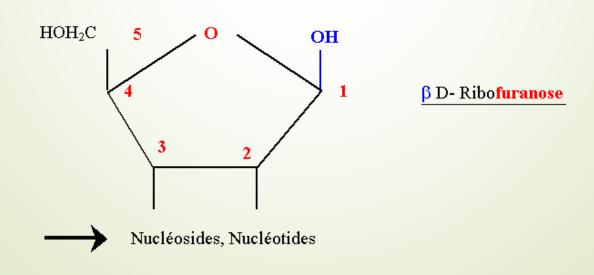


Position des substituants sur le C2

- 1 On place d'abord le OH hémiacétalique qui donne la configuration α ou β
- 2 Le CH₂OH en 1 prend la position vacante

Ribose (D-Ribofuranose)

- La forme furanique est la forme habituelle des pentoses combinés dans les acides nucléiques (ARN).
- Le ß-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.



I- Définition

II- Mode de liaison des oses

III- Classification

IV- les Holosides
IV-1- les Oligosides

IV-les Holosides
IV-2-les Polyosides

V-les Hétérosides

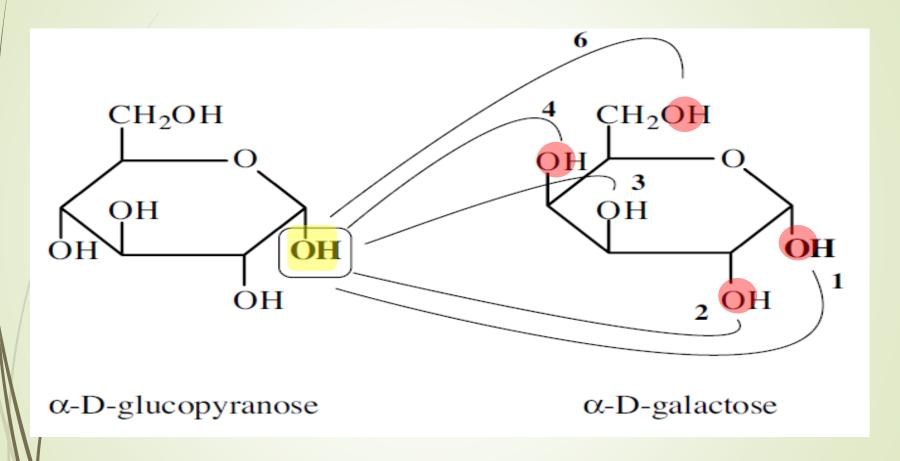
<u>Les Osides =</u> <u>Sucres complexes</u>

I- Définition des osides

- Les osides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses.
- Ils résultent de la condensation de 2 à plusieurs molécules d'oses.
- Ces oses sont reliés entre eux par une liaison osidique
- Ces oses peuvent être identiques ou différents.

Deux oses sont unis entre eux par une liaison osidique (ou glycosidique) pour donner un diholoside.

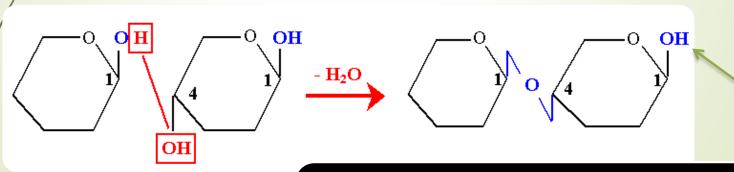
La liaison osidique se fait entre l'hydroxyle (-OH) du groupement hémiacétalique du carbone anomèrique du premier ose (C1 pour les aldoses, le C2 pour les cétoses) et le groupement hydroxylique d'un autre ose.



Selon le mode de liaison des 2 oses, le diholoside est soit : Réducteur ou Non réducteur.

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-osidique**. Il reste donc dans le diholoside un **-OH hémiacétalique libre**



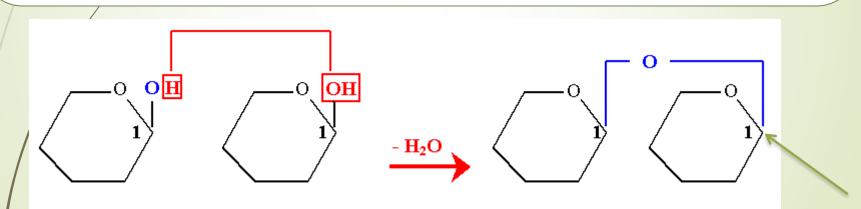
ОН

OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule

Diholoside non réducteur :

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

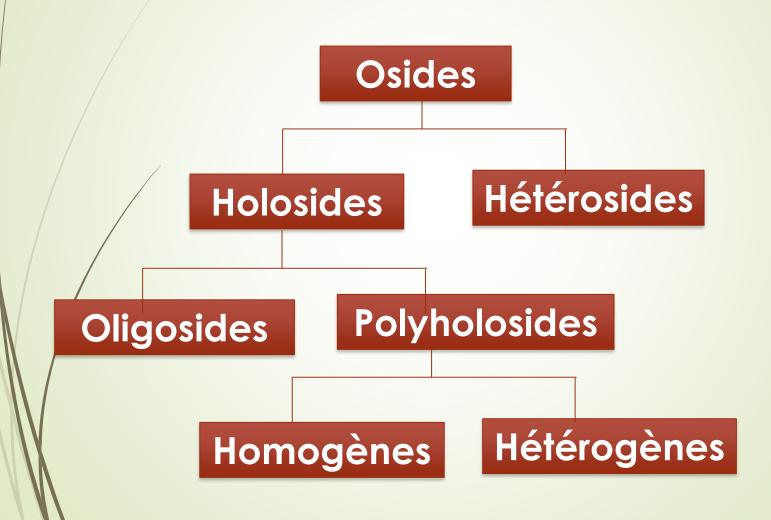
Donc dans le diholoside -OH hémiacétalique est non libre



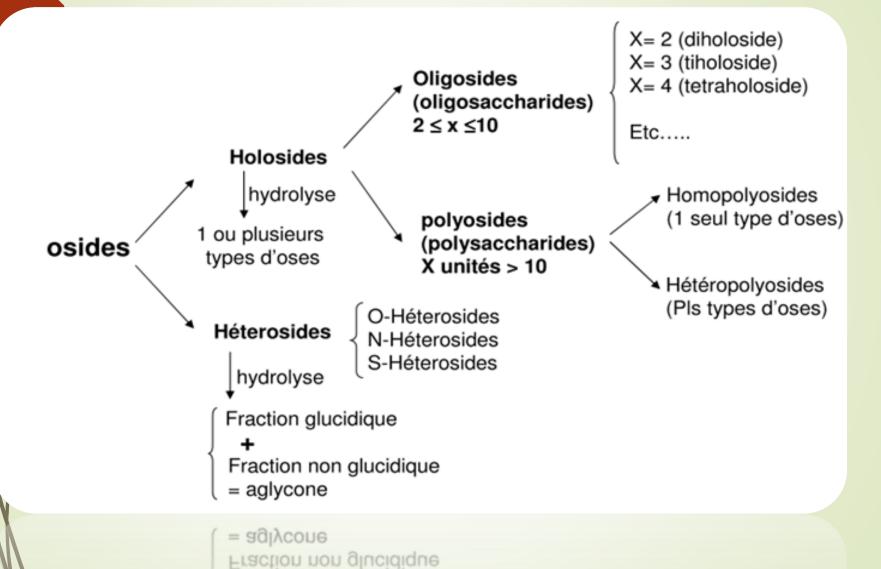
OH hémiacétalique condencé (non libre) -> sucre non réducteur

- La liaison osidique est très stable en milieu alcalin mais elle est facilement rompue par hydrolyse acide ou enzymatique.
- La liaison osidique peut être établie aussi entre l'hydroxyle du groupement hémiacétalique et le groupement (-NH2, -SH) d'une autre molécule.

III- Classification des osides



III- Classification des osides



IV- Etude des holosidesIV-1- les Oligosides

Définition

- Ils résultent de la condensation de 2 à 10 résidus glucidiques reliés entre eux par une liaison osidique
- L'association de 2 oses donne un **diholoside**, de 3 oses donne un triholoside, etc...
- Un oligoside est dit réducteur lorsqu'il possède un -OH anomèrique libre (non engagé dans une liaison osidique).

IV- Etude des holosidesIV-1- les Oligosides

Les principaux diholosides

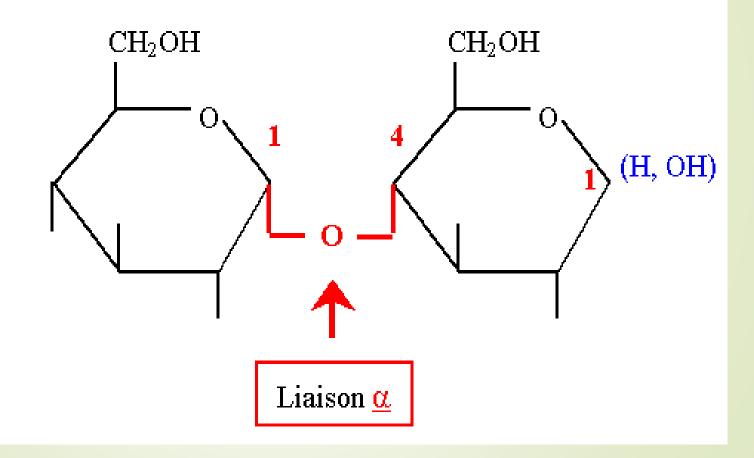
- Maltose
- Isomaltose

→ Saccharose

diholosides réducteurs

diholoside non réducteur

Maltose = <u>α</u> D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose

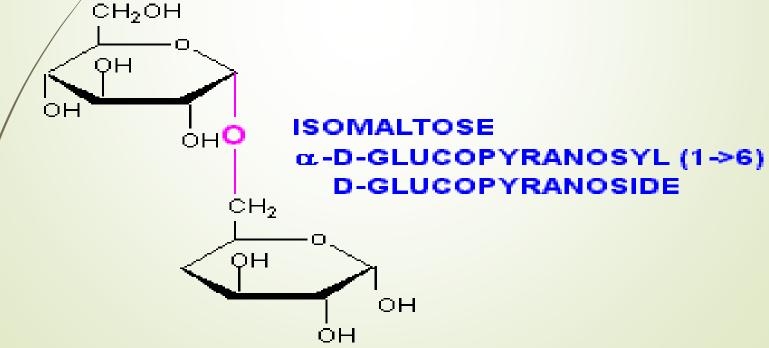


1. Le Maltose (Glucose + Glucose)

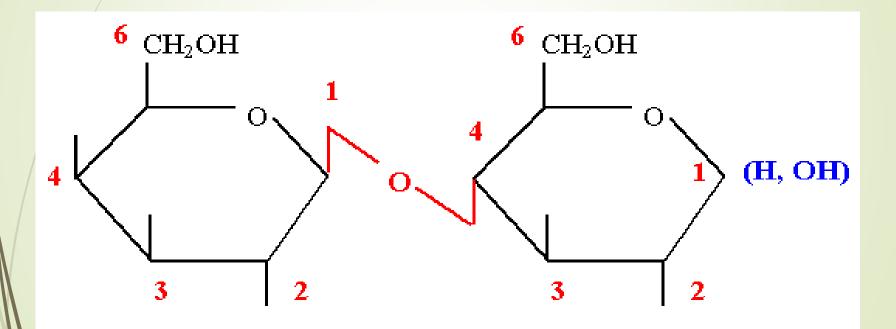
- Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en a (1-4)
- C'est un oside réducteur.
- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polyosides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la *maltase*.

2. Isomaltose (Glucose + Glucose)

- Deux résidus glucose unis par une liaison a(1-6) glycosidique
- Issue de la dégradation du glycogène et amidon



3. Le Lactose (Galactose + Glucose)



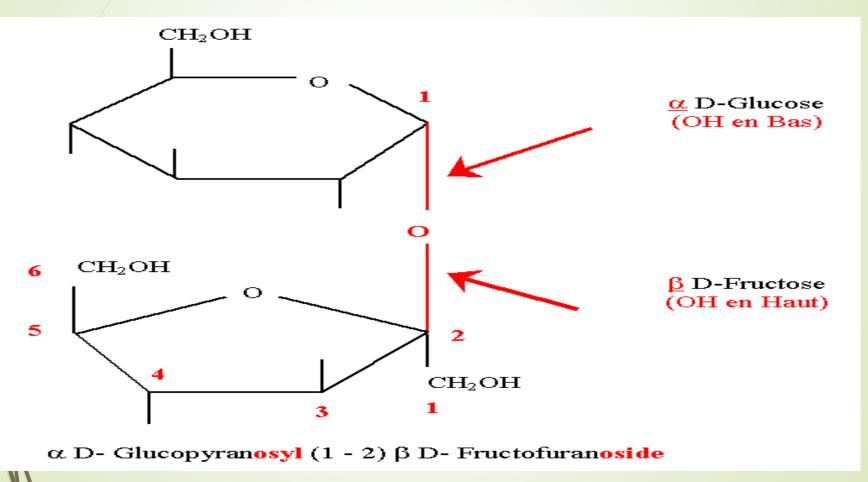
β D- Galactopyranosido (1 - 4) D- Glucopyranose

3. Le Lactose (Galactose + Glucose)

- C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Gal et d'une molécule de Glc
- \rightarrow unies par une liaison $\beta(1-4)$ osidique.
- Il est présent dans le lait de tous les mammifères.
- La βgalactosidase (lactase intestinale du nourrisson) hydrolyse le lactose pour donner :
 Glucose + Galactose.

Le principal diholoside Non réducteur

Le Saccharose (Glucose + Fructose)



Le principal diholoside Non réducteur

Le Saccharose (Glucose + Fructose)

- C'est un diholoside non réducteur constitué d'une molécule de Glu et d'une molécule de Fru
- Unies par une liaison a(1-2)β osidique.
- C'est le sucre de table
- Três répandu dans les végétaux (betterave)
- Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une **a glucosidase** ou une **β** fructosidase

IV- Etude des holosidesIV-2- Les polyosides

Résultent de la condensation d'un grand nombre (>10) de résidus glucidiques.

Polyosides Homogènes

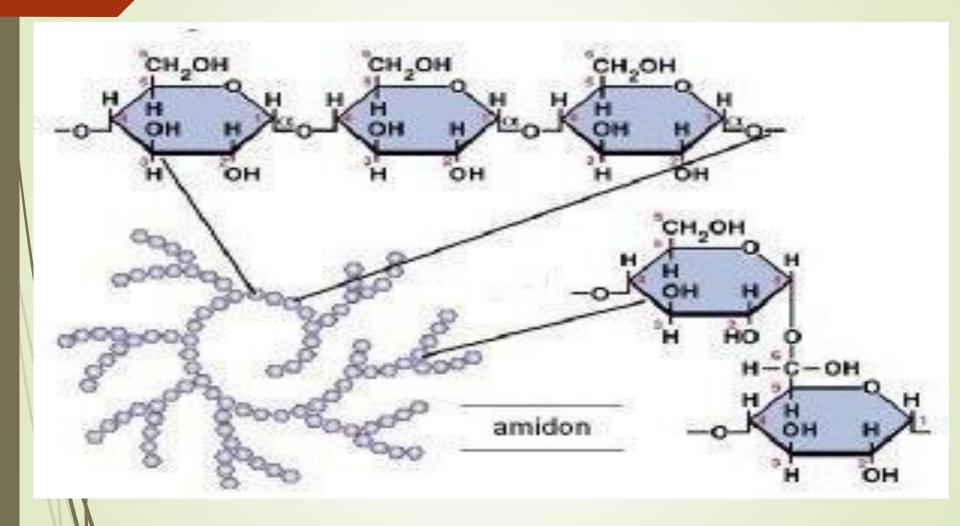
- Constitués d'un seul type d'ose.
- Ce sont soit des polyosides de réserve (amidon, glycogène)
- Soit des polyosides de structure (cellulose)

Polyosides Hétérogènes

- Constitués de deux ou plusieurs types différents d'unités monomériques.
- Exp: Glycosaminoglycane; Agarose

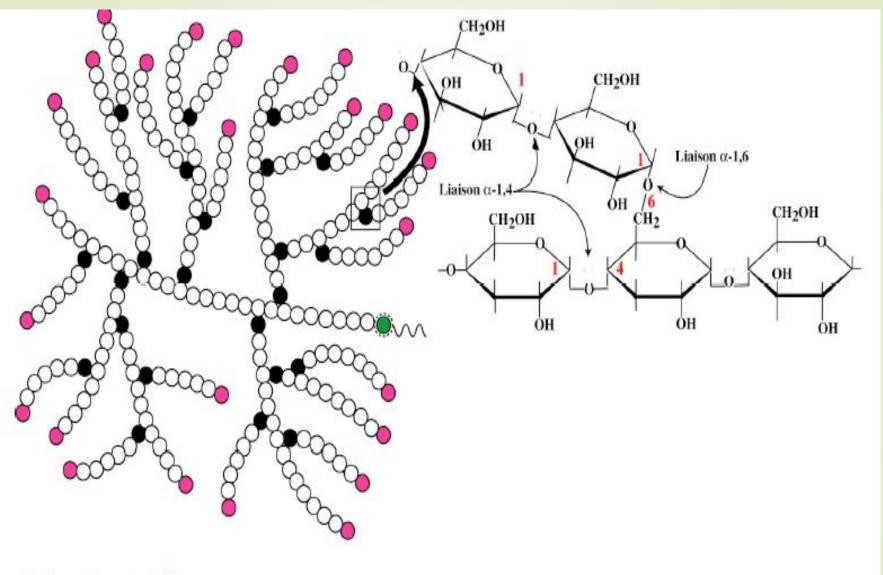
1- Amidon

- Forme de mise en réserve glucidique chez les végétaux.
- Comporte deux types de polymères de glucose :
- Amylose (20 %): longue chaine <u>non ramifiée</u> d'unité D-Glucose liées par des liaisons <u>a(1-4)</u>.
- Amylopectine (80%) : unités de D-Glucose unis par des liaisons a (1-4) linéaires ; <u>ramifiée</u> après chaque 24-30 résidus par des liaisons <u>a(1-6)</u>.

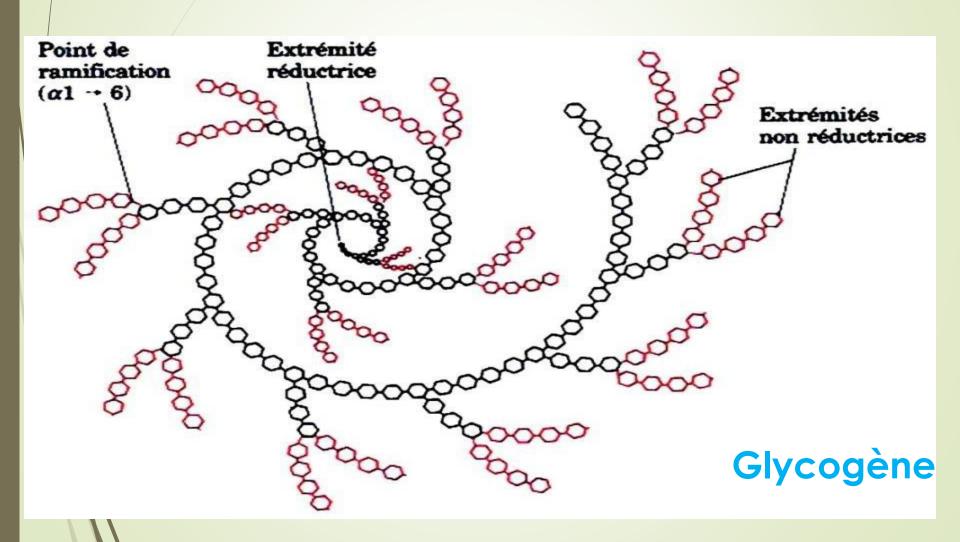


2- Glycogène

- Forme de stockage du glucose dans les cellules animales
- Formé de sous unité **glucose** liés par des liaisons **a(1-4)**; **Ramifiée** après chaque **8-12 résidus** par des liaisons **a(1-6)**.
- Structure **arborescente** plus compacte que l'amylopéctine.



- O Glucose lié en α-1,4 Extrémité réductrice attachée à la glycogénine
- Glucose lié en α-1,6
 Extrémités non réductrices

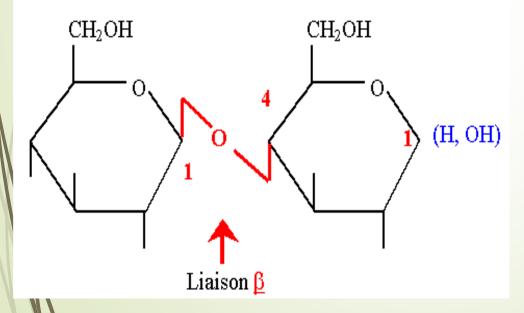


3- Cellulose

- Principal constituant structural des parois cellulaires végétales
- Il est formé de l'union de 2 Glucoses unis en $\beta(1-4)$ (cellobiose).
- Il prend la forme de longues chaînes linéaires de 5 à 15000 unités.
- Il est hydrolysé par une β glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme.

3- Cellulose

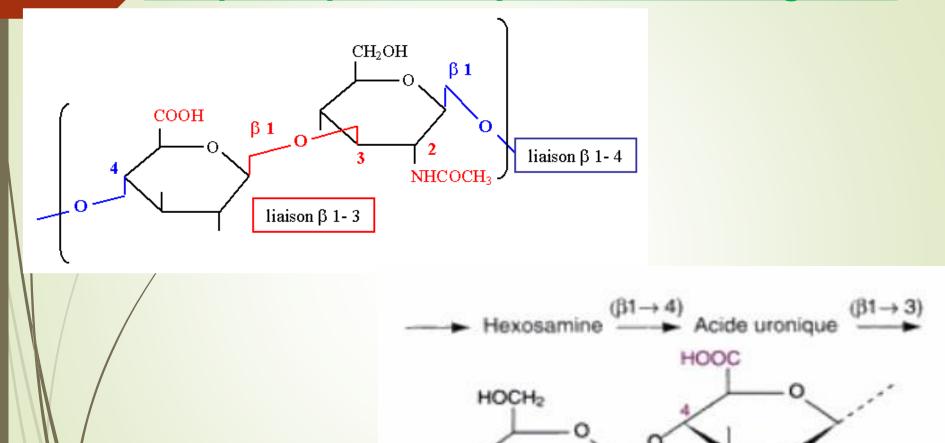
B D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose





1- Glycoaminoglycanes (GAG)

- Glycoaminoglycanes (GAG) ou Muccopolysaccharides (MPS) sont des hétéropolysaccharides de longues chaines linéaires.
- condensation d'unité disaccharidiques répétitives; dont le 1^{er} sucre est une osamine (glucosamine ou galactosamine) et le 2^{ème} est un acide uronique (ex: acide glucuronique)
- Unis par des liaisons liaisons β (1-3) dans le motif et β (1-4) entre les motifs.
- L'un des deux sucres (ou les deux) est porteur des groupements sulfates > caractère anionique > molécules très hydrophiles.



N-Acétylglucosamine Acide glucuronique ou GlcNAc ou GlcUA

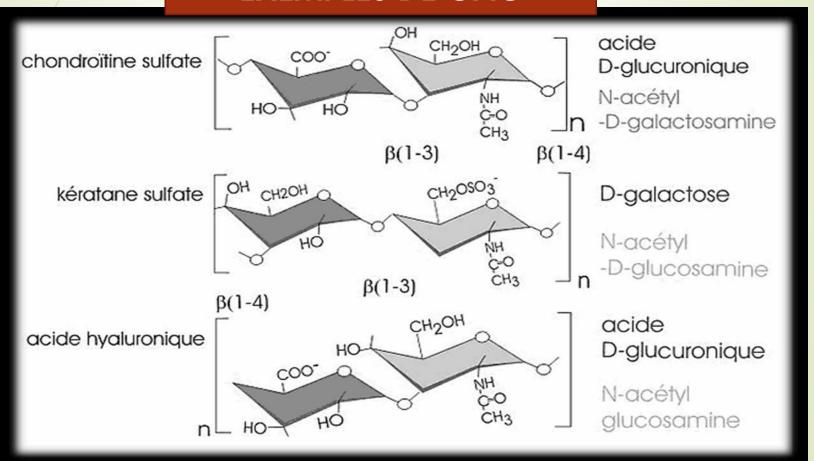
NH-CO-CH₃

1- GAG ou MPS

Selon leur rôle biologique, on distingue:

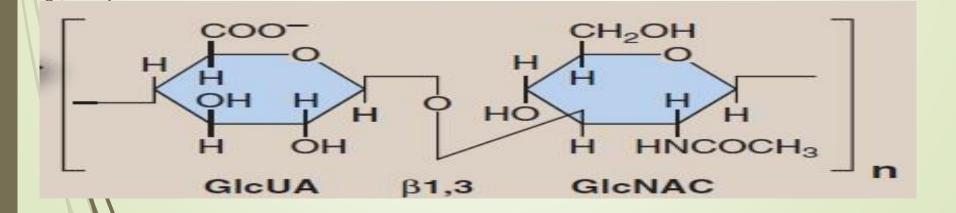
- * Les GAG de structure :
- Molécules étirées et rigides (grâce à la configuration β)
- Poly anioniques et très hydrophiles
- Composants de la matrice extracellulaire
- Ex: acide hyaluronique, chondroitines sulfates, kératanes sulfate, dermatanes sulfates...
- * Les GAG de sécrétion :
- Ex: héparine et dérivés (Anticoagulants)...

EXEMPLES DE GAG



Exemple de GAG: L'acide hyaluronique

- C'est le plus simple des glycosaminoglycanes.
- Il est présent dans l'humeur vitrée et dans les articulations où il a un rôle de lubrifiant.
- Il est constitué de motifs disaccharidiques répétés n fois : [Acideβ-D-Glucuronique + N-acétyl D-glucosamine]n = GlcNAc (β 1-4) GlcUA (β 1-3)



V- Etude des Hétérosides V-1- Définition

- Les hétérosides résultent de la combinaison d'une ou plusieurs molécules d'oses avec une fraction non glucidique appelée: aglycone ou génine.
- La liaison se fait le plus souvent au niveau de la <u>fonction hémiacétale</u>.

V- Etude des Hétérosides V-2- Classification

- L'aglycone peut être de nature lipidique, protéique ou une base azotée (acide nucléique).
- En fonction du type de liaison sucre-aglycone, on distingue:
- Les **O-hétérosides** : par condensation avec un groupement alcoolique ou phénolique (OH)
- Les S-hétérosides : par condensation avec un groupement thiol (SH)
- Les **N-hétérosides** : par condensation avec un groupement aminé (NH2)

V- Etude des Hétérosides

V-2- Classification

Glucides + Protéines

PROTEOGLYCANES

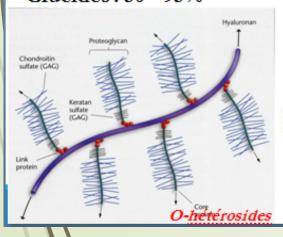
GLYCOPROTEINES

PROTEINES GLYQUEES

GAG associés à une protéine

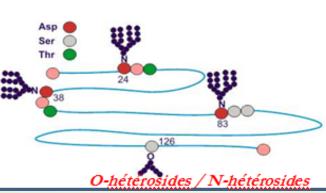
Orio associes a une proteine

Glucides: 50 - 95%



Protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes

Glucides: 05 - 40 %



Produits de la fixation d'un ose sur une protéine

Hémoglobine glyquée

V- Etude des Hétérosides V-2- Classification

Hétérosides

Glucides + Lipides

GLYCOLIPIDES

O-hétérosides

Glycolipide Glycolipide Sphingo-Glycolipide Glycolipide
$$HO$$

Y = Lipid-Rest

Glycero-Glycolipide Glycolipide

 HO
 OH
 O

V- Etude des Hétérosides

V-2- Classification

GLYCOSYLAMINES

Glucides + Base nucléiques

NUCLEOSIDES

N-hétérosides

V- Etude des Hétérosides V-3- Rôle biologique

Les fractions glucidiques des hétérosides permettent :

- La reconnaissance spécifique par d'autres protéines comme les lectines
- L'interaction cellule-cellule : contact, transfert d'information,...
- La protection des protéines contre les protéases
- La spécificité des groupes sanguins (glycoprotéines des globules rouges)