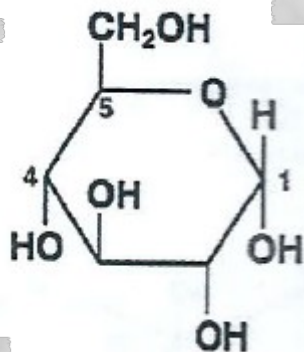


LES GLUCIDES

" En biologie, les glucides ont un rôle **énergétique**. En effet, les glucides représentent environ **40 à 50 %** des **calories** apportées par l'alimentation humaine. C'est une réserve énergétique **limitée** par le **glycogène** dans le **foie** et les **muscles** des animaux, et l'amidon chez les végétaux. Mais les glucides ont un tas d'autres fonctions : ce sont des éléments de **soutien**, de **protection**, et de **reconnaissance** dans la cellule, des **constituants** de molécules fondamentales comme les **acides nucléiques** et les **coenzymes**, des **signaux de reconnaissance**, des **déterminants antigéniques** ...

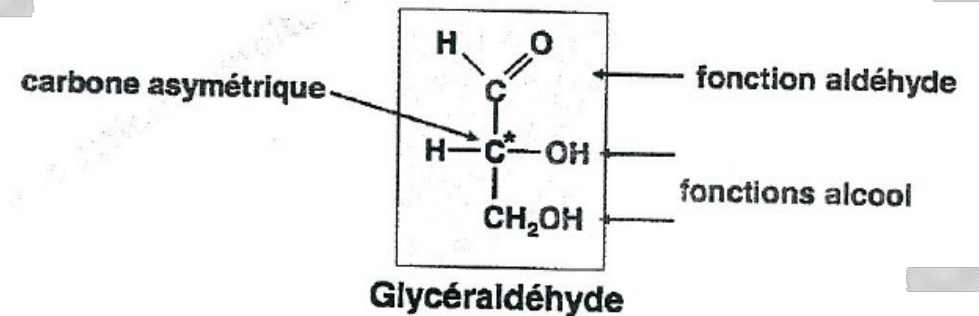
Les oses ou monosaccharides



- Les oses ou monosaccharides sont des **glucides simples**, très **soluble** dans l'eau, **non hydrolysable** comme le ribose.
- Ils ont tous la **même forme**, la même formule de base **$(CH_2O)_n$** ou **$C_nH_{2n}O_n$** avec **$n=3$ à 7 atomes de carbone**

Nb C		Nom générique
3	tri oses	aldotrioses, cétoatrioses
4	tétroses	aldotétroses, céto-tétroses
5	pentoses	aldopentoses, cétopentoses
6	hexoses	aldohexoses, cétohexoses
7	heptoses	aldoheptoses, cétoheptoses

- On les appelle des **polyalcool aliphatique**, car ils ont **1 atome de carbone** porteur soit d'un **aldéhyde** soit d'une **cétone** et tous les autres atomes de carbone portent des **fonctions alcool** et dans certains cas, un carbone est porteur d'une fonction **acide, amine, phosphate, ou sulfate**



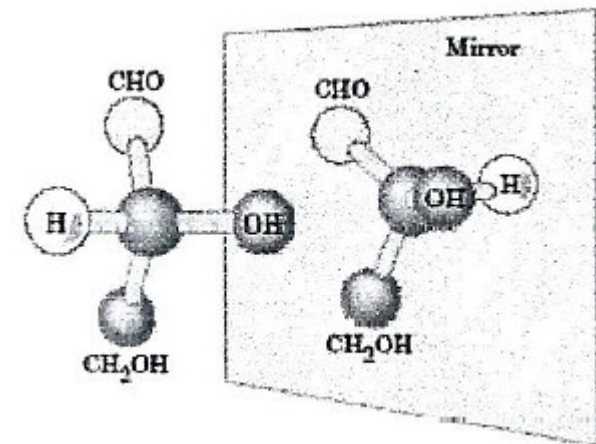
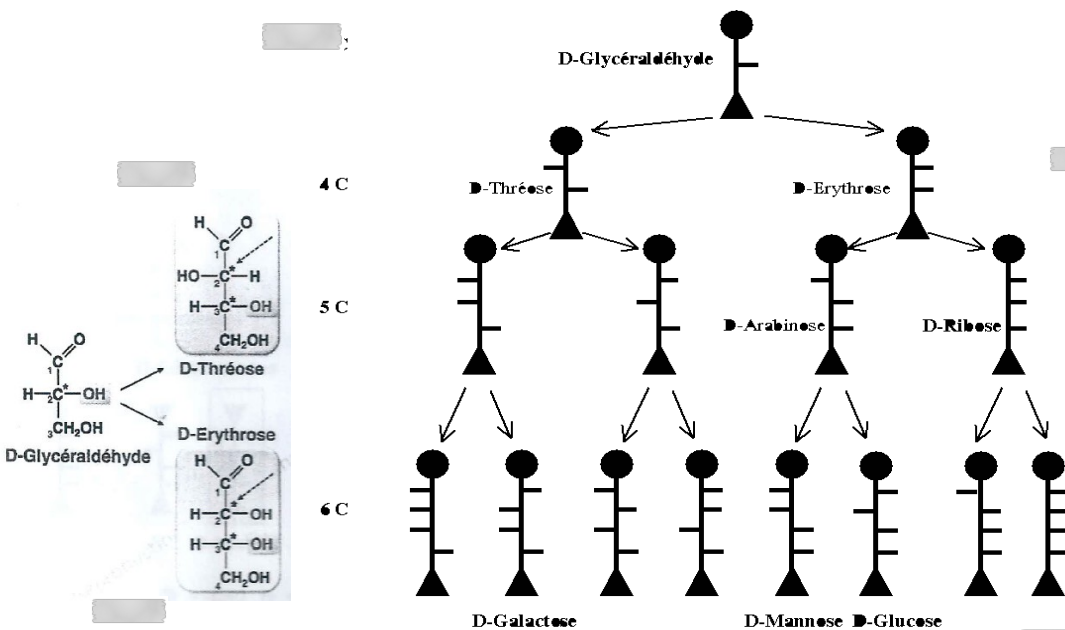
⊙ Puis certains oses ont une **fonction réductrice** mesurée par réduction à la **liqueur de Fehling**.

⊙ Un **atome de carbone chiral (asymétrique)** se caractérise par **4 groupements différents** qui lui sont associés par liaisons covalentes.

⊙ Tout objet qui ne peut pas être superposé à son image dans un miroir plan est un objet chiral.

⊙ La présence d'un **carbone asymétrique** sur les **aldoses** donne **deux énantiomères (série D et série L)**, c'est à dire **2 isomères de configuration**, image l'un de l'autre dans un miroir plan mais non superposables.

Classification des oses



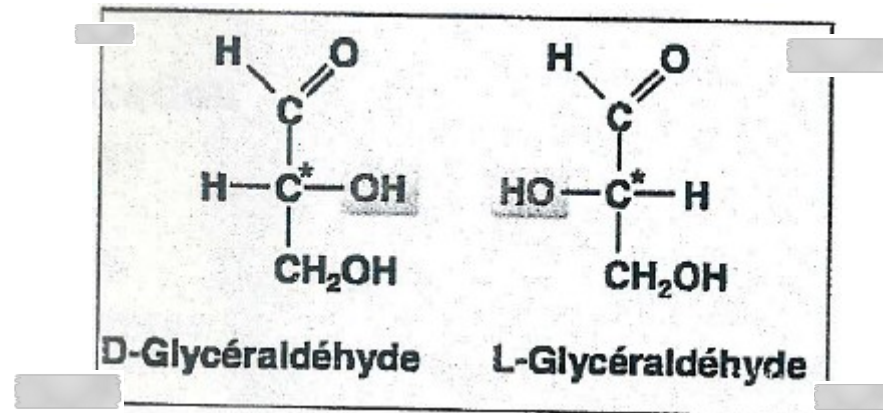
⊙ Les **aldoses** possèdent **au moins un carbone asymétrique** qui leur confère un **pouvoir rotatoire de la lumière**.

⊙ Pour représenter les **oses en deux dimensions**, on fait appel à la **projection de Fisher** qui permet de **différencier la série L de la série D**.

exemple : le glycéraldéhyde (aldotriose)

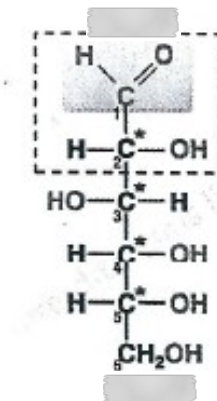
Il s'agit de l'aldose le plus simple : il possède 3 carbones

- On place la **fonction réductrice de l'ose en haut** On classe ensuite les oses en fonction de la **position de l'hydroxyle porté par l'avant dernier carbone**.
- Si l'**alcool** est placé à **droite du C*** on obtient du **D-glycéraldéhyde**. Si l'alcool est placé à **gauche** du C* on obtient du **L-glycéraldéhyde**.
- Le **D-glycéraldéhyde** et le **L-glycéraldéhyde** sont des molécules **énantiomères** : ce sont des **isomères de configuration**, image l'un de l'autre dans un miroir plan mais non superposables.

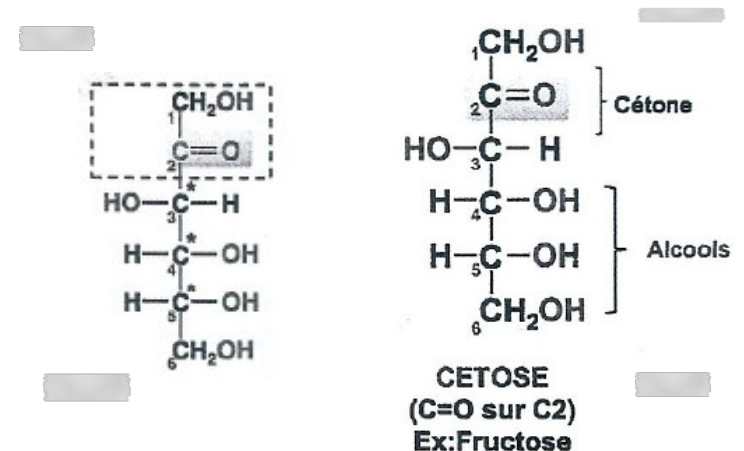


- Contrairement aux AA, la configuration la plus importante est la **série D** : la plupart des sucres naturels sont de la série D.

Les aldoses



Les cétooses



Le **premier cétose** possédant un **C*** est l'**érythrulose (cétotétrose)**, composé de 4 carbones. On retrouve bien cette fois deux molécules énantiomères : le D-érythrulose et le L-érythrulose.

La plupart des **propriétés** des **cétoses** sont **identiques** à celles des **aldoses**.

Ils possèdent cependant **quelques particularités**.

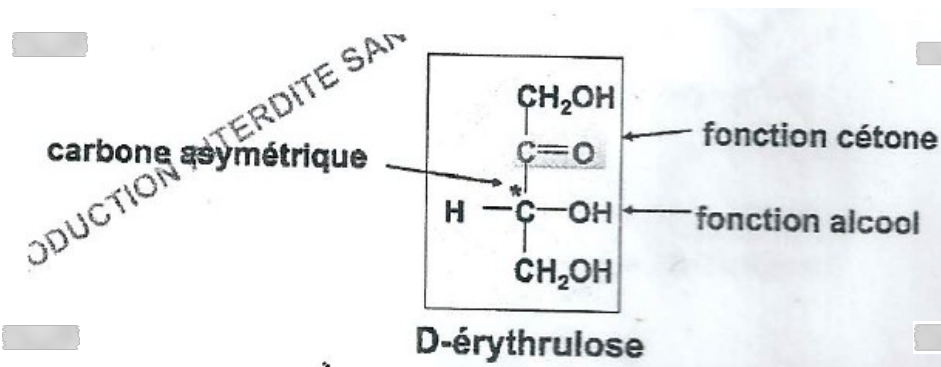
Exemple : le dihydroxyacétone (cétotriose)

Il s'agit du cétose le plus simple : il possède 3 carbones

Le **dihydroxyacétone** ne possède **pas de C***, il n'est donc **pas** retrouvé sous la forme de deux **énantiomères** (attention piège QCM: si on vous parle de D-dihydroxyacétone ou L-dihydroxyacétone, peut importe la suite de l'item c'est FAUX, ça n'existe pas)

énantiomères	stéréo-isomères qui sont l'image l'un de l'autre dans un miroir	D-érythrose/L-érythrose D-glucose/L-glucose
diastéréoisomères	Les stéréoisomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères (les diastéréoisomères ont donc forcément plusieurs carbones asymétriques)	D-érythrose/L-thréose
anomères	formes d'un ose ne différant que par la configuration des substituants sur le carbone asymétrique semi-acétalique	α-D-glucopyranose/ β-D-glucopyranose
épimères	oses ne se différenciant que par la configuration au niveau d'un seul atome de carbone autre que le carbone semi-acétalique	D-glucose/D-galactose D-glucose/D-mannose
mélange racémique	mélange en quantité égale de 2 énantiomères, ce qui a pour conséquence d'annuler l'effet de déviation de la lumière polarisée	mélange équimolaire de D-glucose et de L-glucose
mutarotation	variation du pouvoir rotatoire d'une solution fraîchement préparée d'ose due à la conversion d'anomères	transformation de α-D-glucose en β-D-glucose

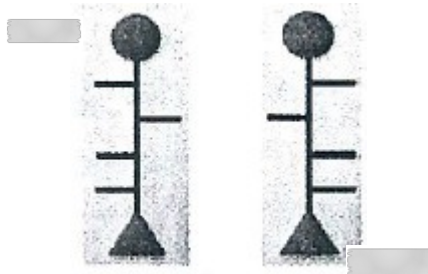
C'est grâce au **nombre de carbones** et à la **composition des oses** on peut établir leur **filiation chimique**



- Le D-glucose et L-glucose sont énantiomères
- D-glucose et D-mannose sont épimères en C2
- D-érythrose et D-thréose sont épimères en C2
- D-galactose et D-glucose sont épimères en C4
- D-glucose et D-fructose sont isomères.

⊙ D'une manière générale, le nombre de C* est déterminé grâce à deux formules

- ➔ pour les aldoses : (nombre de carbone - 2)
- ➔ pour les cétones : (nombre de carbone - 3)



⊙ De plus, le nombre de stéréoisomères est calculé comme suit : $2^{\text{nombre de C}^*}$

⊙ Exemple du Glucose : aldohexose (6 carbones)

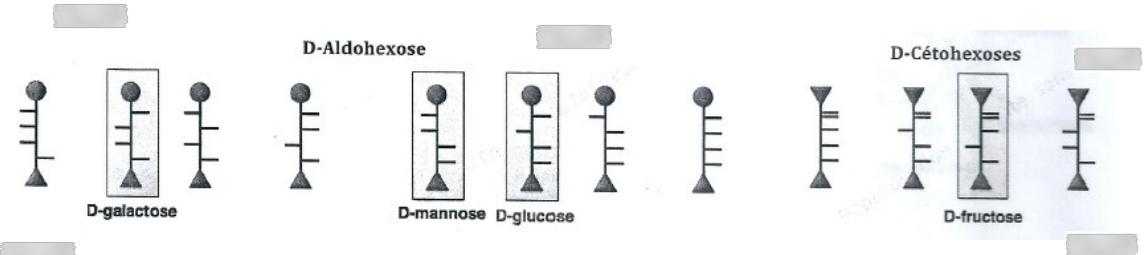
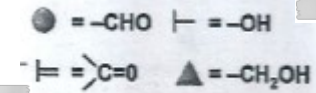
Calcul du nombre de C* : $6 - 2 = 4C$

Calcul du nombre de stéréoisomères : $2^{4C} = 16$ stéréoisomères (8 de la série L et 8 de la série D)

⊙ Exemple du Fructose : cétohexose (6 carbones):

Calcul du nombre de C* $6 - 3 = 3C$ Calcul du nombre de stéréoisomères : $2^3 = 8$ stéréoisomères (4 de la série L et 4 de la série D)

⊙ A nombre égal de carbones, il y a deux fois plus de stéréoisomères chez les aldoses que chez les cétones



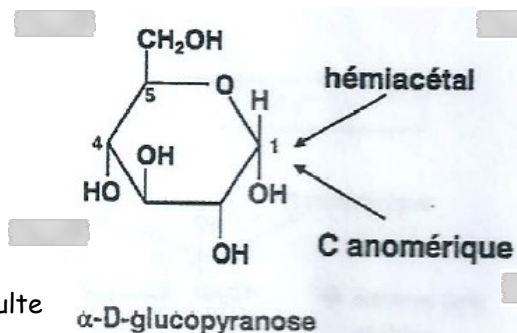
La structure cyclique des monosaccharides



En solution aqueuse, un monosaccharide s'organise généralement en structure cyclique.

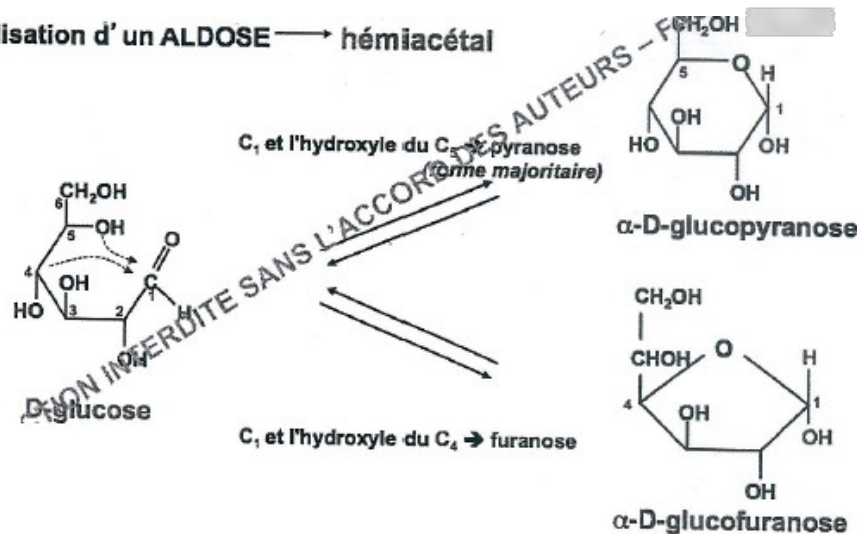
Moins d'1% des monosaccharides possédant 5 carbones ou plus restent sous forme linéaire (donc 99% sont sous forme de Cycle)

Ainsi après cyclisation, les aldoses et les cétones donne lieu à une molécule hémiacétale.



Cette réaction résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle

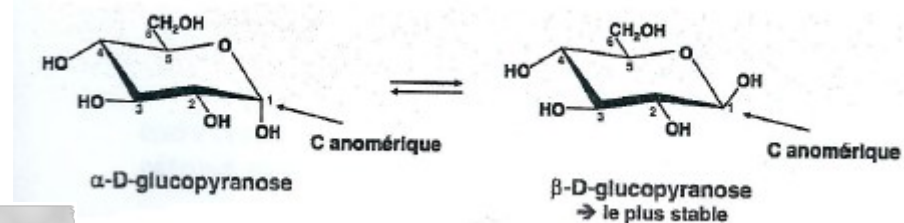
Cyclisation d'un ALDOSE → hémiacétal



Le cycle pyranose est la forme la plus stable et majoritaire de la molécule.

La cyclisation de l'aldose permet la création d'un nouveau carbone asymétrique en C1: il est appelé carbone anomérique

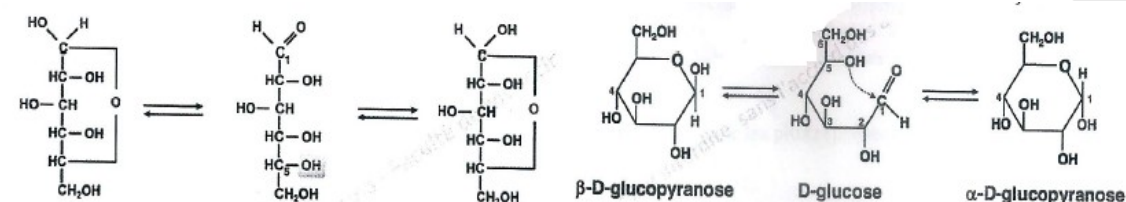
Exemple du D-glucopyranose:



Lorsque le groupement -OH porté par C1 est dirigé vers le bas (comme celui de C4), on obtient de l'alpha-D-glucopyranose

Si le groupement -OH porté par C1 est dirigé vers le haut (à l'opposé de celui de C4), on obtient du beta-D-glucopyranose

Ces deux formes alpha et beta sont des anomères (un cas particulier d'épimères) car ils ne diffèrent que par la configuration du carbone anomérique (à ne pas confondre avec les énantiomères).



En situation physiologique à pH 7, on retrouve **99%** du glucose sous forme **cyclique**, dont **1/3** en **alpha** et **2/3** en **bêta**: la forme **bêta** est **majoritaire** car elle est **plus stable**.

La **représentation «en chaise»** permet également de rendre compte de la plus grande stabilité de l'anomère bêta. En effet, on observe un **moindre encombrement stérique** entre les deux-OH portés par le C1 (ils sont plus éloignés dans la structure tridimensionnelle).

La **molécule de glucose la plus stable** est donc le **bêta-D-glucopyranose**

Il est possible de passer d'une forme **alpha** à une forme **bêta** et **inversement**, cependant la molécule doit **obligatoirement** repasser par l'intermédiaire de sa forme linéaire : on parle de mutarotation.

La **cyclisation** est donc une **réaction réversible**.

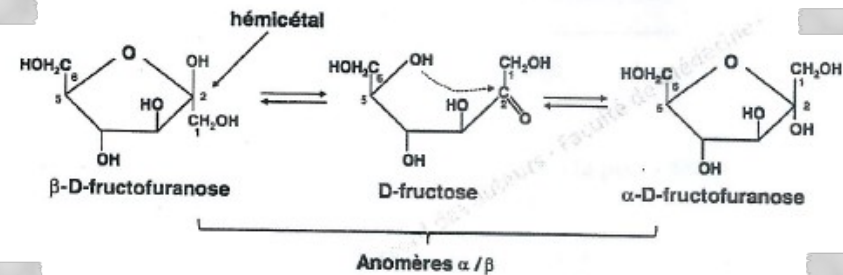
Le **cycle pyranose** est la **forme la plus stable** et **majoritaire** de la molécule. Comme pour les **aldoses**, la **cyclisation du cétose** permet la création d'un **nouveau carbone asymétrique en C2** appelé **carbone anomérique**

Deux formes de l'ose sont alors retrouvées.

Exemple du D-fructofuranose:

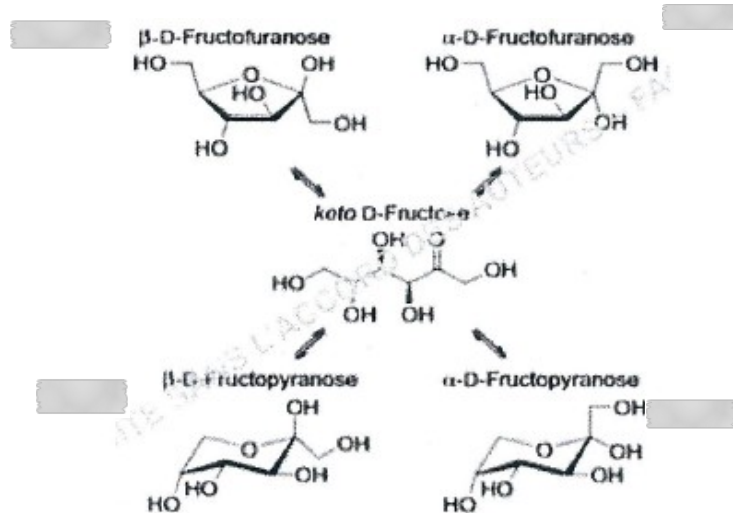
Si l'**OH** porté par **C2** est dirigé vers le **bas**, on obtient de l'**alpha-D-fructofuranose**.

S'il est dirigé vers le **haut**, on obtient du **bêta-D-fructofuranose** (plus stable et majoritaire).



Le **passage d'un anomère à l'autre (mutarotation)** se fait toujours par l'**intermédiaire** de la forme linéaire.

La **cyclisation d'un aldose** ou d'un **cétose** forme un **hémiacétal**. Pour les aldoses comme pour les cétoles, les **formes les plus stables** sont les **énantiomères D**, les **anomères bêta** et les cycles pyranes. Ces structures sont thermodynamiquement plus favorables et majoritaires

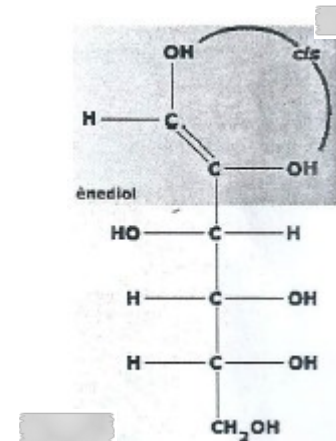


Propriétés associées au carbone anomérique

- La présence d'une **fonction aldéhyde libre** chez les aldoses les rend **réducteurs**.
- La **fonction réductrice** est exprimée seulement si le **C anomérique** n'est pas impliqué dans une liaison et que l'ose est sous forme **linéaire**.
- Les **cétoses** ne sont pas naturellement réducteurs : ils doivent subir une **énolisation**.

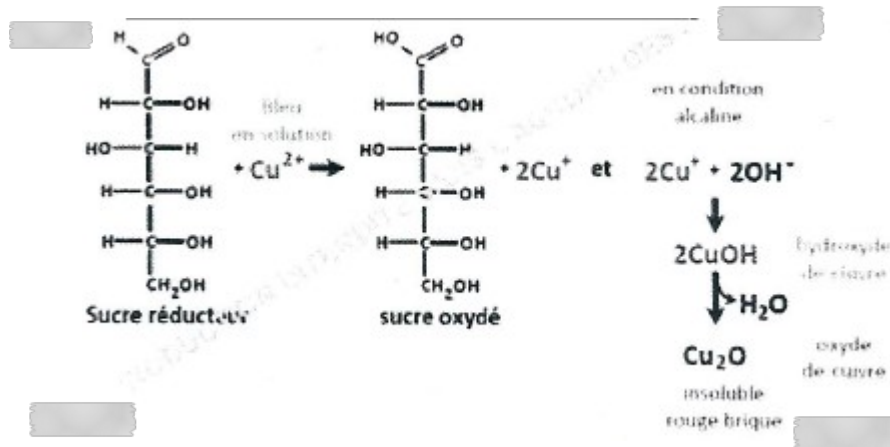
Cette **réaction** crée un **équilibre** entre la **cétone** et l'**OH** porté par **C1**, permettant l'**oxydation** de celui-ci en **fonction carboxylique**, qui est elle **réductrice**.

L'**énolisation** peut intervenir sur le **glucose** et le **fructose**, par **déplacement d'une double liaison** et d'un atome d'oxygène : on obtient **deux molécules réductrices** qui se ressemblent.



- Le fructose n'est pas naturellement réducteur mais peut le devenir après **énolisation**.
- Le **glucose** est réducteur.
- Le test à la **liqueur de Fehling** permet d'identifier un **sucré réducteur**. Il peut être utilisé pour observer la présence de **glucose** dans l'**urine** d'un patient suspecté d'être **diabétique** (principalement dans les pays

défavorisés qui ont peu de moyens et dans lesquels on fait des dépistages de masse) On ajoute du **cuivre de couleur bleue** à un échantillon d'urine: si le **glucose** est présent il **réduit le Cu^{2+} en Cu^+** Le sucre est **oxydé en acide gluconique** et le **cuivre a été réduit**. On obtient un **précipité rouge brique** après chauffage.



✓ **Phosphoriques** : donne des **oses phosphorylés** importants pour le métabolisme glucidique

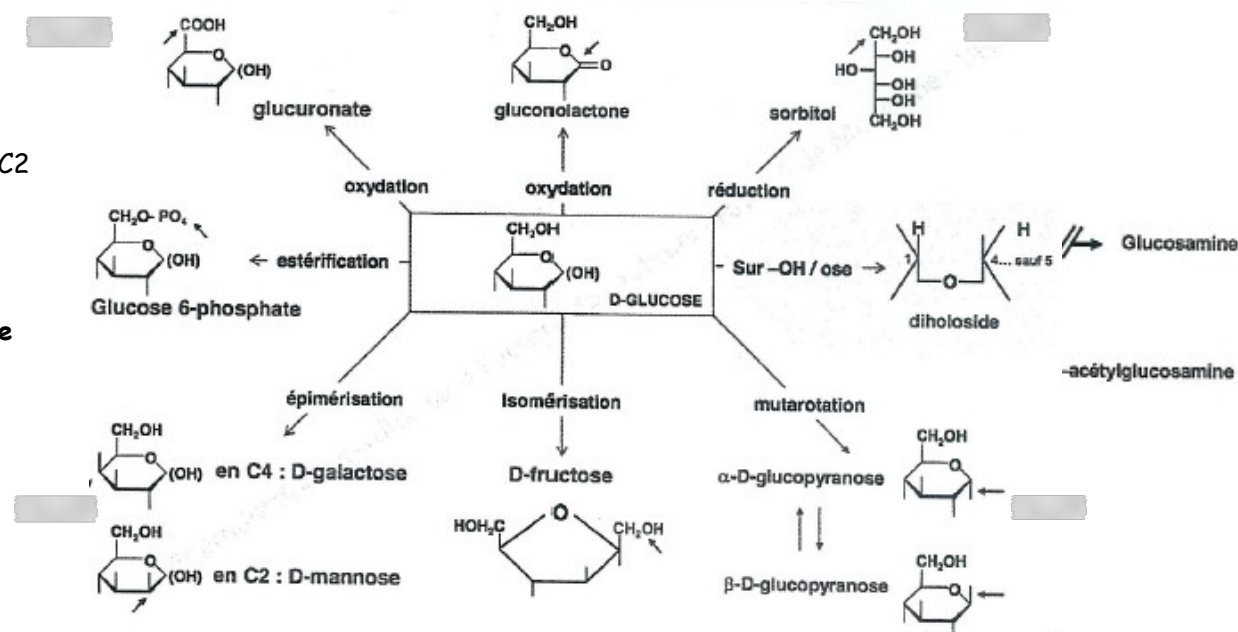
○ Différentes **réactions** peuvent intervenir sur le **D-glucose**:

- **Oxydation en C1** : Gluconolactone
- **Oxydation en C6** : Glucuronate
- **Réduction en C1** : Sorbitol
- **Phosphorylation** (sorte d'estérification) en **C1** ou **C6** **G1P** ou **G6P**
- **Mutarotation** en milieu liquide passage de l'**alpha-D-glucopyranose** au **bêta-D-glucopyranose**
- **Isomérisation** : D-fructose
- **Épimérisation en C2** : D-mannose
- **Épimérisation en C4** : D-galactose

Les réactions des monosaccharides

○ Le **carbone anomérique** des oses (surtout C1 pour les aldoses et C2 pour les cétones) est **réactif** vis-à-vis de nombreuses fonctions:

- ✓ **Amines** : formation d'une liaison **N-glycosidique** en C1 ou C2
- ✓ **Hydroxyles d'alcool** : formation d'une liaison **O-glycosidique** importante pour les glycoprotéines



Les dérivés amines d'oses

- Deux osamines présentent un intérêt biologique : la **glucosamine** et la **galactosamine** qui sont issus du **glucose** et du **galactose** où le -OH en C2 est remplacé par un -NH₂.
- C'est une réaction assez fréquente.
- Très souvent, on a une autre transformation où le groupement - NH₂ est **acétylé** pour donner la **glucosamine** => **N-actétylglucosamine** ou la **galactosamine** => **N-actétylgalactosamine**
- Tous ces osamines sont des constituants des **glycolipides**, **glycosaminoglycane**s et des **glycoprotéines**.

Schéma de la réaction de transformation du glucose en glucosamine

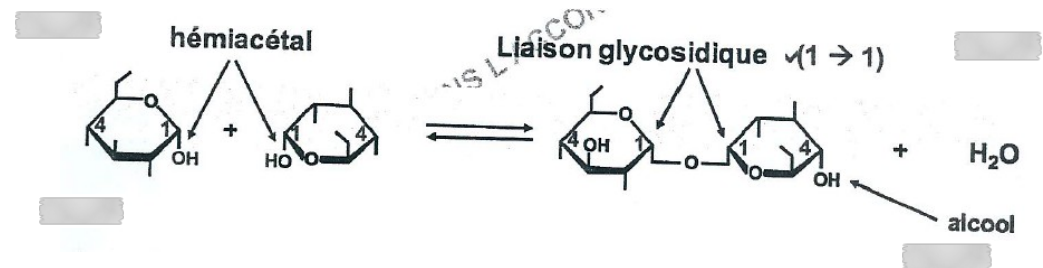
- Le groupement C1 est **très réactif**. C'est une réaction très **complexe**.
- Le point de départ est le **B D-glucose**
 - Il est déjà **phosphorylé** en position 6 en **Glucose-6-Phosphate**
 - Puis il est **isomérisé** en **Fructose 6 phosphate**

4) Ensuite on a l'attachement du **groupement amine** donné par la **glutamine** (se transformant donc en **glutamate**) : donc le **F6P** est transformé en **glucosamine 6P**

5) Ensuite, le **phosphate** passe en position 1: **glucosamine 1P** => puis la **glucosamine**

- Au niveau de la **glucosamine**, on a la présence d'un -NH₂ en C2 qui va être ensuite **acétylé** pour former la **N-actétylglucosamine**, incorporée dans des **structures** encore plus complexes.

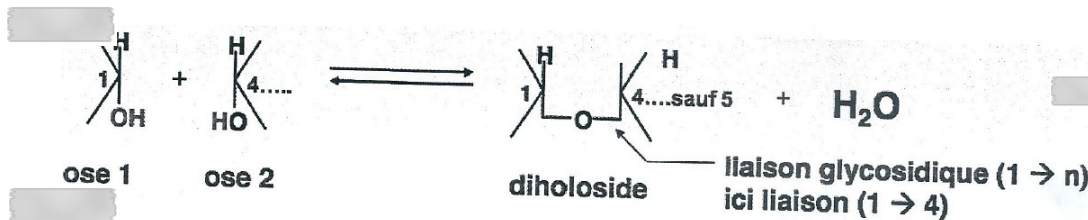
La liaison osidique



- Comme les **AA**, les **monosaccharides** peuvent **s'associer** entre eux pour former des molécules plus complexes. Cela se fait grâce à ce qu'on appelle une **liaison osidique** ou **glucosidique**.
- La **liaison osidique** : **condensation** d'une **fonction hémiacétale** d'un ose à une **fonction hydroxyle** d'un autre ose en **libérant** une **molécule d'eau**, Mais

au moins un des 2 hydroxyles doit appartenir à un carbone anomérique. On forme ainsi des **disaccharides**.

Explication du schéma : On voit ci-dessous que l'ose 1 contient un OH en position 1 (C1 très réactif) qui va rencontrer le OH d'un autre monosaccharide (ose 2) qui lui est en position 4 (C4). Une molécule d'eau va être libérée.



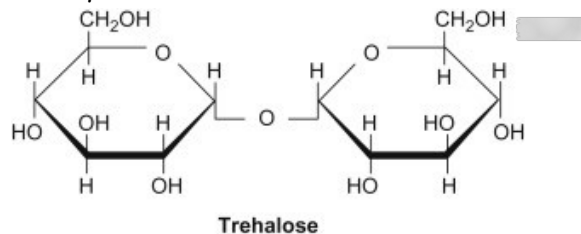
Les diholosides réducteurs

Définition : Ils résultent d'une **liaison glycosidique** de type autre que (1 \rightarrow 1) : ils vont donc **condenser une fonction hémiacétal** d'un ose avec une **fonction alcool** d'un **second ose réducteur**. Ils peuvent ainsi repasser sous la **forme linéaire**

Selon la **liaison**, la **fonction réductrice** peut être **libre** ou **engagée** dans la **liaison osidique** : le **diholoside** formé ne sera ainsi **pas forcément réducteur**.

Les **disaccharides non réducteurs** engagent leur **carbone anomérique** dans une **liaison osidique**. Ils **ne peuvent plus repasser sous forme linéaire** et restent dans la **position cyclisée alpha ou bêta** perdant alors leur **pouvoir réducteur**. Si le groupement-OH du C1 (au départ réducteur) est pris dans la liaison, il perd ainsi son pouvoir réducteur

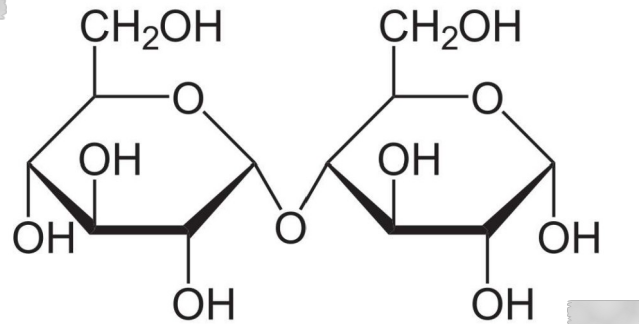
Exemple : Le tréhalose



Exemple : Le maltose. Il résulte de la condensation de deux D-glucoses. Le OH présent en CI sur le aD-glucose va se lier au OH du BD-glucose en C4 (qui est ici une fonction alcool et non hémiacétale). Cela donne une **liaison a(1 \rightarrow 4)**. TI peut donc repasser sous forme linéaire puisque le carbone anomérique C1 du BD-glucose est toujours disponible. Il est donc important de comprendre qu'on peut avoir des **disaccharides réducteurs** lorsque leur **carbone anomérique C1 n'est pas engagé dans une liaison**.

Ces **disaccharides** ci-dessous sont les quelques disaccharides **réducteurs** importants en physiologie humaine. Ils proviennent de la **condensation de deux molécules de D-glucoses**.

♦ **Maltose: α D glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) B D-glucopyranose A**



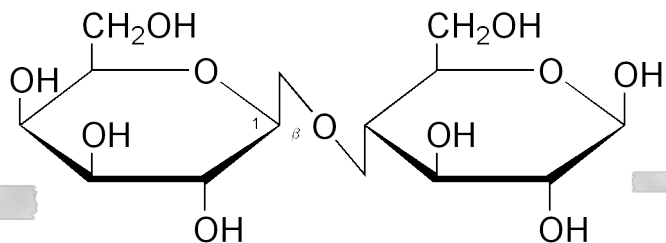
Peu abondant à l'état libre, il est obtenu par l'hydrolyse des **polyholosides** comme l'**amidon** (que l'on retrouve dans les végétaux) par action des **enzymes** qui sont les **amylases**. Il est **réducteur**

La **maltase** fait partie des **amylases**, elle coupe spécifiquement le **maltose** et donne ainsi 2 molécules de **glucose**.

Les **polyholosides** subissent l'action des **amylases**, des **enzymes** très **spécifiques** qui permettent l'obtention de **monosaccharides** par coupure de liaison osidique.

♦ **Lactose: B-D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4) B-D-glucopyranose**

Lactose

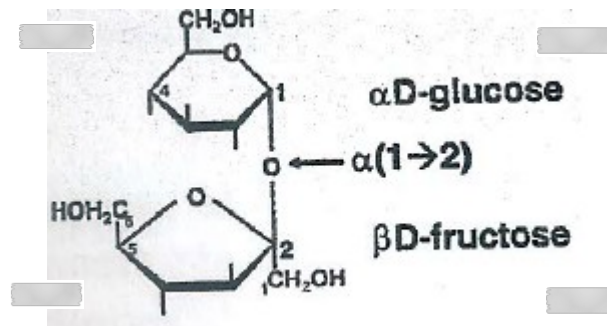


C'est un **disaccharide réducteur** présent dans le lait de tous les mammifères

Il peut être **coupé par une enzyme** : la **lactase** qui permet d'obtenir du **glucose** et du **galactose** C'est grâce à cette enzyme que le **sucre** présent dans le **lait maternel** peut être utilisé par les **nouveau-nés** pour ainsi en retirer de l'**énergie**. Au fil du temps, chez les adultes, on a **peu de lactases**, qui sont perdues, et donc peu d'**adultes** peuvent digérer le lait ou les produits laitiers. Chez **certains enfants**, on a une présence très faible voire une **absence de cette enzyme**, ce qui fait qu'ils **ne tolèrent pas le lait maternel**.

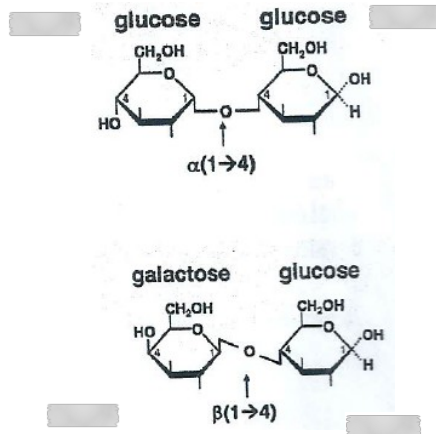
Les disaccharides non réducteurs

⊙ **Saccharose (ou sucrose) : α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) B-D fructofuranoside**



- ⊙ C'est un **disaccharide** formé de **glucose** et de **fructose** liés par une liaison $\alpha(1\rightarrow2)$ qui est **non réducteur** (pas de carbone est notamment sur le C2 du fructose), anomérique libre, qui
- ⊙ C'est le **sucré** principalement présent dans l'alimentation, notamment les betteraves et/ou la canne à sucre.

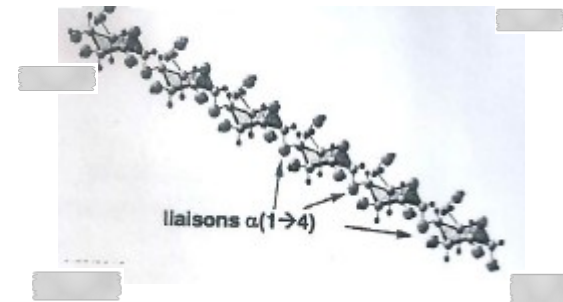
Les polyholosides/polysaccharides



- ⊙ Les **monosaccharides** se lient entre eux pour créer des **disaccharides**.
- ⊙ Ils peuvent ensuite s'organiser des **structures plus complexes** pour donner des polysaccharides.
- ⊙ Dans la **nature**, les **membranes** ou dans ce que nous mangeons, on retrouve en général ce type de molécules

- ⊙ Definition : **polymères d'oses** liés entre eux par des **liaisons osidiques**, **très hétérogènes**.
- ⊙ Composition : On a alors **deux types de polysaccharides**

→ Les homopolysaccharides



Toujours le même monomère= **monosaccharide** qui se répète

Ex le **glycogène** : est constitué uniquement de molécules de glucose.
C'est la forme de stockage glucose dans notre corps

- Les **hétéropolysaccharides** constitué quant à eux de **différents** monomères
- ⊙ **Structure** : Pour les **homopolysaccharides** comme pour les **hétéropolysaccharides**, deux structures existent :
 - **Non branchée** : le sucre reste **linéaire** avec que des liaisons de type $\alpha(1\rightarrow4)$

➤ **Branchée** : leurs monomères sont associés par **deux types de liaisons glycosidiques**

⊙ Exemple : le glycogène ou l'hémicellulose : ont 2 types de liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$ et $\alpha(1\rightarrow6)$ pour les branchements L'hémicellulose est retrouvé dans les membranes des cellules végétales. Nous ne le fabriquons pas mais nous pouvons le digérer. Il est composé de glucose, de mannose et de galactose.

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

⊙ Certains **homopolysaccharides** constituent des formes de **stockage de monosaccharides à des fins énergétiques** (comme l'amidon chez les plantes ou le glycogène)

⊙ Les **polysaccharides diffèrent** donc les uns des autres par :

- ✓ Leur **composition** : nature des unités monosaccharides récurrentes
- ✓ La **longueur** de leurs chaînes
- ✓ Leur **type de liaisons** reliant les unités
- ✓ Leur degré de **ramification**

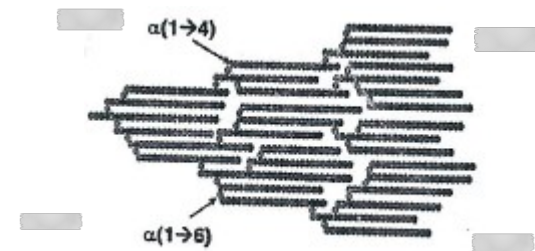
⊙ Leur **programme de synthèse** n'est pas codé mais déterminé par les **enzymes** et leurs **régulations**.

⊙ la **masse moléculaire** de polyholosides n'est **PAS définie** par le **code génétique**

L'amidon

⊙ **Définition** : L'amidon est le **polyholoside végétal le plus abondant**, de **masse moléculaire variable** selon l'espèce végétale.

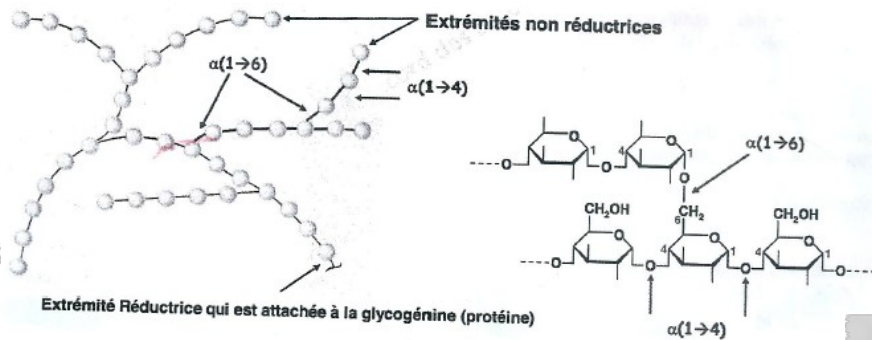
⊙ Il peut atteindre plusieurs millions de masse moléculaire, donc c'est une **très grosse molécule**



⊙ Ce polysaccharide est un mélange d'**amylose** et d'**amylopectine**.

- x **Amylose** : composée de résidus de glucose liés de manière **linéaire** par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$
- x **Amylopectine** : enchaînement de glucose relativement codifié avec des **parties linéaires** reliées par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$ et des ramifications permises par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 6)$ tous les 24 à 30 glucoses

Le glycogène

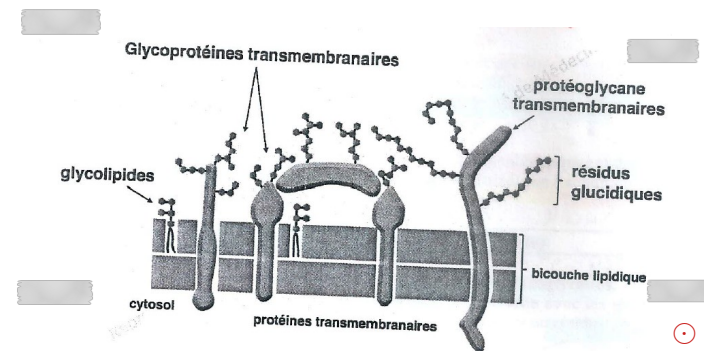


- **Définition** : C'est la forme de **stockage du glucose** essentiellement dans le **foie** et le **muscle**, en **quantité relativement limitée**
- **Structure** : Il est constitué de **glucose** lié par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$ (formant une **structure linéaire**) avec des **ramifications** tous les 8 à 10 **résidus** permises par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 6)$
- Le **glycogène** est **plus compact** que l'**amidon**.

○ Il possède **une seule extrémité réductrice** : elle est attachée à une protéine que l'on appelle la **glycogénine**, qui est le point de départ de la **synthèse du glycogène** : c'est par cet endroit que la **molécule de glycogène** va **croître** lors de sa **synthèse**

○ **Toutes ses autres extrémités** sont **non réductrices** : c'est par celles-ci que la **dégradation** du glycogène **commence**. Notamment lorsqu'on a **besoin d'énergie**, la dégradation va ainsi se faire en **plusieurs points simultanément**, ce qui permet ainsi de **libérer de l'énergie beaucoup plus vite**

Les hétérosides



Définition :

Les **hétérosides** sont des molécules qui ont une **partie glucidique** et une **partie non glucidique (=aglycone)**

- **glycolipide** : possèdent une partie **carbohydrate** (ou sucre) exposée à la **surface** de la **membrane** (car hydrophile) et une partie **lipide dominante** structures importantes pour les membranes cellulaires.
- **Glycoprotéines** : possèdent une **partie glucidique** et une partie **protéique** qui est **plus importante**. Ils sont **transmembranaires** et peuvent avoir des **formes variées**
- **protéoglycanes** : possèdent une partie **protéique** et une partie **glucidique** qui est plus importante. Ils sont aussi **transmembranaires** au travers de la **bicouche lipidique**.
- Très important pour les **contacts cellules-cellules**, notamment l'**inhibition de contact**: c'est ainsi que les cellules se parlent par l'**intermédiaire** de ces molécules
- La **protection des protéines** contre les protéases grâce à la partie glucidique qui réduit leur action. Ce sont des **enzymes spécifiques** qui vont **hydrolyser les protéines**.
- La **spécificité des groupes sanguins** : la nature de la **fraction glucidique** des **glycoprotéines** appartenant à la **membrane des globules rouges**, ce qui donne une **grande variabilité**
- Les **glycoprotéines** ont donc une **cupule glucidique (glycanes)** associée de manière **covalente** à un **acide aminé** présent dans une **séquence consensus** (= enchaînement de 4/5 AA spécifiques).
- Les **glycanes** ont une **chaîne glucidique courte** : environ 20 oses ramifiés et **structurellement diversifiés**.
- La **fraction glucidique** est composée de **différents groupes d'osides**.
- Elle peut posséder dans leur structure **plus de 5% de glucides**
- Des **monosaccharides**: on retrouve en général du **D-mannose** et du **D-galactose** des **osamines**: de la **glucosamine** et de la **galactosamine** souvent **N-acétylés** - de l'**acide N-acétylneuraminique (NANA)** responsable du caractère **acide** des glycoprotéines, souvent en **position terminale**.

Les glycoprotéines

- Définition : Les glycoprotéines sont des **hétéroprotéines** résultant de la **fixation covalente** (donc relativement simple) d'une partie **glucidique** sur une **protéine** qui est **prédominante en taille**
- Très **répandues dans la nature**, elles possèdent des **fonctions biologiques très variées** telles que:
 - Les **interactions entre cellules** (contact, transfert d'info)
 - **Influence** sur le **repliement des protéines** (structure tridimensionnelle).
- Il y a **deux types de liaisons covalentes** à la protéine
- Une **liaison N-glycosidique** -> entre la fonction **amide** de la chaîne latérale d'une **asparagine** de la **séquence consensus** et la fonction

tableau

réductrice du 1^{er} ose de la **cupule** (en C1 si aldose ou en C2 si cétose) qui est souvent une **N-acétylglucosamine**

⊙ Une **liaison O-glycosidique** entre le OH- d'une **sérine** ou d'une **thréonine** de la **séquence consensus** et la **fonction réductrice en C1** du 1^{er} ose qui est souvent du **N-acétylgalactosamine**

⊙ Les **disaccharides** sont des **sucres acides** (souvent **acide D-glucuronique**) lié à une **hexosamine** (**D-glucosamine** ou **D-galactosamine**)

Exemple Acide hyaluronique: glycosaminoglycane non estérifié, constitué de séquence de disaccharides d'acide glucuronique N-acétyl-glucosamine répétitive.

Les protéoglycanes

⊙ **Définition** : Les protéoglycanes sont des **macromolécules** de la **surface cellulaire** ou de la **matrice extracellulaire** formées par la **liaison** entre une **protéine** et un **glycosaminoglycane**.

⊙ Les cellules des mammifères peuvent produire **40 types de protéoglycanes** (pas beaucoup de variabilité).

⊙ **Structure** : L'unité de base des protéoglycanes se compose d'un **noyau protéique** lié de façon covalente à une partie **glycosaminoglycane**, qui prédomine en **taille** (la molécule peut être composée jusqu'à **95 % de carbohydrates**).

⊙ Les **glycosaminoglycanes** = partie glucidique sont des **longues chaînes linéaires**, à la différence des glycoprotéines, il n'y a **pas de ramification**

⊙ Elles sont formées de **répétition de disaccharide** (sacre/acide-hexosamine) regroupant des **milliers de sucres**.

⊙ Rappel : **Acide glucuronique** (= **glucuronate**) provient de l'**oxydation** du **glucose**, un groupement **CH₂OH** a été transformé en groupement carboxyle **COOH**

⊙ La **liaison covalente** est très particulière : c'est une **liaison O glycosidique** entre **OH sérine** (et QUE sur la sérine) et le **OH du xylose**. dans le contexte d'un **pont** que l'on appelle **tétrahexosique**

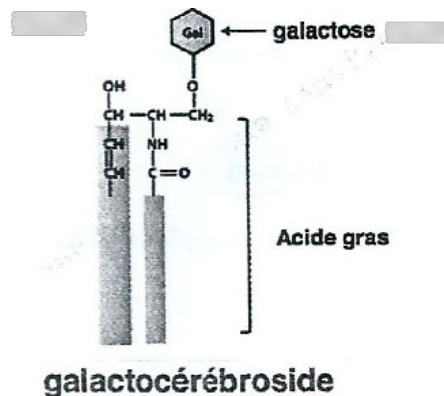
On l'appelle ainsi car on a **4 sucres** : **glucuronate**, **2 galactoses**, **xylose**

Les glycolipides

- Définition : ce sont des **lipides membranaires** constitués d'une partie **carbohydate** et d'une **partie lipidique**
- La partie **carbohydate** constituée d'**oligosaccharides** sera du côté externe de la membrane cellulaire car elle est hydrophile (oligosaccharide) La partie **lipide** sera elle **intra-membranaire**.
- Ils jouent un **rôle majeur** dans le **cerveau** et les **neurones** car ils participent à la **conduction nerveuse** et à la formation de la **myéline**.
- Les **glycolipides** jouent également un rôle dans la **transduction du signal entre les cellules**.
- La **sclérose en plaque** est due à la **myéline** (constituée en majorité glycolipides) qui disparaît, induisant des **problèmes de conduction neuronale** : ces personnes perdent ainsi l'**utilisation** de leurs **membres** ou d'autres fonctions progressivement par cette **détérioration**.

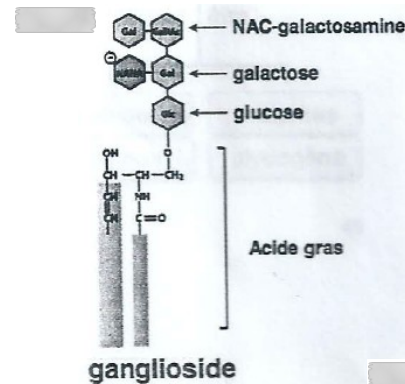
exemples

➤ Le galactocérébroside

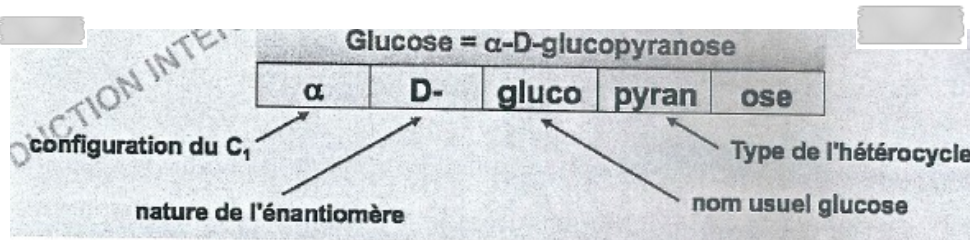


- Un **acide gras** lié à une **sphingosine (alcool)** forment une **céramide**. Cette **céramide** va se lier à une molécule de **galactose** pour donner un **galactocérébroside**. Cette **molécule** est **importante** dans la **structure de la membrane**.

➤ Le ganglioside:



- Un **acide gras + sphingosine = une céramide**. Cette **céramide** se lie à un **groupement de plusieurs sucres** : **glucose, galactose, NAC galactosamine**.
- La partie **carbohydate** sera **extracellulaire**, la partie **lipidique** sera à l'**intérieur de la bicouche** car elle est **hydrophobe**. Il joue un **rôle important** au niveau du **SNC**.



Résumé

