



Les Glucides

Holà les gars, on se retrouve pour un petit cours assez sympathique. Vous allez voir c'est beaucoup plus chill que les protéines. Bon comme c'est de la structu je peux pas vous garantir que se soit facile, mais à la fin vous le connaîtrait sur le bout des doigts celui-là, donc on impasse pas hein !

Introduction

Les **glucides** (= sucre) sont des composant important des organismes vivants :
Ils existent sous différentes formes :

- structures très simple = **monosaccharides**
- structures plus complexes = **holosides** et les **hétérosides** incluant les glycoprotéines (GP), les protéoglycanes (PG) et les glycolipides (GL)

Les glucides ont des rôles très variés :

- **Rôles énergétiques** : 40 à 50% des calories fournies par l'alimentation sont des glucides mais chez l'Homme, la réserve énergétique sous forme de glycogène (= forme de stockage des glucides) dans le foie et le muscle est limitée. L'énergie apportée par les glucides se transforme alors en lipides qui eux seront stockés
- Élément de **structure** et de **protection** des cellules et des tissu
- **Signaux** de reconnaissance et d'adhésion entre cellules
- Rôle **d'adressage des protéines** dans les cellules
- Constituants des molécules fondamentales : **acides nucléiques** / certains **coenzymes**
- Forment des **déterminants antigéniques**

ATTENTION, les glucides sont stockés de \neq manière selon les espèces :

- chez les **animaux** en **glycogène**
- chez les **plantes** en **amidon**

Les sucres simples

I. Les oses (=monosaccharides)

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

D'un pdv structural, les oses possèdent :

- 1.1 C porteur soit d'un **aldéhyde** soit d'une **cétone**
2. Des **fonctions alcools (OH)** sur tous les autres atomes de C = **polyalcools aliphatiques** (hydrophile)
3. Dans certains cas, on peut avoir un C porteur d'une fonction **acide, amine, phosphate** ou **sulfate**
4. Certains oses ont une **fonction réductrice**

Classification des oses

Pour classer les oses on combine 2 critères :

- **Le nombre d'atome de carbone**
- **La nature du groupement carbonyle**

-> **aldéhyde** sur C1 : série **aldoses**

-> **cétone** sur C2 : série **cétose**

Nbre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	triose	aldotriose	cétotriose
4	tétrade	aldotétrade	cétotétrade
5	pentose	aldopentose	cétopentose
6	hexose	aldohexose	cétohexose

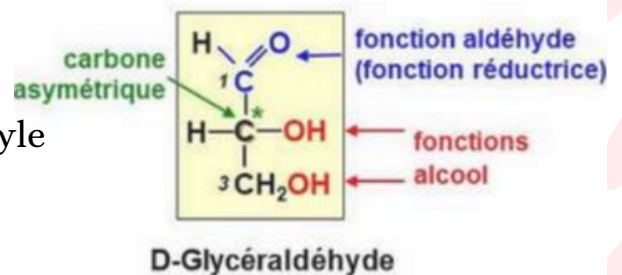
Vous voyez tout est logique : aidez vous de la composition du mot en préfixe aldo- pour les aldoses et ceto- pour les cétones et en suffixes vous mettez le nombre de C

Structures des oses :

• Les aldoses

Les aldoses (en structure linéaire) :

- ont une fonction **aldéhyde** sur le C1 = carbonyle en fin de chaîne qui donne à l'aldéhyde un **pouvoir réducteur**
- les autres C ont une fonction **alcool**
- ont **au moins 1 C asymétrique** qui confère à la molécule un pouvoir rotatoire de la lumière. Ce C asymétrique lie **4 groupements ≠** par le biais de liaisons covalentes.
- l'aldose le + simple = **glycéraldéhyde** (3C)

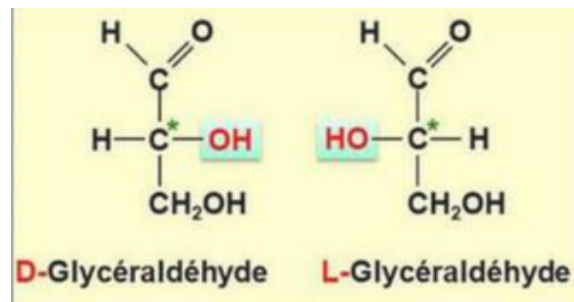


La présence d'un C asymétrique (chiral) crée 2 isomères de configuration
= molécules chimiquement semblables mais dont la **configuration** dans l'espace est **différente**.

Ces molécules sont des **énantiomères** soit :

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

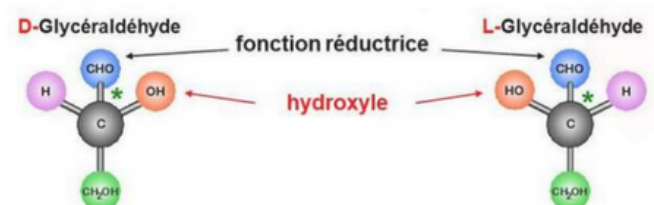
Ce sont des images l'une de l'autre dans un miroir et sont non superposables.



Pour représenter les structures d'oses en 2 dimensions, on fait appel à la **projection de Fisher** qui permet de différencier les 2 séries D et L : *Petit Tuto !*

- On place l'ose avec la fonction réductrice en haut
- On place la chaîne carbonée dans l'ordre de façon à avoir les fonctions hydroxyles (OH) soit à droite soit à gauche
- On classe les oses en fonction de la position de l'hydroxyle (OH) porté par l'avant dernier C :

- si cet OH est à **droite** => série **D**
 - s'il est à **gauche** => série **L**
- Souvenez-vous !
D comme droite
L comme left*



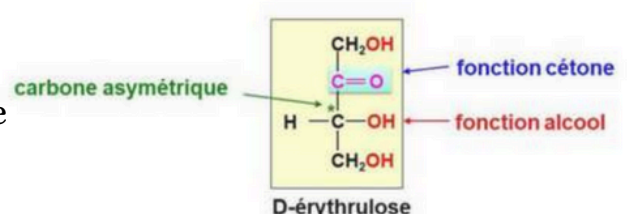
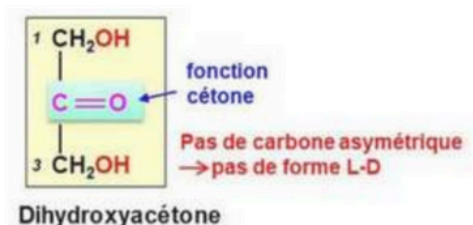
La plupart des sucres naturels sont de la série D

• Les cétooses

Les cétooses (en structure linéaire) :

Mnémono :
"Le sucre (les glucides)
c'est **D**élicieux !"

- Le cétoose le + simple = **cétotriose** (3C) = **dihydroxyacétone** = **PAS** de C asymétrique donc il n'y a pas de forme D ou L !
- possèdent **1 fonction cétone** = carbonyle sur un C autre que le C1
- autres C possèdent 1 fonction **alcool**
- le cétootérose (4C) = **l'érythrulose**, permet de déterminer le type d'énantiomère auquel appartient le cétoose



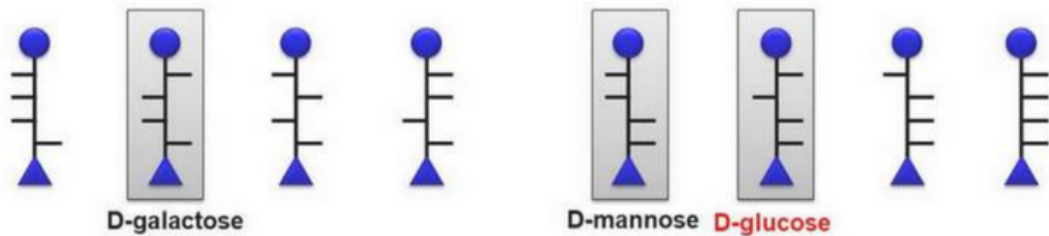
Aldohexoses et Cétohexose

Les monosaccharides les + importants pour nous sont des **hexoses** (6C): aldohexoses et cétohexoses

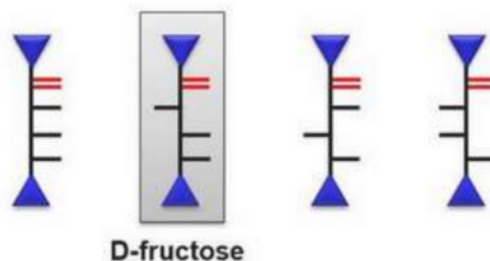
Leur représentation est simplifiée avec les symboles suivants :

- **cercle** = groupe CHO (aldéhyde) ●
- **trait noir** = groupe OH (hydroxyle) ⊢
- **double trait** = groupe CO (cétone) ═
- **triangle** = groupe CH₂OH ▲

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



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



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

Combien de stéréoisomères existent-ils ?

Pour savoir combien de stéréoisomères existent, la règle pour le calculer ce nombre est :

$$2^n \text{ (n=nombre de carbones asymétriques)}$$

Pour connaître le nombre de C asymétriques on fait :

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

Aldoses : C - 2
Cétoses C - 3

Exemple : les Aldohexoses (6C) -> 6 - 2 = 4 C asymétriques -> $2^4 = 16$ stéréoisomères
dont 8 D et 8 L

Exemple : les Cétohexoses (6C) -> 6 - 3 = 3 C asymétriques -> $2^3 = 8$ stéréoisomères
dont 4 D et 4 L

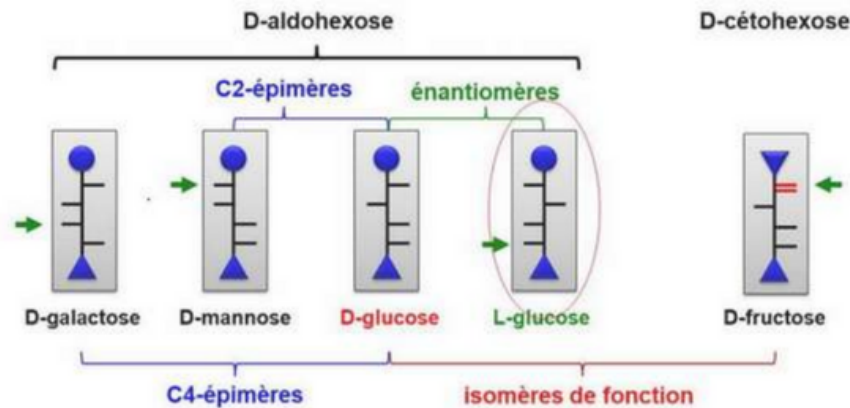
Les ≠ types de stéréoisomères concernant les D-aldohexoses et D-cétohexoses :

- D-galactose = **épipère** en **C4** avec le D-glucose
- D-mannose = **épipère** en **C2** avec le D-glucose,
- D-glucose = **énantiomère** avec le L-glucose
- D-glucose = **isomère de fonction** avec le D-fructose



Mnémono

"On fait 1 **gala** un de **C4**?"



Les épipères = même formules chimique mais configuration \neq

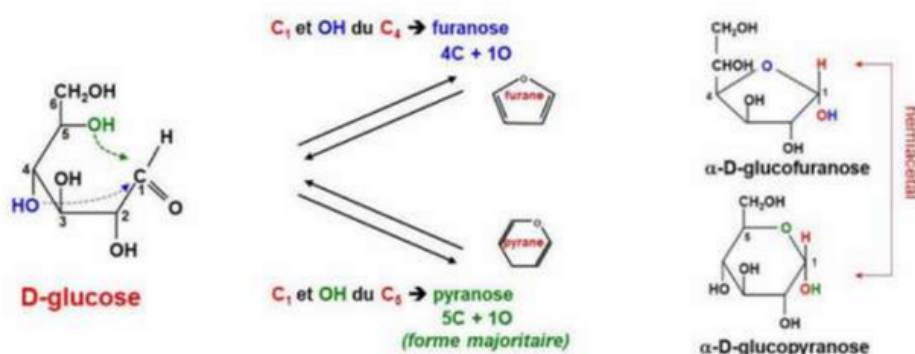
cad -> la position de **l'OH** d'un C-asymétrique hors avant dernier C est **différente** (D ou G)

Les stéréoisomères de fonction = composé de même formule chimique mais ayant des **fonctions différentes**

Structure cyclique des aldoses

Moins de **1%** des monosaccharides avec **plus de 5C** existent en **structure linéaire**.

En solution aqueuse, **l'essentiel des monosaccharides sont sous formes cycliques**.



Suivez-bien le schéma, ça va vous aider

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

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

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

- L'anomère α a le OH hémiacétal (C1) du même côté que le OH du C4.

Anomère α : OH dirigé vers le **bas**

- L'anomère β a le OH hémiacétal (C1) de l'autre côté que le OH du C4.

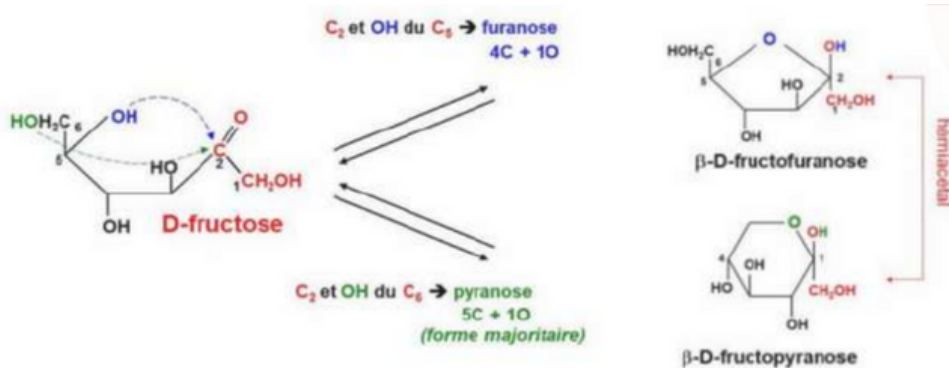
Anomère β : OH dirigé vers le **haut**

*Hémiacétal = structure dû à la réaction entre un groupement alcool et aldéhyde ou cétone

Mnémono

-> **β** sont **tête en l'air**
=> β -> OH vers le haut

Structure cyclique des cétooses

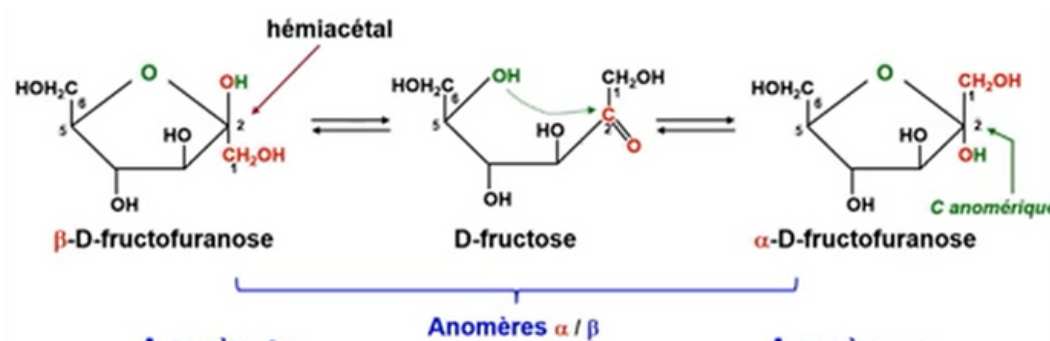


La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement **carbonyle en C2**.
Pour la cyclisation, 2 scénarios existent :

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

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

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



Récap formation des cycles	Aldose	Cétoose
Furanose	C1 + C4	C2 + C5
Pyranose	C1 + C5	C2 + C6

Concernant les structures cycliques +++:

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

Allez courage les loulous vous en êtes à la moitié !

Propriétés associées au C anomérique

Le carbonyle anomérique ainsi créé (suite à la cyclisation) est réactif vis-à-vis de nombreuses fonctions :

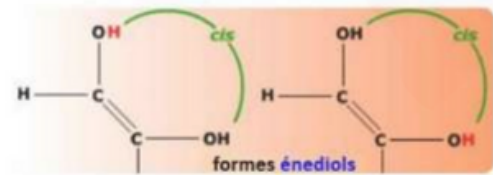
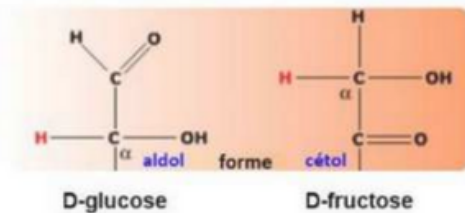
- Les **amines** -> donne lieu à une **liaison N-glycosidique**
- Les **hydroxyles d'alcools** -> donne lieu à une **liaison O-glycosidique**
- Les groupements **phosphates** -> donne lieu à des **oses phosphorylés**

Le pouvoir de réduction :

- Pour les aldoses :

La présence d'une fonction **aldéhyde libre** rend les **oses réducteurs** par l'**oxydation** de leur **carbonyle** en **carboxyle** ($C=O$ en $COOH$). Cette fonction réductrice est exprimée **uniquement** si le C anomérique n'est **pas impliqué dans une liaison** et si l'aldose est sous sa **forme linéaire**.

= les aldoses sont **réducteurs** dans le cas où la fonction aldéhyde en C1 dans leur chaîne **ouverte** peut être oxydée et donc induire une réduction (ex : glucose, galactose et mannose)



Bon je vous l'accorde, un peu complicado cette partie, mais essayer de visualiser les réactions, les transformation des molécules, quoi réagit avec quoi ? quoi va où ?

- Pour les cétooses :

Certains cétooses peuvent par **énolisation** du carbonyle en C2, devenir réducteur.

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

De façon similaire, pour le **glucose**, l'**hydrogène** du C2 interagit avec l'**oxygène** du groupement **aldéhyde** en C1, couplé à un changement de **double liaison** qui se crée entre **C1 et C2** = ça donne lieu à un énediol identique que celui formé à partir du fructose. Ayant en commun cette forme énediol, une partie du fructose est transformée en glucose qui lui est réducteur.

++Le fructose devient alors réducteur suite à l'isomérisation en glucose. ++

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

Les sucres complexes

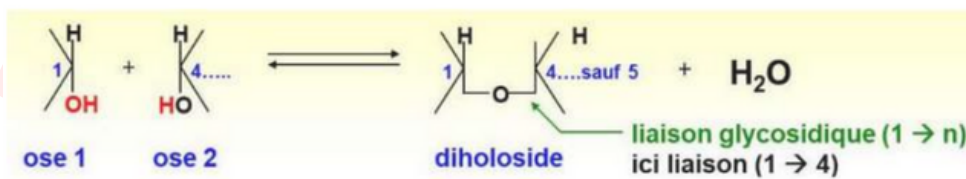
II- Les holosides

Tout comme les Aa s'assemblent pour former des protéines, les monosaccharides se lient entre eux pour former des plus grande structures. La formation des holosides part des monosaccharides (*sucres complexes est formée à partir de sucres simples en gros*)

Les holosaccharides dont font parties les **disaccharides** et les **polysaccharides** sont formés par assemblage d'oses simples qui sont joints par des **liaisons osidiques** ou **glycosidiques**.

Liaisons osidiques = glycosidique

=le résultat de la condensation d'une **fonction hémiacétal du C anomérique** d'un ose avec 1 **fonction hydroxyle** d'un autre ose => libérant une **molécule d'eau**.



ATTENTION



Il faut qu'au moins un des 2 OH impliqués soit porté par un C anomérique

Ici est représenté la liaison osidique entre l'OH de C1 sur l'ose 1 et l'H de C4 sur l'ose 2 = liaison de C1 à C4 est formée (D'autres types de liaisons existent).

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

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

Ainsi on distingue des holosides réducteurs et des holosides non réducteurs

Diholoside NON REDUCTEUR		Diholoside REDUCTEUR	
Tréhalose: α (1 \rightarrow 1)	Saccharose (sucrose): α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β -D-fructofuranoside	Maltose : α -D glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) β -D-glucopyranose	Lactose : β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4) β -D-glucopyranose
Composé de 2 oses ayant leur C anomérique pris dans une liaison osidique -> ces oses ne peuvent plus reprendre leur forme linéaire -> perte du pouvoir réducteur 		Composé de 2 oses dont le C anomérique d'un des 2 oses n'est PAS engagé dans une liaison osidique avec un OH de l'autre ose -> ces oses peut repasser sous forme linéaire -> pouvoir réducteur maintenu 	

Les Polyholosides ou polysaccharides

Dans la nature, la plupart des glucides sont des polymères ou polysaccharides de **masse moléculaire élevée**.

Ces molécules sont composées de **plusieurs oses liés entre eux par des liaisons osidiques**

- Selon la composition des polysaccharides on distingue :

• Homopolysaccharide	• Hétéropolysaccharide
ne contient qu'un seul monomère répété n fois Exemple : le glycogène composé uniquement de glucose	contiennent 2 ou plus de 2 sortes \neq de monomères

- Selon leur structure on distingue :

• branchée	• NON branchée
monomères associés entre eux par 2 types de liaisons différentes	monomères associés entre eux par le même type de liaison glycosidique

Exemple : Le Glycogène ++

Le glycogène est un polysaccharide formé de résidus de D-glucose, unis par des liaisons α (1 \rightarrow 4) avec des ramifications tous les 8 à 10 résidus de glucose résultats de liaisons glycosidiques α (1 \rightarrow 6).

Apprenez bien le glycogène, c'est un exemple +++

Les polyholosides diffèrent les uns des autres par :

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

Je suis sûre que vous avez tout compris, vous êtes des boss 🍌

Contrairement aux protéines et aux acides nucléiques,

1. ++ la **masse moléculaire (nombre de monomères) des polyholosides n'est PAS définie par le code génétique** = Leur programme de synthèse est déterminé **par les enzymes et leurs régulations++**
2. certains polysaccharides sont **ramifiés** (*les protéines ne le sont PAS*)

Info générales :

- Certains homopolysaccharides (amidon ou glycogène) = **formes de stockage** de monosaccharides utilisés à des fins énergétiques.
- Le terme **glycane** = polysaccharides à **chaîne courte** (en général)

III- Les Hétérosides

-> comportent **1 partie glucidique** et **1 partie non glucidique**

-> jouent des rôles centraux dans le tissu de soutien : la **matrice extra-cellulaire** de l'organisme et de la **signalisation**

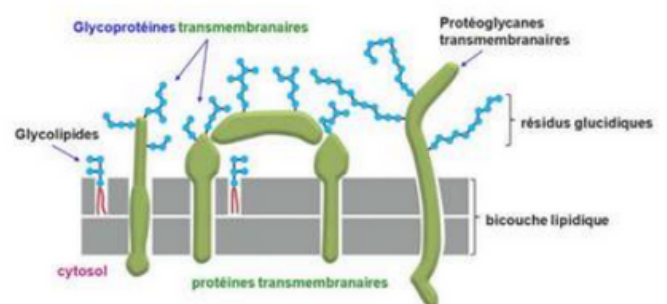


Schéma : membrane cellulaire avec certaines structures dont les glycolipides, les glycoprotéines (GP) transmembranaires et les protéoglycanes (PG) transmembranaires. Les résidus glucidiques qui sont **hydrophiles** sont de côté **extérieur** de la membrane plasmique

Les Glycoprotéines

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

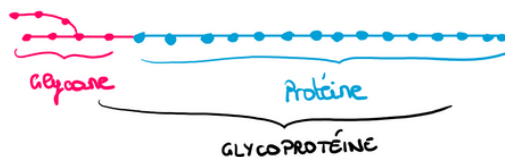
Rôle biologique de la fraction glucidique :

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

Les protéases sont des enzymes qui vont venir dénaturer, détruire les protéines

La structure :

- **GP** = protéines ayant des **cupules glucidiques (glycanes)** associées de façon covalente à un **acide aminé** dans une séquence consensus
- partie protéique = généralement prédominante en taille
- glycanes = ont des **chaines courtes** (d'une vingtaine d'oses) souvent **ramifiés** et structurellement diversifiées



*Alors moi là je me disais : dans "glycoprotéine" on a le mot "protéine" en entier, c'est lui qui prend la plus de place -> la partie protéique domine
Je vous ai fait un petit schéma pour mieux visualiser, j'espère qu'il vous aidera ;)*

La masse des glycanes est très variable :

- > pouvant constituer moins de **4%** (**IgG = anticorps immunoglobulines de type G**)
- > jusqu'à **80%** (**mucines = glycoprotéines membranaires ou sécrétées protégeant les cellules du milieu extérieur**) de la masse totale des GP.

++Différents osides composent les glycanes dont des : ++

- **Monosaccharides** : D-mannose, D-galactose, D-glucose
- **Hexosamines** : Glucosamine et galactosamine souvent N-acétylées
- **Acide N-Acétylneuraminique (NANA)** : souvent en position terminale et responsable du caractère acide des GP

Il existe 2 types de liaisons covalentes à la protéine

Liaison N -glycosique	Liaison O -glycosique
entre la fonction amide (CONH ₂) de la chaîne latérale d'une Asparagine et de la fonction réductrice du 1er ose	entre l' alcool (OH) d'une sérine ou d'une thréonine et la fonction réductrice du 1er ose
<i>Asparagine, Sérine et Thréonine se trouvent dans des séquences consensus</i>	

Les Protéoglycanes (PG)

-> macromolécules de la surface cellulaire ou de la matrice extracellulaire, formés par la liaison entre une **protéine** et un **glycosaminoglycane**

-> cellules des mammifères peuvent produire **40 types de PG**

La structure :

L'unité de base = 1 **noyau protéique** lié de façon covalente à une partie **GLYCOAMINOGLYCANE** qui prédomine en taille :

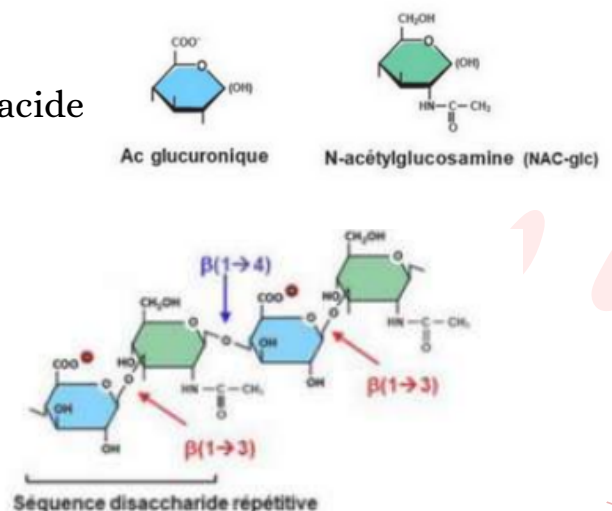
- La partie GLYCOAMINOGLYCANE = longues **chaînes osidiques linéaires** (pas de ramification) formées de répétition de **disaccharides** (sucre hexo-amine) regroupant des milliers de sucres
- Disaccharides = sucres **acides** (souvent acide **D-glucuronique**) lié à **hexoamine** (**D-glucosamine** ou **D-galactosamine**)

++ Exemples ++

- L'Acide hyaluronique = glycosaminoglycane non estérifié, constitué d'une séquence disaccharide (acide glucuronique + N-acétylglucosamine) répétitive

-> L'acide glucuronique est lié à N-acétylglucosamine par une **liaison β (1 \rightarrow 3)**

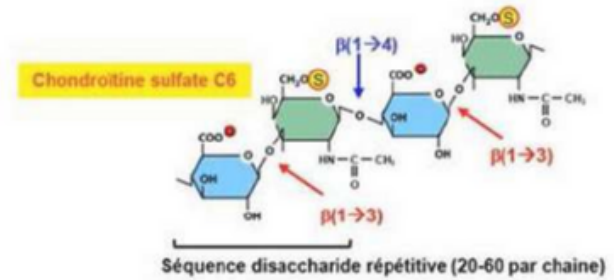
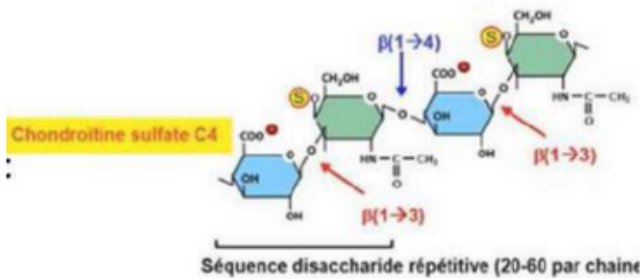
-> Le N-acétylglucosamine est lié à l'acide glucuronique par une **liaison β (1 \rightarrow 4)**



- **La chondroïtine sulfate :**

-> même structure de base que celle de l'acide hyaluronique = **glycosaminoglycane** constitué par une chaîne de 20 à 60 séquence de disaccharides répétitifs, contenant l'**acide glucuronique** , et le **N-acétyl-D- galactosamine**

-> le C4 ou le C6 de la N-acétyl-D galactosamine est **sulfaté** par l'ajout d'un groupement **SO₃** (schématisé par le cercle jaune et la lettre S)



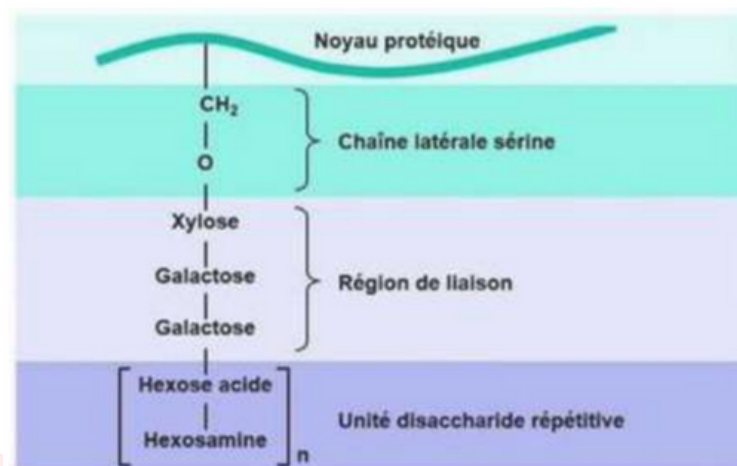
-> très présente dans la matrice extra-cellulaire (dans les cartilages, tendons, ligaments et la paroi aortique) *Vous verrez tout ça plus en détail en histo au S2, vous allez voir, encore une super matière <3*

Comment est-ce que la partie glycane et la partie protique interagissent pour former un protéoglycane ?

De façon très spécifique, la liaison des chaînes osidiques avec le noyau protique se fait par une liaison osidique qui résulte de la condensation de la **fonction réductrice** d'un ose, et de la **fonction hydroxyle** d'une **sérine** ou **thréonine** d'une protéine

En somme, le plus souvent ces liaisons sont réalisées par un **bras de 3 sucres (xylose-galactose- galactose)**, et l'**hydroxyle** d'une sérine ou thréonine de la protéine

++Le xylose est un pentose et non pas un hexose ++



On RECAPITUT'

Glycoprotéines	Protéoglycanes
Partie protéique prédominante	Partie glucidique prédominante
Chaine glucidique courte ramifiée : - Mannose / Galactose - Glucosamine / Galactosamine - NANA	Chaine glucidique longue et non ramifiée : - répétitions de disaccharides
Absence d'acide hyaluronique	Présence d'acide hyaluronique
Liaison N-glycosidique avec l'asparagine Liaison O-glycosidique avec la serine ou la thréonine	Liaison O-glycosidique avec la serine

Eh merciii les vieux ❤️

Et maintenant place au dédiiiiis

- dédi à mon petit coeur en sucre d'amouuuuur (on continue dans le thème c'est sûr elle va kiffer ce surnom <3) ma sistaaaa locaaa sans qui je ne serai pas arrivé jusqu'ici (elle m'a obligée à forcer comme ça)
- dédi à ma petite belge pref, ma Garance d'amour qui à toujours été là pour moi (quand j'étais au fond du fond du trou), je vous jure ayez une Garance dans votre vie !
- dédi à mes parents qui ont toujours cru en moi
- dédi à mes girls sans qui j'aurais passé une année pourrie elles sont tellement géniales qu'elles ont le droit à leur propre dédi :
- dédi à ma petite Emma, revient ma biche nos pauses goûter et ton gâteau à la pomme me manque !!!
- dédi à ma peite Cancan, défonce tout en Espagne tu va nous manquer (PS : trouve nous un petit espagnol !!!)
- dédi à ma petite nini, cette année c'est la tienne, j'ai confiance en toi, tu va gérer comme une cheffe la LAS 2

