

Les glucides : définitions, importance biologique et classification

I. Définition des glucides

1. Ce sont des molécules organiques, Les carbones sont porteurs :
 - ✓ de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
 - ✓ d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
 - ✓ parfois d'une fonction acide ou aminée.
2. Les glucides sont des composés essentiels pour tous les organismes vivants, et sont les molécules biologiques les plus abondantes.
3. Le terme hydrate de carbone, maintenant obsolète (mais encore utilisé par les anglosaxons : carbohydrate) s'explique par leur formule brute générale $(C \cdot H_2O)_n$, où $n \geq 3$. Les unités de base des glucides sont appelés oses ou monosaccharides.

II. Importance en Biologie

1. Rôle énergétique
40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides. Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène).
2. Rôle structural
Les glucides interviennent comme :
 - ✓ Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
 - ✓ Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...

III. Classification des glucides

On distingue les oses et les osides.

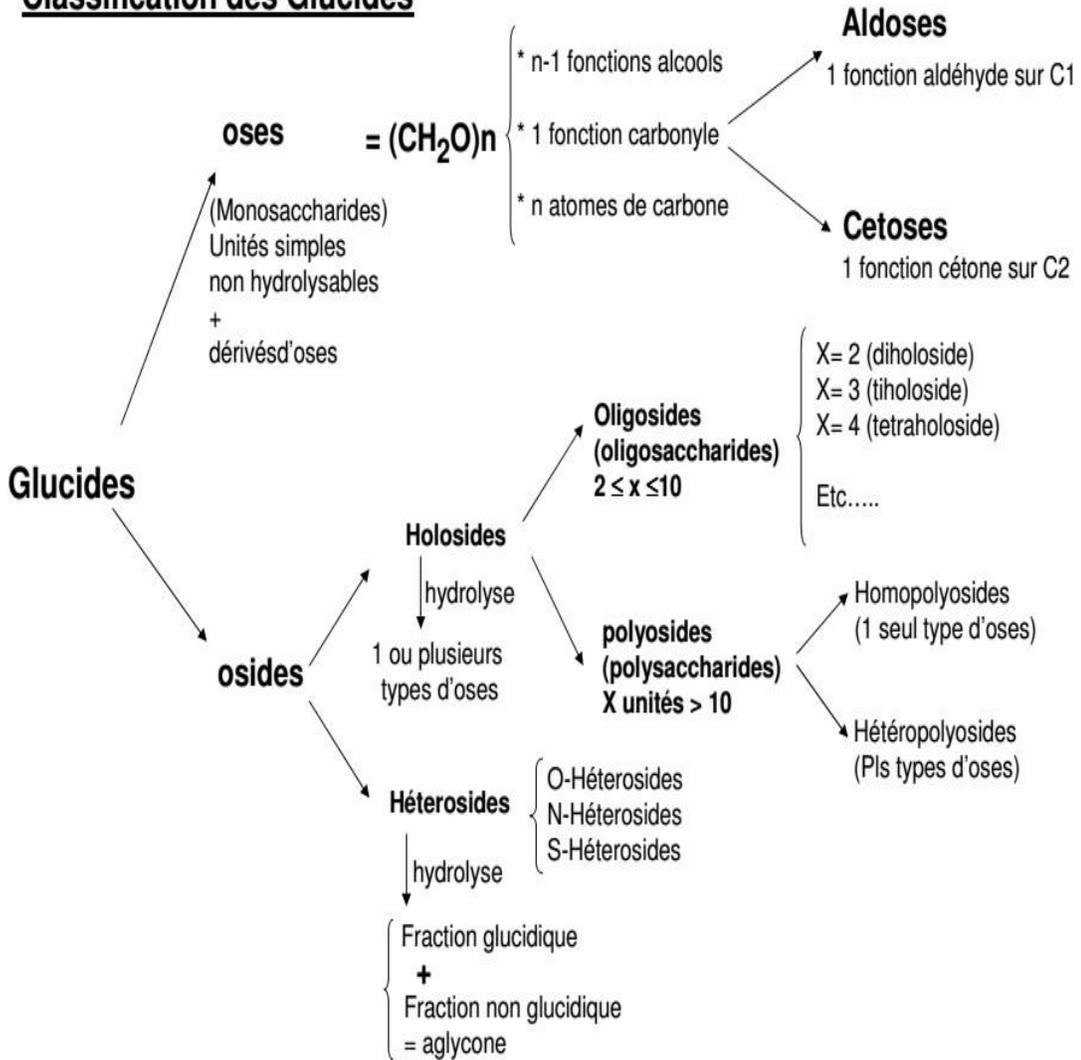
1. Les oses: sont les unités de base des glucides
2. Les osides: Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses identiques différents.

On distingue 2 grands groupes d'osides : Holosides et Hétérosides.

- ✓ Holosides
 - Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques.
 - Oligosides : jusqu'à quelques dizaines d'oses.
 - Polyosides : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon).

- ✓ Hétérosides
- Ils donnent par hydrolyse: oses + aglycone (partie non sucrée).
- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases.

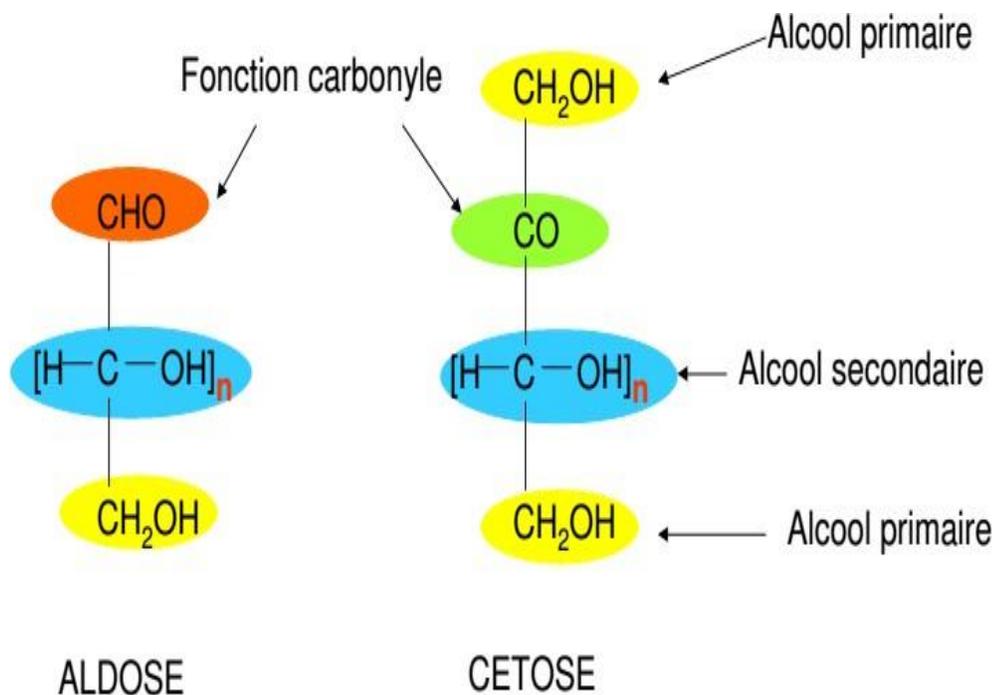
Classification des Glucides



Structure linéaire des oses

✓ Définition

Les oses, ou monosaccharides, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant 3 à 6 Carbones (quelquefois 7, voire 8 carbones).



On parle d'isomérisation de fonction

✓ Nomenclature des oses

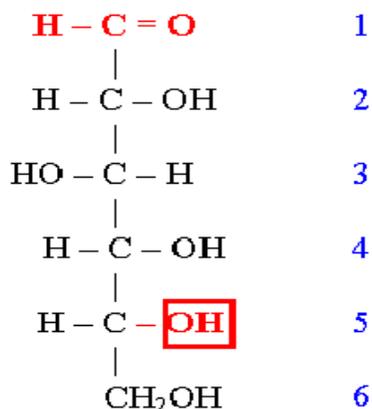
Les oses peuvent être classés de deux manières:

1. Par le nombre de carbones de leur squelette (3 : trioses, 4 : tétroses, 5 pentoses, 6 hexoses etc...)
2. Par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde = aldoses, cétone = cétooses).

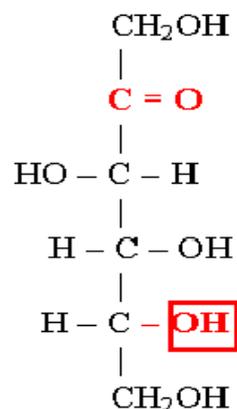
Les deux classifications peuvent être combinées:

- ✓ aldotérose (aldose à 4 carbones)
- ✓ cétopentose (cétoose à 5 carbones)

D Aldohexose



D Cétohexose

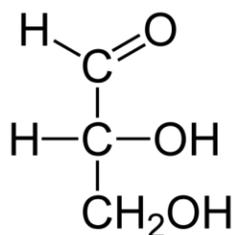


✓ Asymétrie moléculaire - pouvoir rotatoire

1. Chiralité : Notion de Carbone asymétrique

Un carbone asymétrique est porteur de 4 radicaux différents

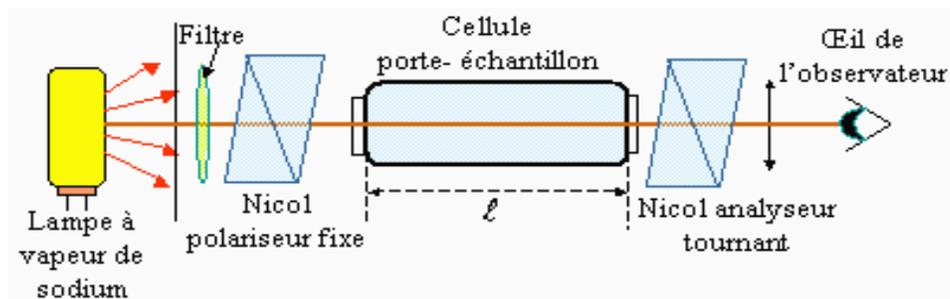
Ex: Structure du Glycéraldéhyde



- ✓ Le carbone 2 est lié à quatre substituants différents: C'est un carbone asymétrique (C*)
- ✓ La molécule est dite chirale (non superposable à sa propre image dans un miroir).
- ✓ Elle présente une activité optique: une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse.

2. Pouvoir rotatoire spécifique, La loi de Biot:

- ✓ Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire.
- ✓ Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière.



- ✓ Le pouvoir rotatoire spécifique:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{lc}$$

* α : est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée

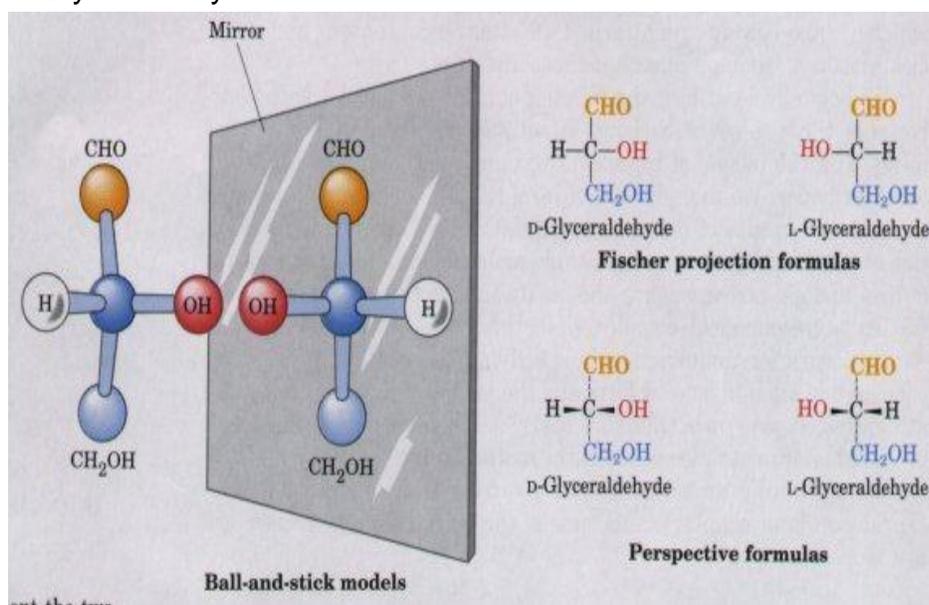
l : est la longueur de la cuve (dm)

C : la concentration de la solution (g/ml).

- ✓ Lorsque la rotation est vers la droite le composé est dit dextrogyre et son pouvoir rotatoire est positif
- ✓ Lorsque la rotation est vers la gauche le composé est dit levogyre et son pouvoir rotatoire est négatif
- ✓ NB : Le pouvoir rotatoire d'un mélange de substances est la somme des pouvoirs rotatoires de chaque substance.
- ✓ On parle alors de stéréoisomérisation (ou isomérisation optique).

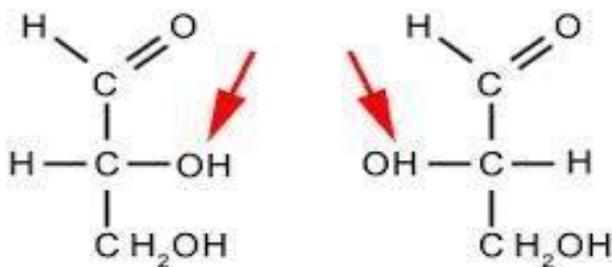
✓ Représentation des oses : Projection de FISCHER

Ex Glycéraldéhyde



Dans la représentation de Fischer.

- ✓ le C* se situe dans le plan de la feuille
 - ✓ la chaîne carbonée la plus longue est verticale et les liaisons sont orientées en dessous du plan de la feuille,
 - ✓ les autres substituants non carbonés du C* sont placés à l'horizontale et les liaisons sont orientés vers le dessus du plan de la feuille
 - ✓ Dans la molécule de glycéraldéhyde, le carbone C2 portant 4 substituants différents est asymétrique.
 - ✓ Cela implique deux configurations possibles, non superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir appelées énantiomères.
- ✓ **Appartenance à la série D ou L**



D-Glyceraldehyde

L-Glyceraldehyde

- ✓ Le glycéraldéhyde possède 1 C* (C2*) et présente 2 formes énantiomères: le D et L glycéraldéhyde.
- ✓ Quand le groupement hydroxyle porté par le C* est situé à droite de l'axe formé par la chaîne carbonée, c'est la configuration D.
- ✓ Quand le groupement hydroxyle porté par le C* est situé à gauche de l'axe formé par la chaîne carbonée, c'est la configuration L.
- ✓ Par analogie avec le D ou L glycéraldéhyde, tous les oses sont classés dans deux catégories.
- ✓ L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C_{n-1}
- ✓ Si le groupement hydroxyle porté par le C_{n-1}* est situé à droite de l'axe formé par la molécule en représentation de Fischer : l'ose appartient à la série D.
- ✓ Si le groupement hydroxyle porté par le C_{n-1}* est situé à gauche de l'axe formé par la molécule en représentation de Fischer : l'ose appartient à la série L.
- ✓ Les oses naturels appartiennent presque toujours à la série D.
- ✓ Les quelques rares cas d'oses de la série L sont rencontrés chez les bactéries.

✓ Diversité des stéréoisomères

1. Enantiomères:

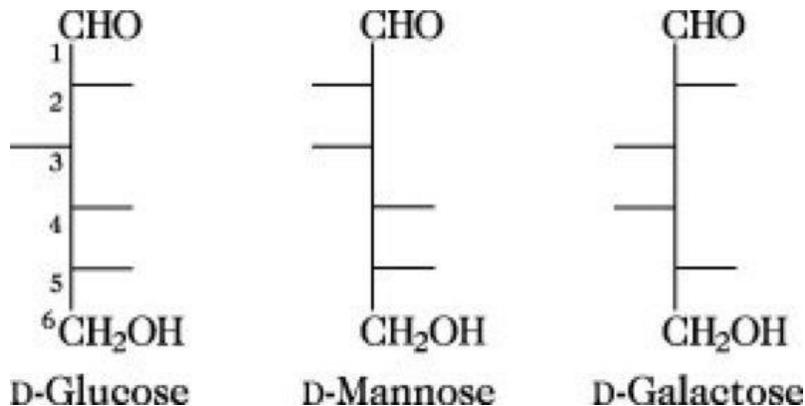
- ✓ Un énantiomère est un isomère de configuration non superposable à son homologue après symétrie dans un miroir.
- ✓ Deux énantiomères (antipodes optiques) ont les mêmes propriétés physiques et chimiques à l'exception d'une seule : leur pouvoir rotatoire sont égaux mais en sens opposés
- ✓ Un mélange équimolaire de 2 énantiomères est appelé mélange racémique. Il se caractérise par l'absence d'un pouvoir rotatoire car les effets d'un des énantiomères sur la déviation du plan de la lumière polarisée sont annulés par ceux du second.

2. Les diastéréo-isomères

- ✓ Les diastéréo-isomères représentent le cas des composés qui ont au moins 2 carbones asymétriques et qui ne sont pas énantiomères.

3. Epimères

- ✓ Deux épimères ne diffèrent entre eux que par la configuration absolue d'un seul carbone asymétrique,
- ✓ exemple le D-mannose et le D-glucose
- ✓ ou le D-glucose et le D-galactose.



3. Formation de méthyl- D- glucoside :

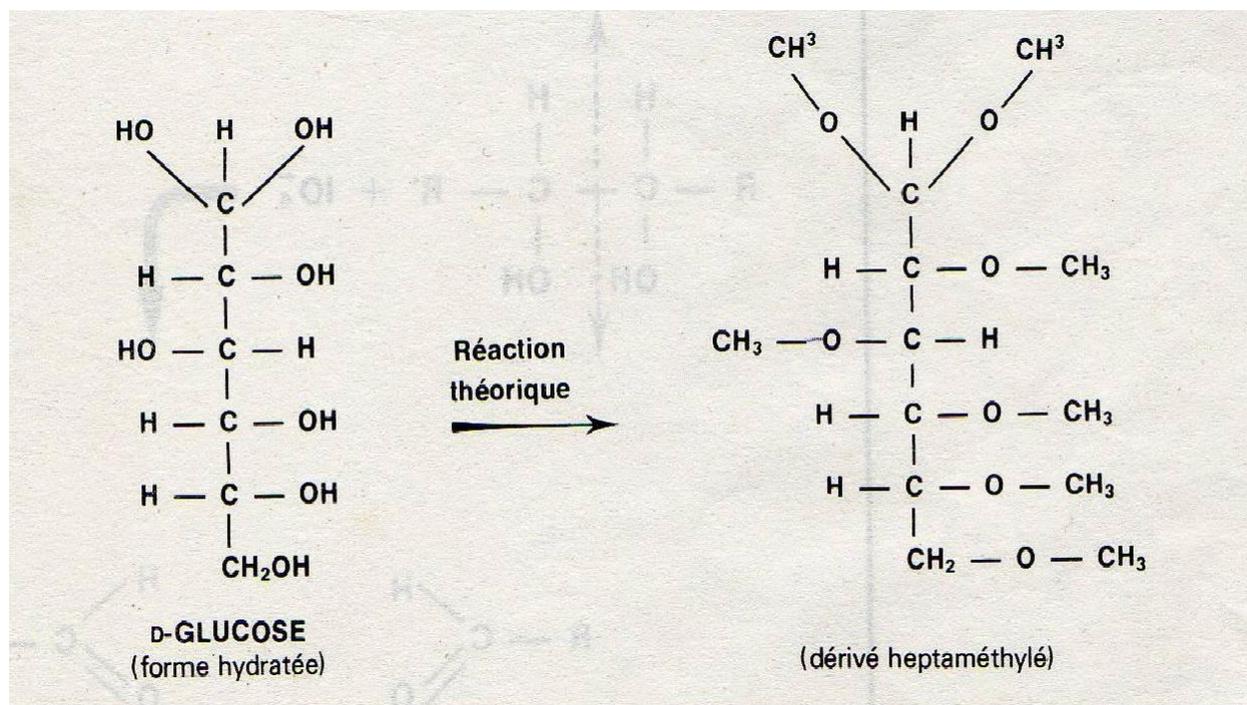
Si dans le cadre de la réaction de formation de l'hémiacétal, l'ose est le D-Glucose et l'alcool est le méthanol, on obtient deux méthyl- D- glucosides différents.

α - méthyl- D- glucoside $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +159^\circ$

β - méthyl- D- glucoside $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -34^\circ$

4. Formation de dérivé pentaméthylé :

Si on fait réagir le sulfate de méthyle sur un aldohexose (le glucose par exemple réagissant sous sa forme hydratée), la formule linéaire permet théoriquement de prévoir l'obtention d'un dérivé heptaméthylé. Or expérimentalement, on n'obtient jamais qu'un dérivé **pentaméthylé**.

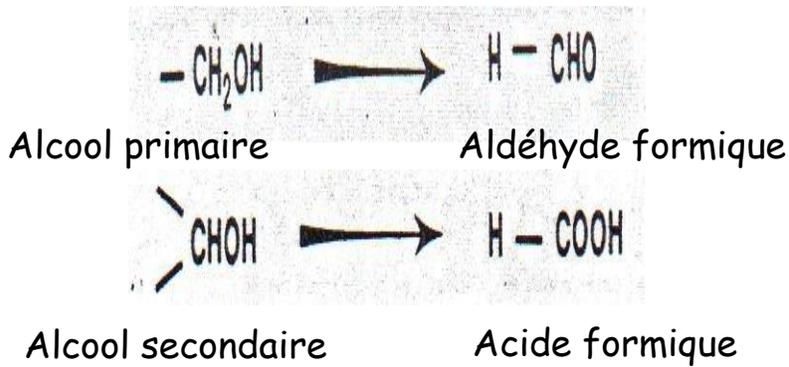
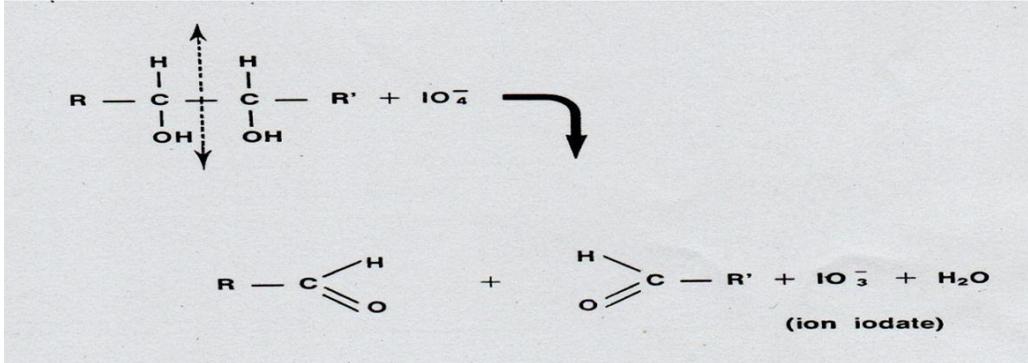


Ces objections permettent de montrer qu'en solution les oses existent non pas sous forme linéaire mais sous forme cyclique, ils n'existent qu'à 1% sous forme linéaire.

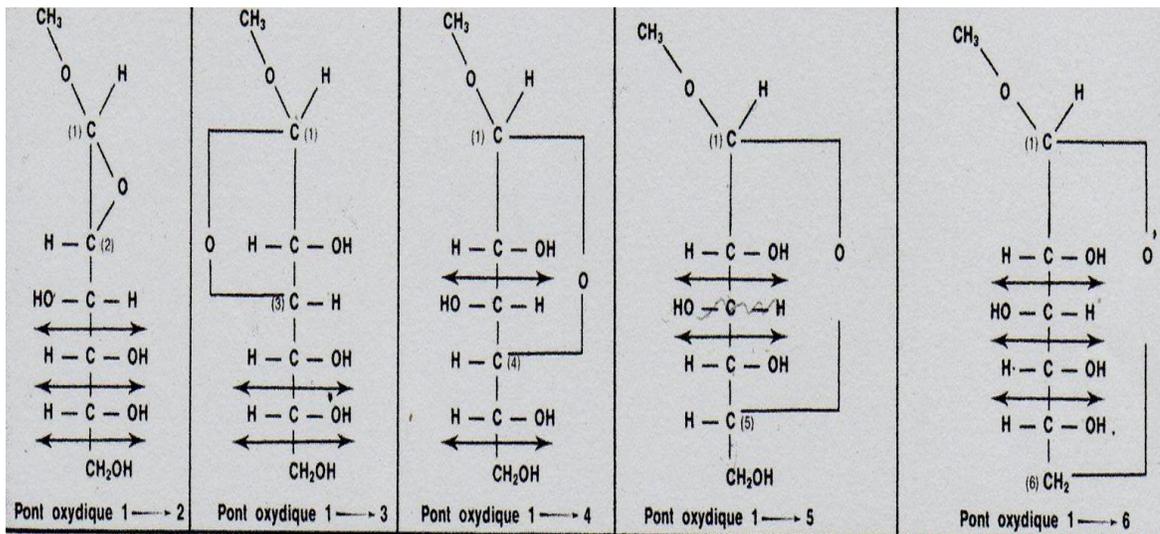
B. Détermination du pont oxydique :

1. Méthode à l'acide périodique:

Le périodate (IO_4^-) coupe la liaison covalente entre deux carbones porteurs d'une fonction glycol.



Action théorique de l'acide périodique sur le D-glucose (5 cas):



Résultats possibles de l'action de l'acide periodique sur le D-glucose:

NATURE DU PONT ...	1 → 2	1 → 3	1 → 4	1 → 5	1 → 6
IO ₄ UTILISÉ	3	2	2	2	3
H-CHO OBTENU ...	1	1	1	0	0
H-COOH OBTENU ...	2	1	0	1	2

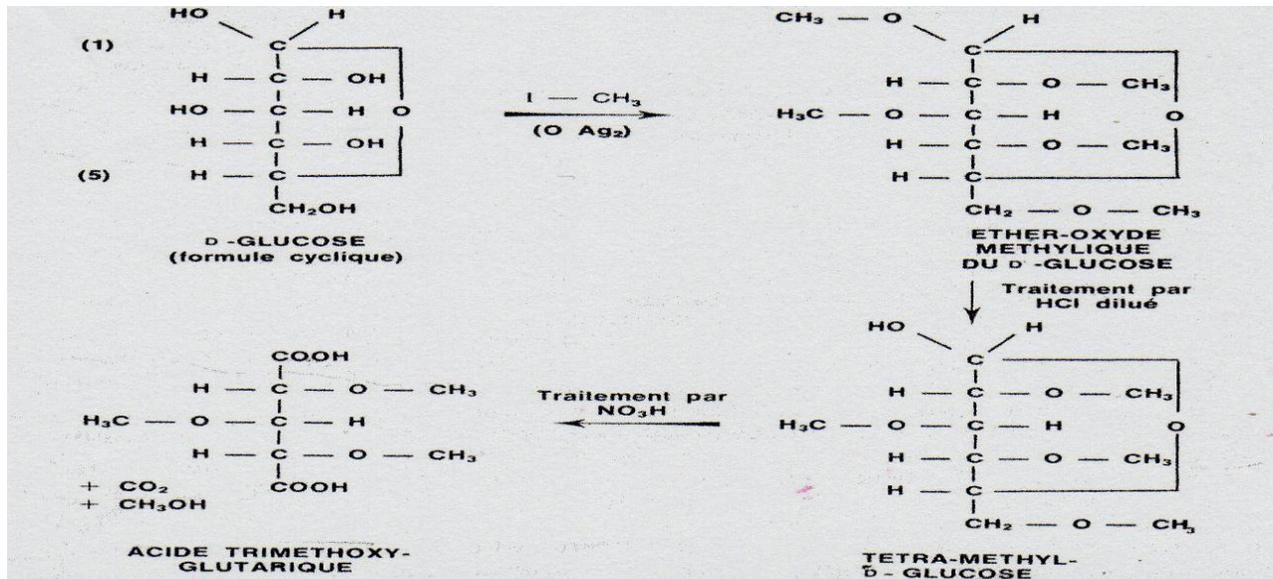
Expérimentalement, en traitant le D-Glucose dans de telles conditions, on obtient:

- ❖ Consommation de deux molécules d'acide periodique,
- ❖ Obtention d'une molécule d'acide formique,
- ❖ Pas d'aldéhyde formique formé

Le pont oxydique est donc: un pont C1→C5 dans le cas du D- Glucose dans sa forme stable D-Glucopyrannose.

2. Méthode de méthylation de Haworth

Les résultats de la méthylation, suivie de l'hydrolyse acide du D-glucose :



- L'acide triméthoxyglutarique ne peut se concevoir qu'en partant d'un pont oxydique entre le carbone 1 et le carbone 5.

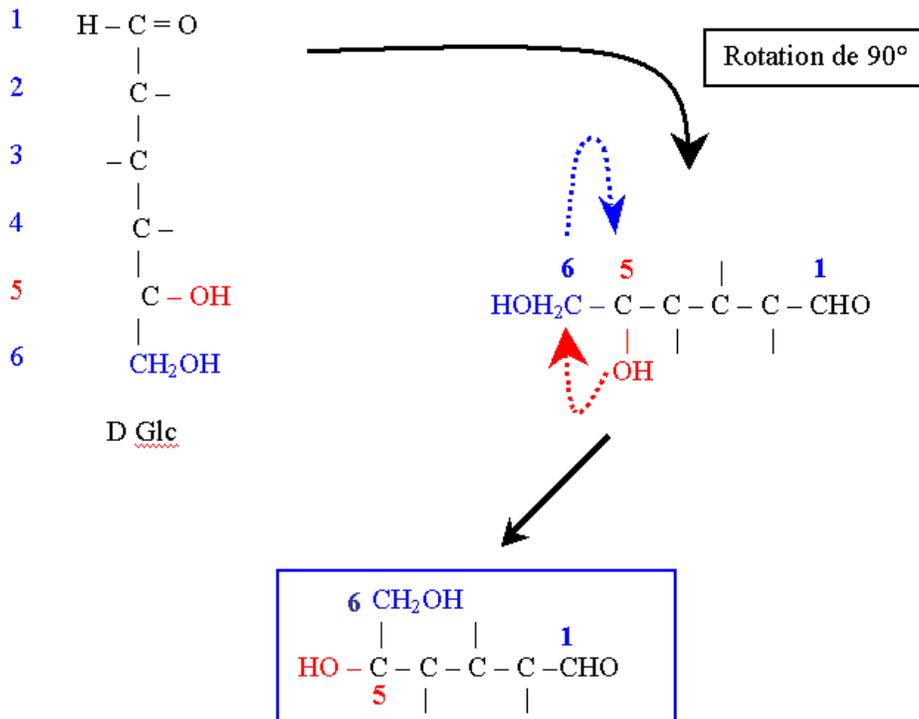
C. Conséquence de la structure cyclique des oses : Les anomères α et β :

La structure cyclique des oses a pour conséquence l'existence d'un nouveau centre d'asymétrie au niveau de l'atome de carbone C1. Il en résultera une nouvelle isomérisation, selon que l'hydroxyle en C1 sera placé au-dessus ou au-dessous du plan de l'hétérocycle oxygéné défini par la représentation de Haworth. La structure cyclique des oses a pour conséquence l'existence d'un nouveau centre d'asymétrie au niveau de l'atome de carbone C1. Il en résultera une nouvelle isomérisation, selon que l'hydroxyle en C1 sera placé au-dessus ou au-dessous du plan de l'hétérocycle oxygéné défini par la représentation de Haworth. Les anomères ont des ppts physicochimique Different (voir PPT)

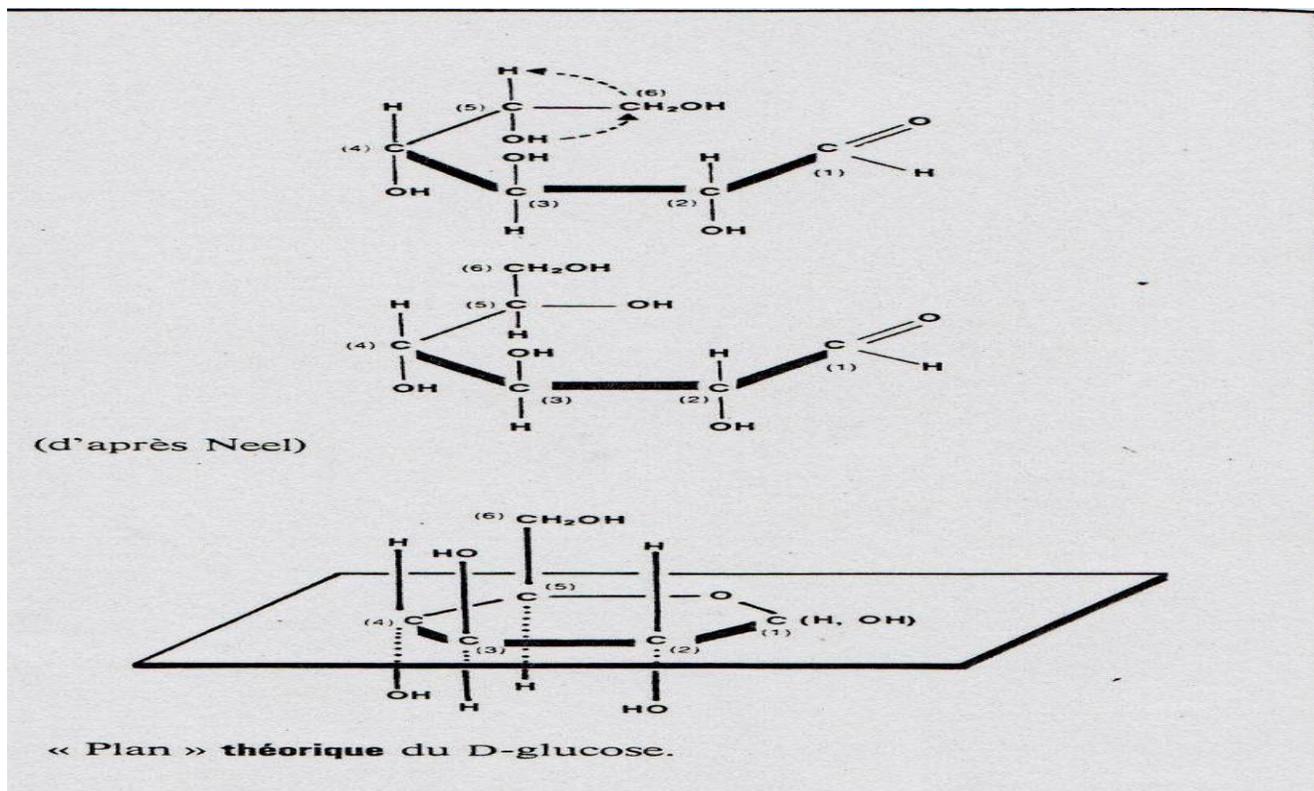
D. Structure cyclique des oses : structure de Haworth

1/mécanisme de cyclisation : voir ppt

Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un OH alcoolique = liaison hémiacétalique.



- il s'effectue une rotation de 90° autour de la liaison entre le carbone 5 et le carbone 6 de telle sorte que l'hydroxyle du carbone 5 se rapproche du groupement aldéhyde du carbone 1 (voir figure) ;



La structure est **convexe** vers l'observateur.

Par cette convexité les **C1 et C6 sont proches** dans l'espace.

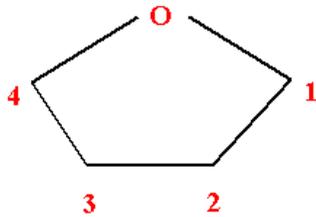
La **rotation** des valences **autour du C5** permet de mettre sur un même plan les atomes participant à la cyclisation, soit : le **C1, le C5 et l'Oxygène du C5**.

Le cycle à 6 sommets qui en résulte est appelé pyranique car il est issu du pyrane.

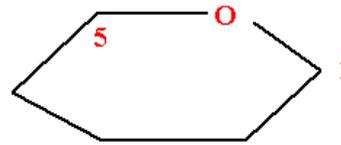
Structure cyclique des oses selon Haworth

a) deux structures cycliques sont possibles :

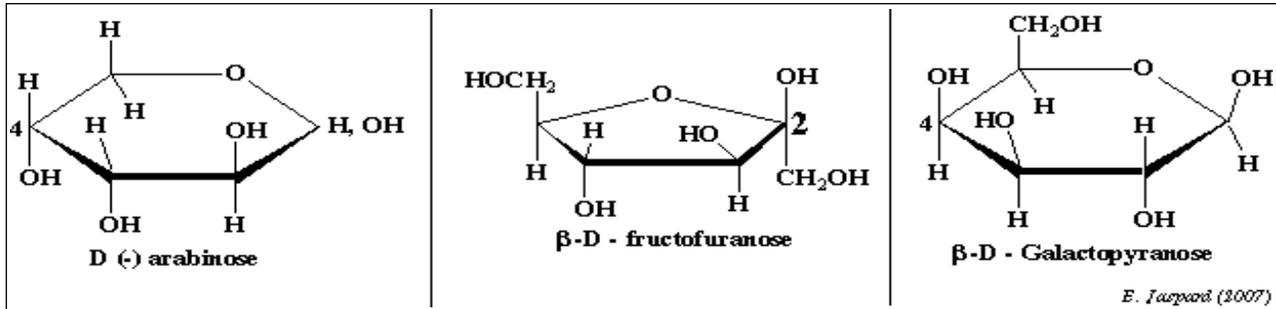
- **La forme pyranique** correspond à un hétérocycle à 6 sommets (5 C et 1 O).
- **La forme furanique** correspond à un hétérocycle à 5 sommets (4 C et 1 O).



Furane réduit



Pyrane réduit



Dans un ose libre, il existe un équilibre entre les anomères α et β mais la configuration devient fixe et définitive dans le cas des structures polyosidiques. Cette distinction entre les anomères α et β est très importante dès qu'il s'agit de métabolisme.

Les animaux supérieurs et l'homme possèdent les enzymes nécessaires à la dégradation des polyosides résultant de l'association d'anomères α : l'amidon et le glycogène sont des chaînes résultant de la condensation de molécules d' α -D-glucopyranose.

A l'opposé, la cellulose résulte de la condensation de molécules de β -D-glucopyranose et, pratiquement, seuls les enzymes bactériens la dégradent.

E. Principaux oses naturels

1. D Glucopyranose

Le Glucose naturel (D (+) Glucose) est très répandu dans la nature. C'est le principal carburant de l'organisme et le carburant universel du fœtus.

La polymérisation du Glucose conduit au Glycogène (foie, muscles). La glycémie est la concentration de Glucose à l'état libre dans le sang (0,80g/L soit 4,4 mM/L). Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.

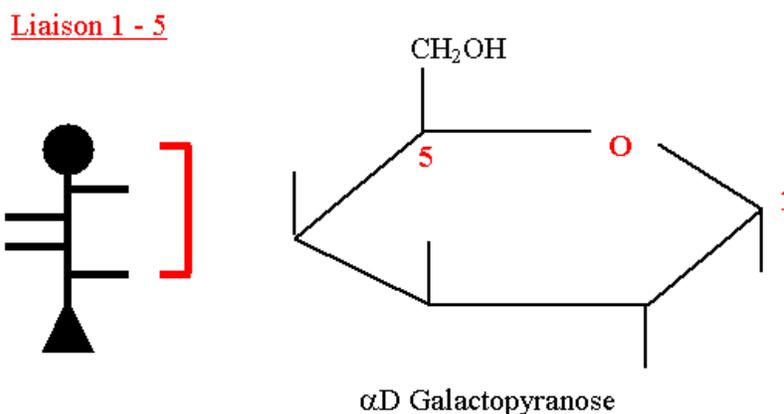
2. D-Galactopyranose

Il intervient dans la composition de :

Lactose = D Gal + D Glc

Certains glycolipides et glycoprotéines

Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.



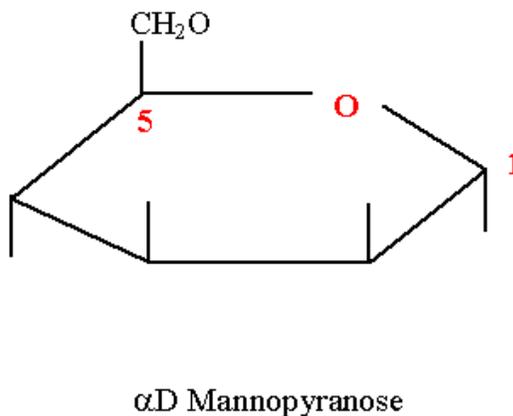
3. D-Mannopyranose

Il est présent surtout dans les végétaux.

C'est un constituant des glycoprotéines chez l'homme.

Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.

Liaison 1 - 5



4. D-Fructofuranose

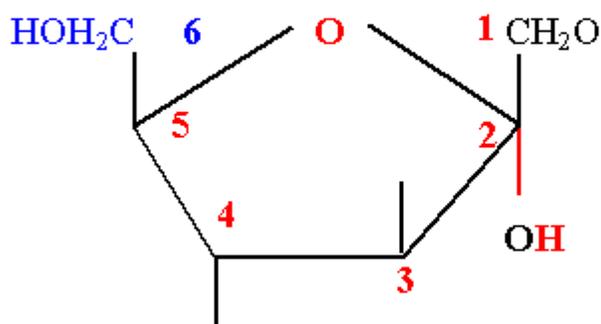
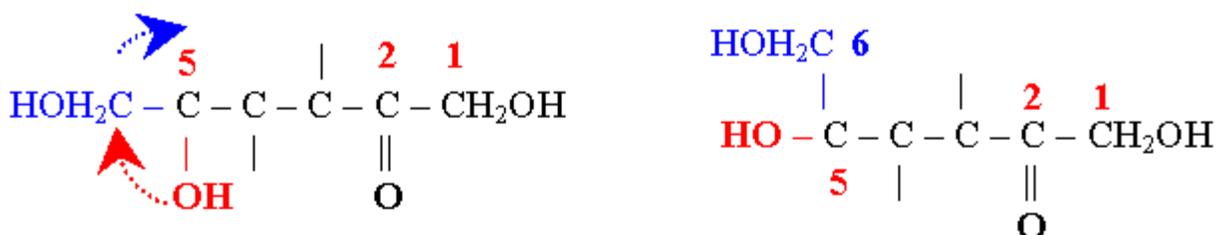
On le trouve surtout dans les fruits d'où son nom.

Son pouvoir rotatoire est lévogyre d'où son nom de Lévulose.

Il est présent dans le liquide spermatique chez l'homme où il participe au mouvement des spermatozoïdes.

Il est présent sous forme furanique dans le saccharose.

La cyclisation se fait entre le C₂ (cétone) et le C₅.



α D Fructofuranose

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

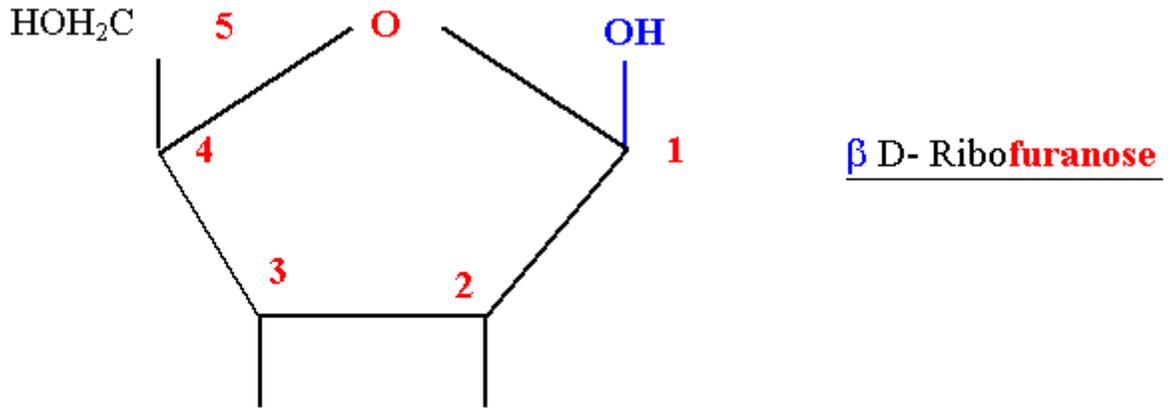
5. D Ribofuranose

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

Le β D Ribofuranose est lié aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides).

Il intervient dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP.

La forme **biologique** est la forme furanique (1 - 4)



→ Nucléosides, Nucléotides

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

Propriétés physico-chimiques des oses

I. propriétés physiques

1) Pouvoir sucrant

n'est pas une propriété spécifique des oses, certains AA (la glycine) ont un gout sucré.

2) La solubilité

Les oses sont solubles dans l'eau donc capables d'établir des liaisons hydrogènes

Ils sont par contre insolubles dans les solvants apolaires ex: l'éther mais solubles dans le méthanol.

3) Pouvoir rotatoire

Les molécules qui ont des carbones asymétriques dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée.

Tous les oses (sauf dihydroxy-acétone) ont une activité optique.

4) Spectre d'absorption

Les glucides absorbent peu dans le visible et l'ultraviolet.

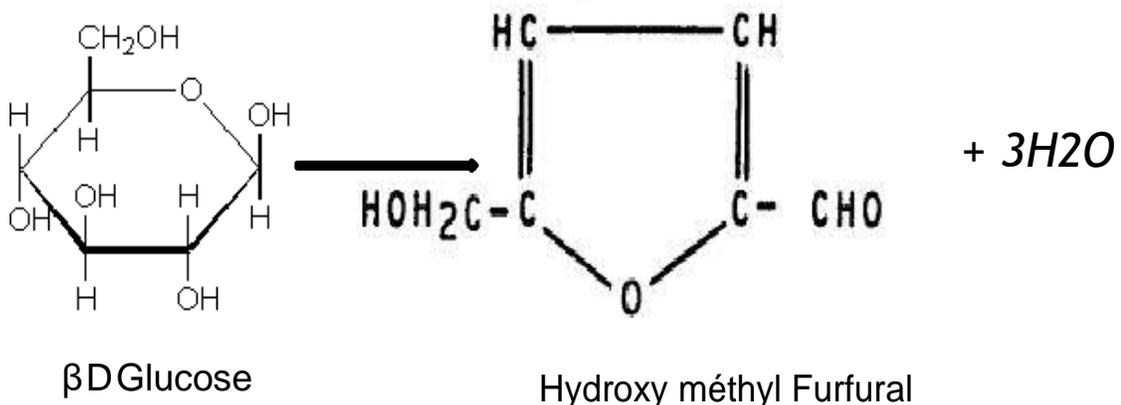
Ils possèdent par contre un spectre Infra-Rouge caractéristique.

II. propriétés chimiques

1) Stabilité des oses

a. En milieu **acide faible**, les oses sont stables.

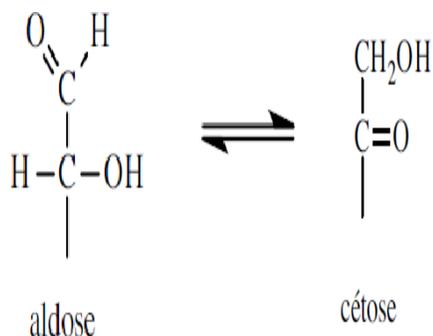
b. En milieu **acide fort** et à **chaud** : Déshydratation interne + Cyclisation.



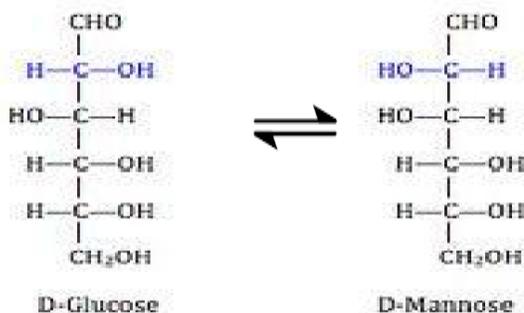
Les dérivés du **furfural** donnent avec le Phénol / Amines cycliques/Hétérocycles azotés, des produits dont la coloration est caractéristique de l'ose initial

Cette propriété est utilisée pour doser les oses

c. En milieu alcalin faible : l'ose subit une isomérisation: Interconversion ou épimérisation.



Interconversion



Epimérisation

d. en milieu alcalin concentré et à chaud: la dégradation des oses est totale.

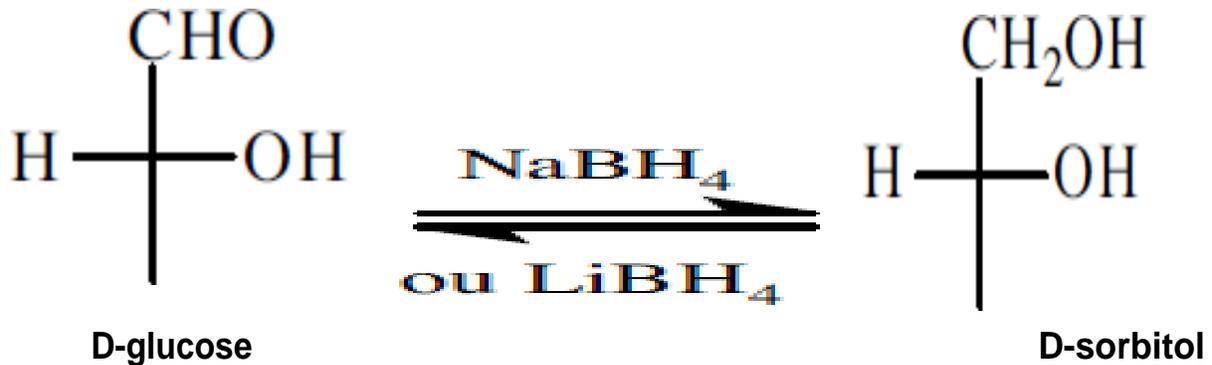
2) Propriétés dues à la fonction carbonyle

A. Réduction

La réduction des oses sur leur groupement carbonyle par voie chimique ou par voie enzymatique donne des polyalcools.

par voie Chimique: irréversible

- Hydrogénation catalytique, sur noir de platine ou nickel Raney.
- Action de l'hydrure de bore et de sodium en solution aqueuse.



par voie Enzymatique: réversible
 - par la réductase.

B. Oxydation

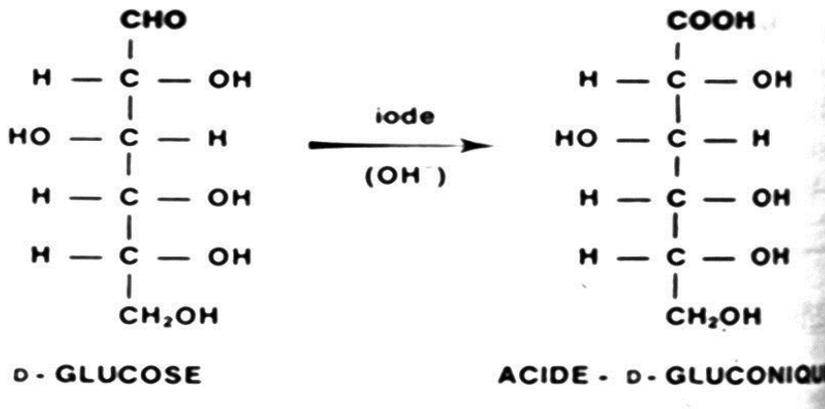
a. l'oxydation douce

l'oxydation douce d'un aldose par voie chimique ou enzymatique conduit à la transformation de l'aldéhyde à la fonction carboxylique qui donne un acide ALDONIQUE.

- ❖ Le nom des acides aldoniques est obtenu en ajoutant le suffixe ONIQUE à la racine de l'aldose
- ❖ Ex: glucose \longrightarrow Acide gluconique

Par voie chimique:

- * Avec du brome et iode en milieu alcalin ou avec l'acide nitrique très dilué.



Par voie enzymatique:

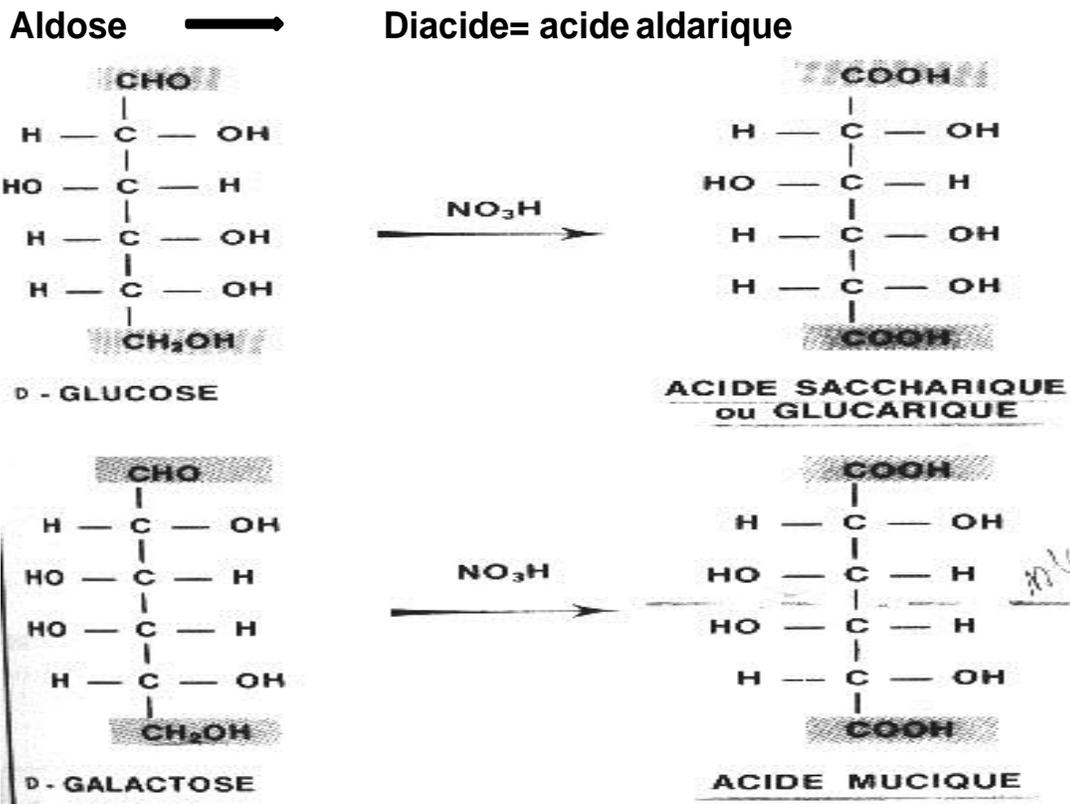
Glucose oxydase



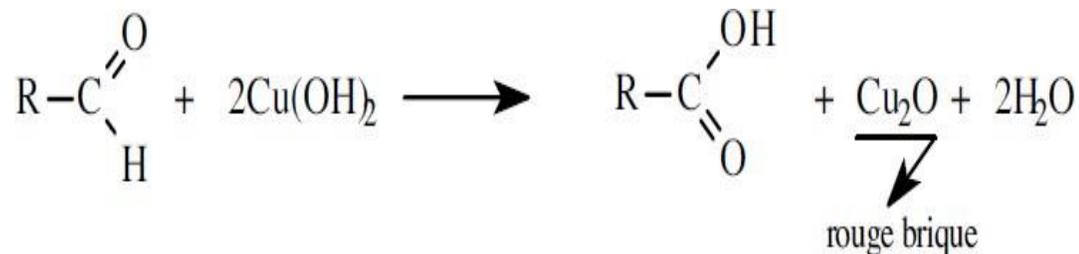
***remarque: Le groupement cétose n'est pas oxydé par l'iode en milieu basique .

b. Oxydation poussée dans de l'acide nitrique HNO₃:

- La fonction alcool primaire et la fonction aldéhyde sont oxydées en fonction acide.

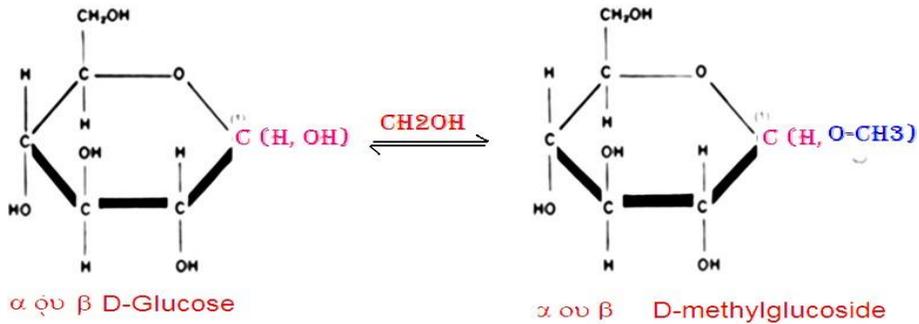


c. Oxydation par des cations métalliques dans un milieu alcalin:
Liquor de Fehling: sulfate de cuivre + tartrate double de Na et de K + potasse

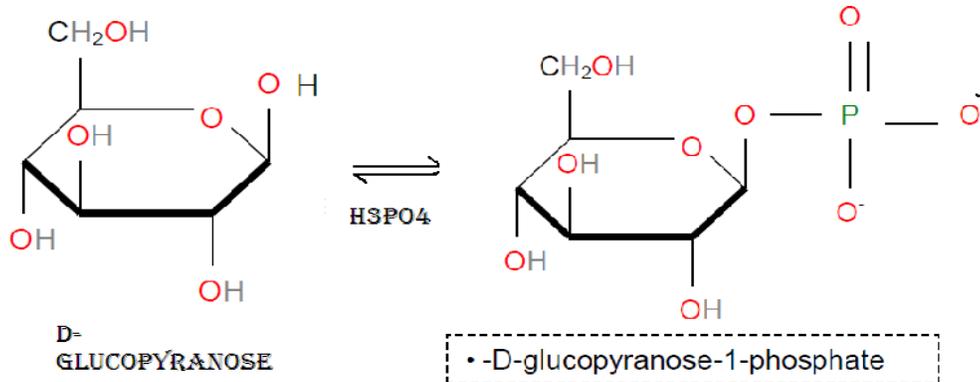


C. réactions d'addition et de substitution

a. action des alcools



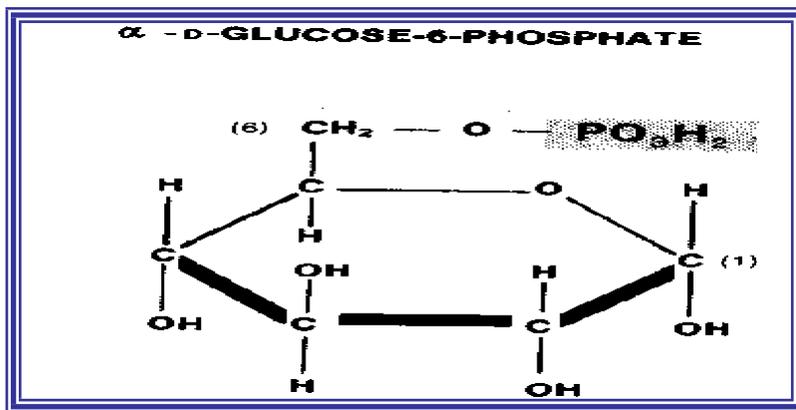
b. Avec l'acide orthophosphorique:



3) Propriétés dues à la présence de la fonction alcoolique

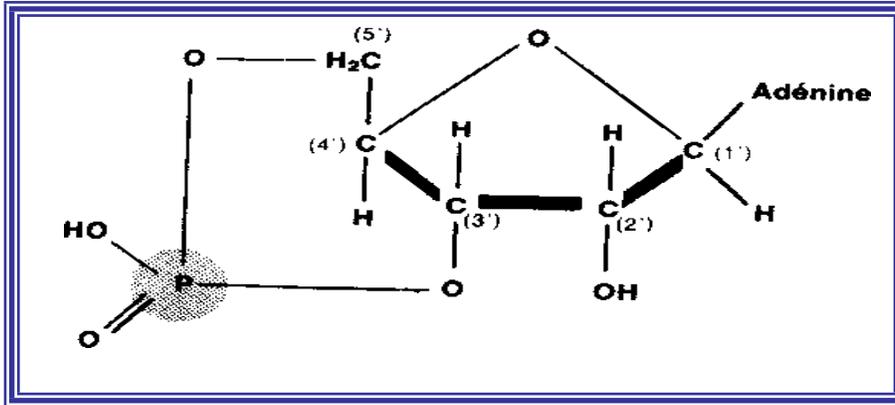
a. Estérification avec l'acide phosphorique: H_3PO_4 , donne des esters phosphoriques, très importants dans le métabolisme intermédiaire.

❖ Esters mono phosphoriques: surtout sur la fonction alcool primaire.



❖ Esters mono phosphoriques cycliques:

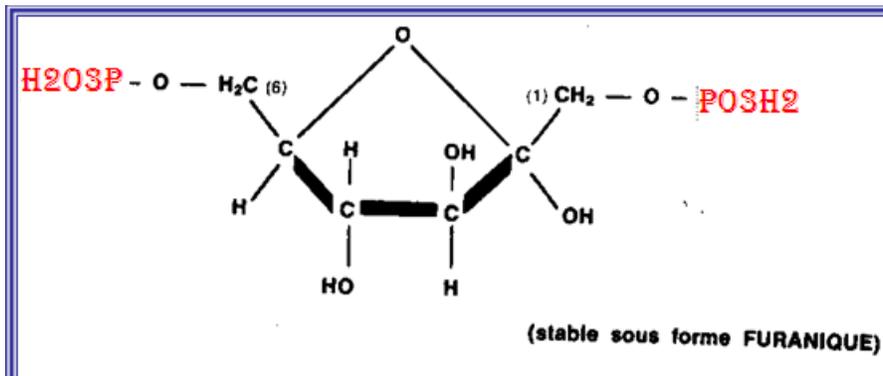
fixation d'une molécule d'acide phosphorique sur 2 fonctions alcools. (ex: AMPc)



❖ Esters di phosphoriques:

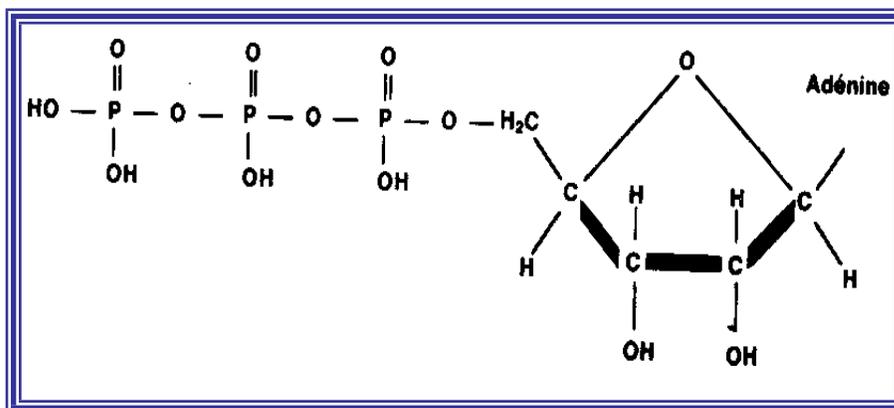
Combinaison de deux acides phosphoriques avec les deux fonctions alcool primaire de l'ose.

Ex : fructose 1-6 di phosphate .



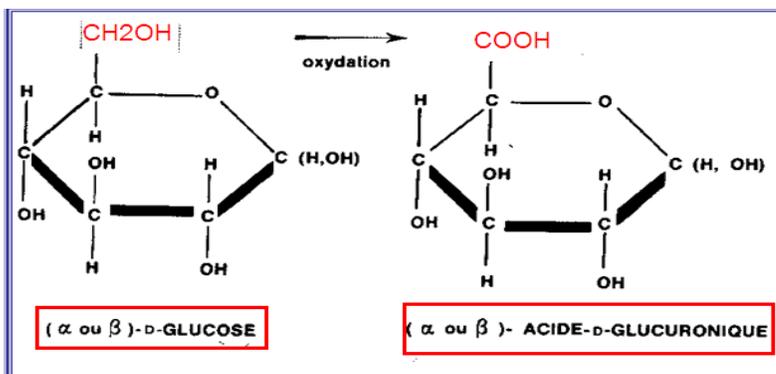
❖ Esters poly phosphoriques:

Ex : adénosine tri phosphate (ATP)



b. Oxydation de la seule fonction alcool primaire

L'acide uronique résulte de l'oxydation de la fonction alcool primaire uniquement:



Les osides

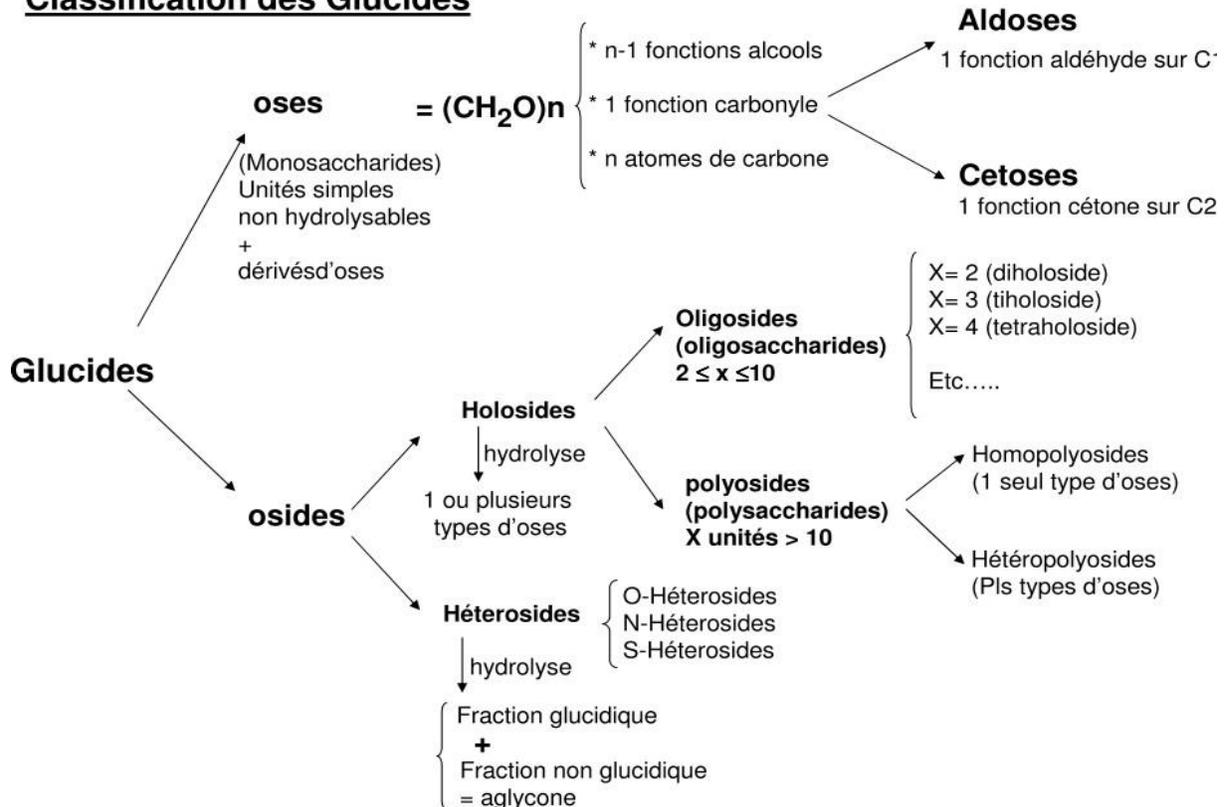
Introduction

Bien qu'il existe au niveau tissulaire des oses simples « 1 unité structurale = monosaccharide », la majorité des composés glucidiques sont **hétérogènes**, de point de vue taille et composition, on les appelle alors osides.

I. Définition et classification des osides

- * Condensation d'oses, unis par des liaisons osidiques (ou glycosidiques) → osides.
- * On les classe selon :
 - ✓ La taille de la chaîne glucidique « degré de polymérisation »
 - ✓ Composition : nature des unités osidiques et liaison ou pas à des fractions non glucidiques.

Classification des Glucides



II. Les Holosides

Liaison de n molécules d'oses par des liaisons osidiques, la taille varie selon le nombre d'oses constitutifs :

Oligosides : $n = 2 \dots$ jusqu'à quelques dizaines d'oses.

Polyosides / polyholosides/ polysaccharides : jusqu'à 3000 oses

- ✓ Polyholosides Homogènes ou **Homopolysaccharides** : polymérisation d'un seul type d'ose.
- ✓ Polyholosides hétérogènes ou **Héteropolysaccharides** : polymérisation de plusieurs variétés d'oses.

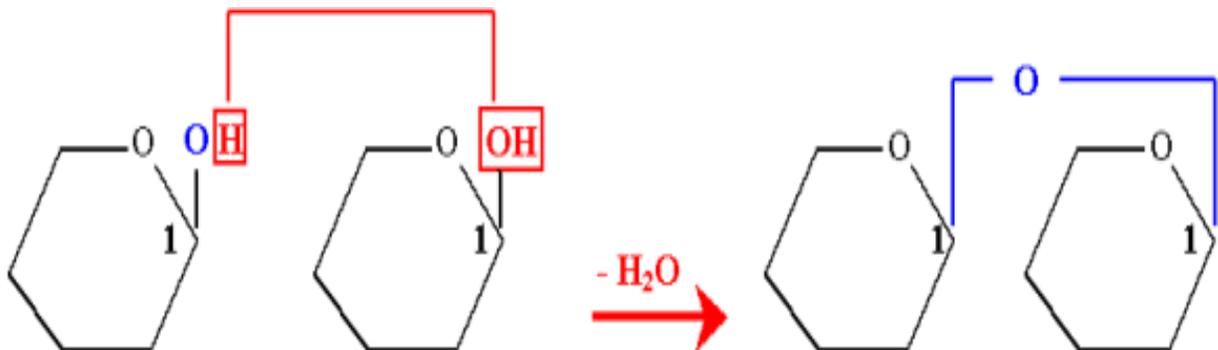
A. Les Oligosides/ Oligoholosides

1. Les Diholosides

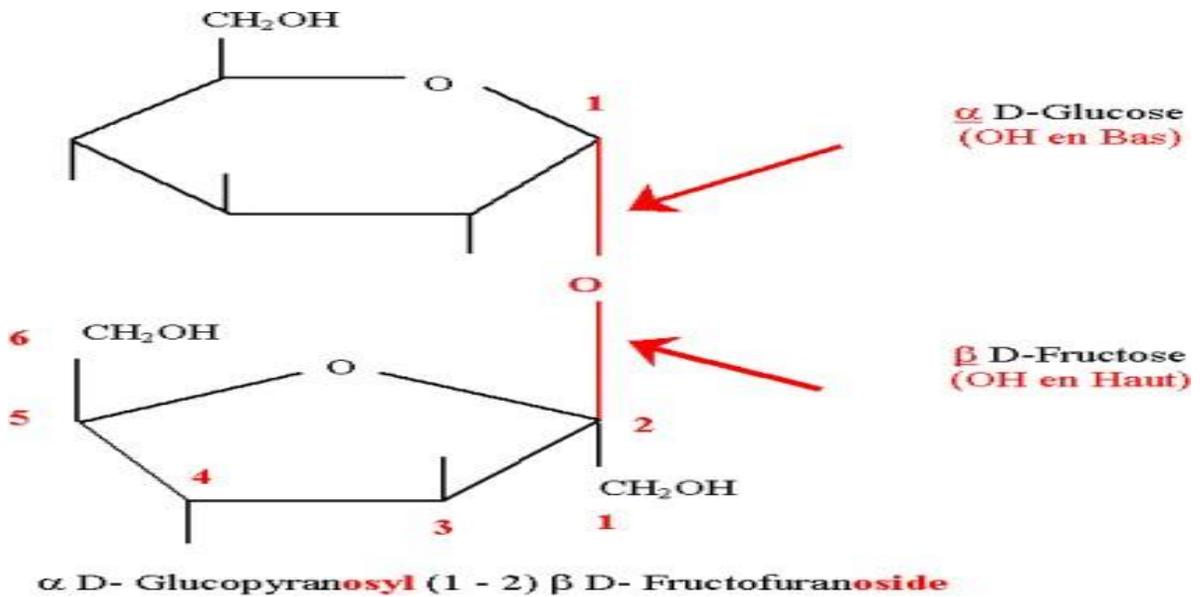
- * Trois Diholosides existent à l'état libre : le Lactose, Saccharose, Maltose.
- * Selon le mode de liaison des deux oses, le diholoside est soit réducteur ou non réducteur :

a. Diholoside non réducteur : liaison osido-oside

- * Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside \rightarrow absence du phénomène de **mutarotation**.



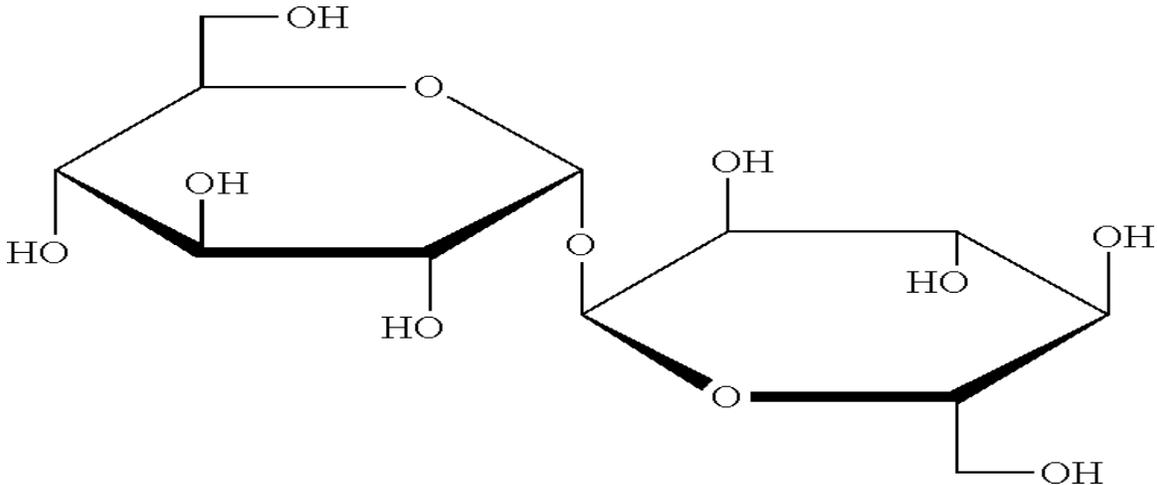
- * **Le saccharose** « Sucrose » : sucre de table, de betterave, canne à sucre
- * Diholoside non réducteur, très répandu chez les végétaux (c'est le glucide circulant), grand pouvoir sucrant, son hydrolyse libère glucose+ fructose
- * Hydrolyse chimique : Acide « HCL 6N » à chaud
- * Hydrolyse enzymatique : 2types d'enzymes :
 - **α-D-glucosidase** (Saccharase intestinale, peut hydrolyser le maltose)
 - **β-D-fructosidase** (Invertase, extraite de la levure de bière).



Remarque : nomenclature des osides

- * **ose** : la fonction hémiacétalique de l'ose est libre.
- * **osyl** : la fonction hémiacétalique du premier ose est engagé dans la liaison osidique.
- * **oside** : la fonction hémiacétalique du dernier ose est engagé dans la liaison osidique.

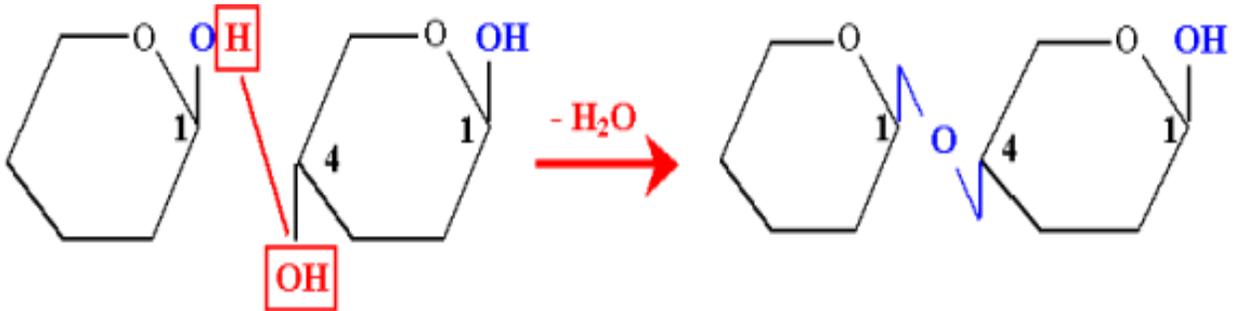
- * **Le Tréhalose:** Retrouvé chez les champignons, bactéries, hémolymphe des insectes, de nombreux organismes l'accumulent en réponse au choc thermique « froid » ou à la dessiccation.



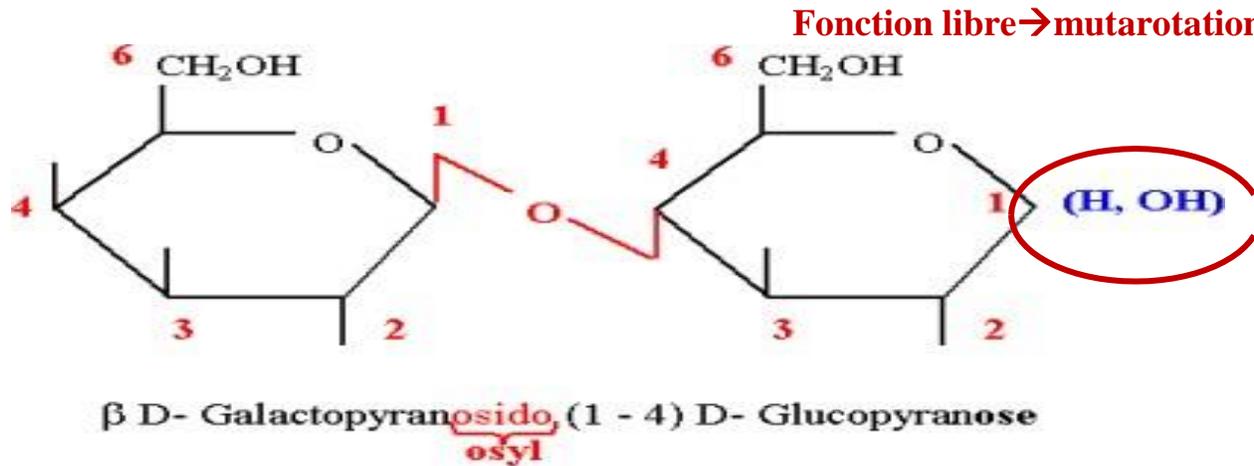
α D-glucopyranosyl (1→1) α D-glucopyranoside.

b. Diholoside réducteur : liaison osido-ose

- * Un des deux sucre à conservé sa fonction réductrice libre (hémiacétalique ou anomérique) → Conservation du phénomène de mutarotation.

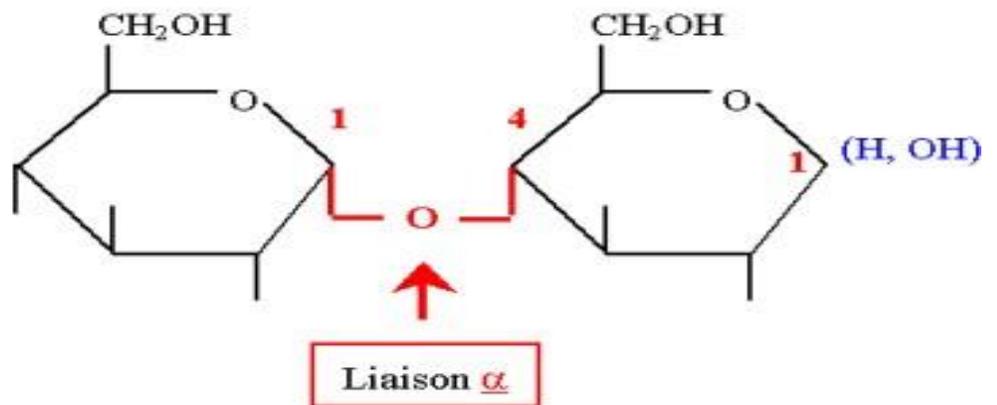


- * **Le Lactose:** Sucre réducteur présent dans le lait de tous les mammifères, constitué d'une molécule de D-Galactose et d'une molécule de D-Glucose liés par une liaison **β (1→4)**.

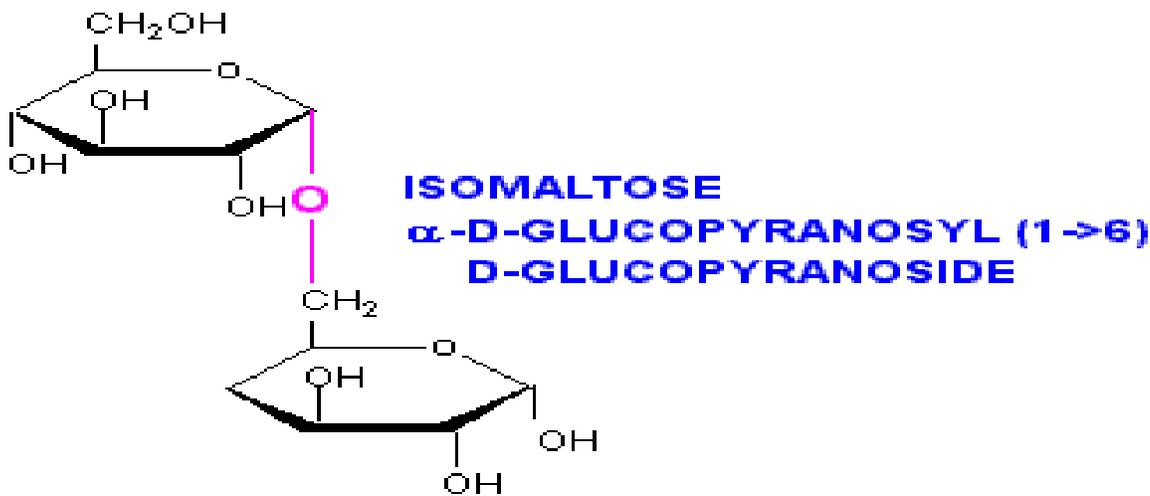


- * Une enzyme spécifique : **la B-D Galactosidase « lactase »** intestinale, ancré dans la membrane des entérocytes, catalyse l'hydrolyse du lactose.
- * **Le maltose**: Produit d'hydrolyse, obtenue lors de la digestion des polyholosides (Glycogène et amidon) par l'amylase.
- * Disaccharide réducteur, formé de l'union de 2 molécule de glucose par une liaison de type $\alpha(1 \rightarrow 4)$
- * L'action d'une enzyme spécifique : **la Maltase « α -glucosidase »** libère les deux molécules du glucose.

Maltose = . α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



- * **Isomaltose**: Issue de la dégradation du glycogène et amidon, formé de 2 molécules de D-glucose reliées par une liaison $\alpha(1 \rightarrow 6)$.



2. Les Disaccharidases

- * Enzymes qui catalysent l'hydrolyse des diholosides, ils n'ont aucune action sur les polyholosides, elles présentent :

1. Une spécificité primaire :

- * spécificité de substrat ; vis-à-vis de l'ose qui a engagé sa fonction hémiacétalique dans la liaison osidique
- * stéréospécificité ; concernant la position α ou β .

2. Spécificité secondaire : concernant la nature du 2^{ème} ose ou de la position du 2^{ème} groupement hydroxyle engagé dans la liaison osidique.

- * Les plus importantes sont :

- ✓ Lactase : β galactosidase spécifique de la liaison (β 1-4) du lactose
- ✓ Maltase = Saccharase : α -glucosidase spécifique de la liaison (α 1-4) ou (α 1- β 2) du maltose et saccharose.
- ✓ Isomaltase : α glucosidase spécifique de la liaison (α 1-6) de l'isomaltose
- ✓ Invertase : β -fructosidase spécifique de la liaison (β 2- α 2) du saccharose
- ✓ Cellobiase : β -glucosidase spécifique de la liaison (β 1-4) de la cellobiose.

B. Les polyosides

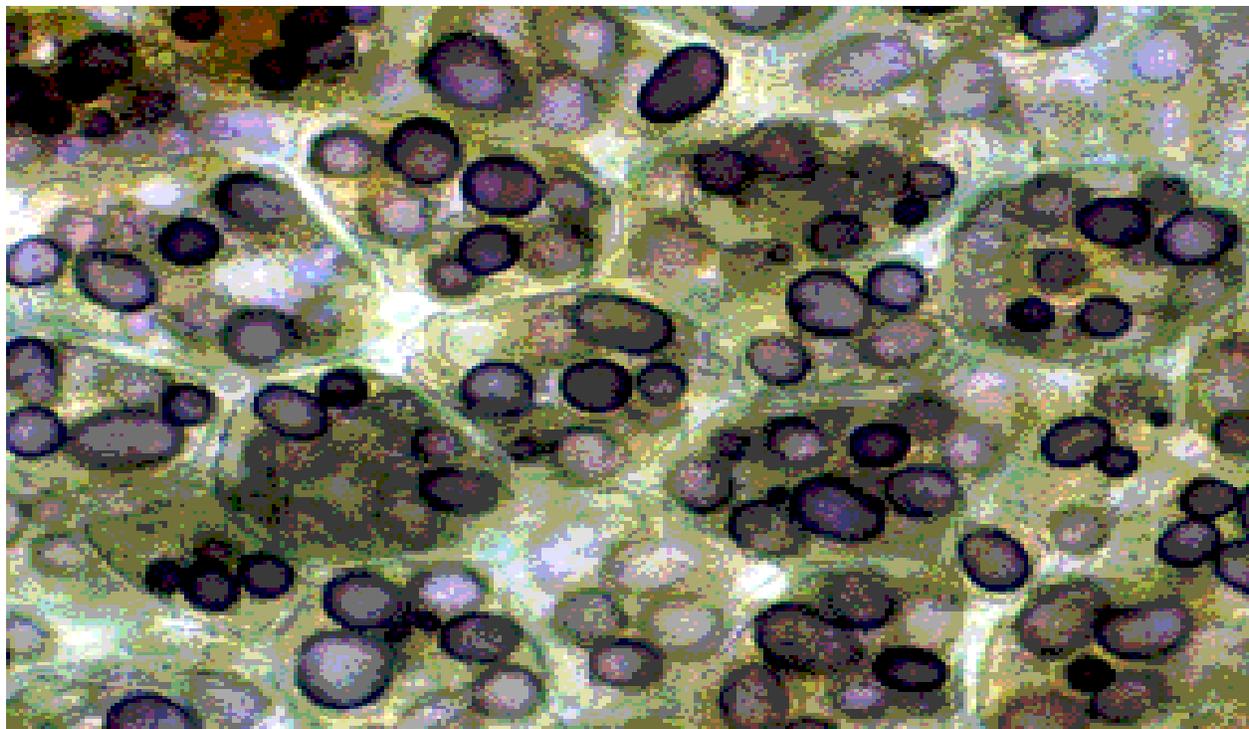
- * Les polyosides sont des composés de plus de 10 oses, pouvant atteindre des milliers
- * on les classe en 2 groupes:
 - ✓ Polyosides homogènes
 - ✓ Polyosides hétérogènes

1. Les polyosides homogènes:

- * Sont formés par la condensation répétitive d'oses par des liaisons glycosidiques.
- * Ils sont subdivisés en 2 catégories par rapport à leur fonction :
 - ✓ Les polyosides de réserves
 - ✓ Les polyosides de structures

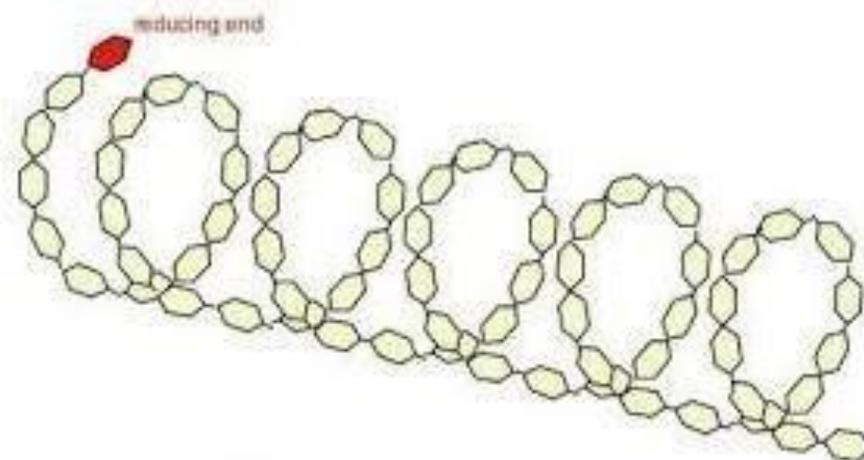
a. Les polyosides de réserves:

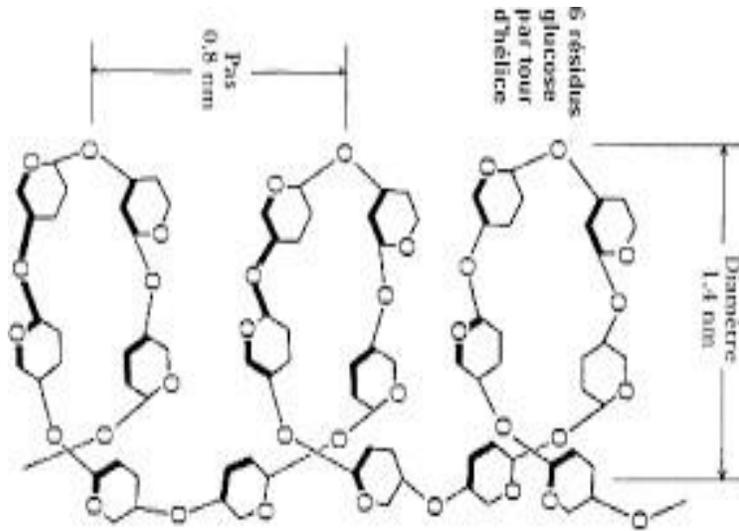
- * Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène), et d'un fructosane (inuline)
- * **L'amidon:**
- * Forme de réserve glucidique chez les végétaux, retrouvé sous forme de grains d'amidon essentiellement dans les céréales (blé, maïs, riz), et les tubercules (pomme de terre)
- * L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude il forme une pâte (empois d'amidon) qui prend une coloration bleue avec l'iode
- * L'amidon est formé de 2 constituants:
 - ✓ L'amylose dans 5 à 30 %
 - ✓ L'amylopectine dans 70 à 95%



Grains d'amidon dans les cellules de pomme de terre colorés en bleu avec l'iode

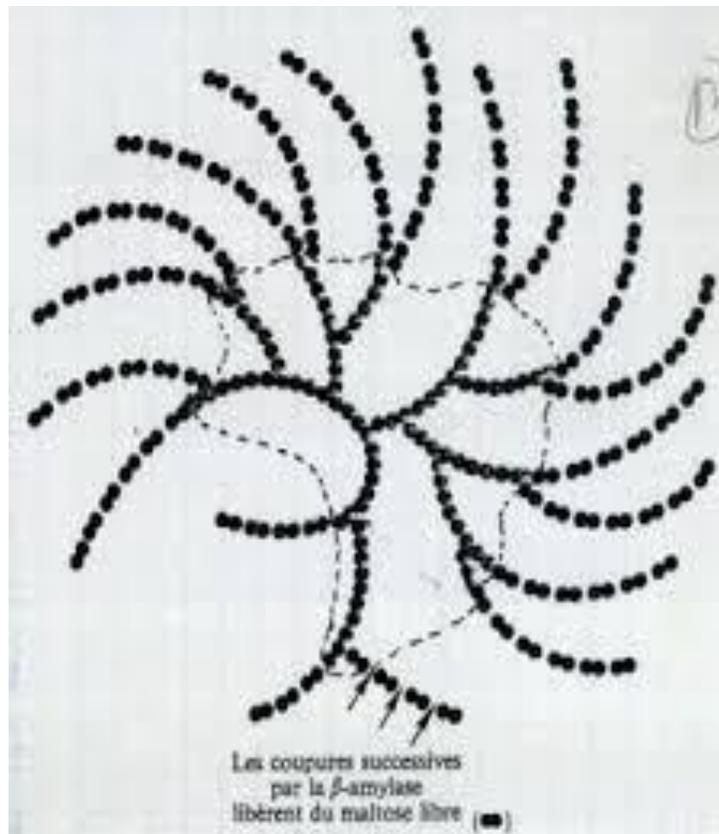
- * **L'amylose:**
- * Polyoside à chaîne linéaire, formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons glucosidiques α (1 \rightarrow 4)
- * Masse moléculaire de 150 000 à 600 000
- * Forme hélicoïdale maintenue par des liaisons hydrogènes
- * L'hélice est formée de 6 à 7 résidus glucosyl par tour de spire.



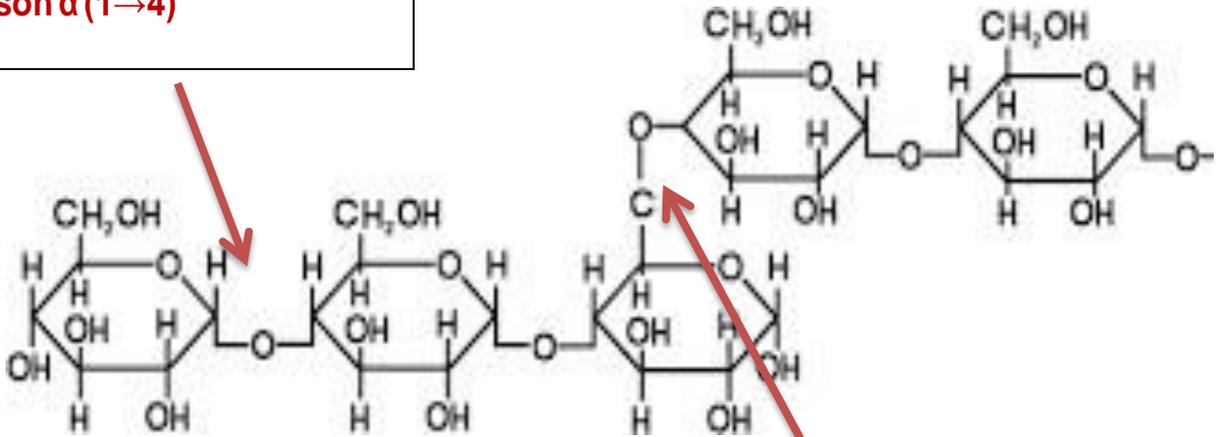


L'amylopectine:

- * Présente une chaîne principale formée par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$, et des branchements formés par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 6)$
- * se répètent tous les 20 à 30 résidus
- * donne une structure arborescente



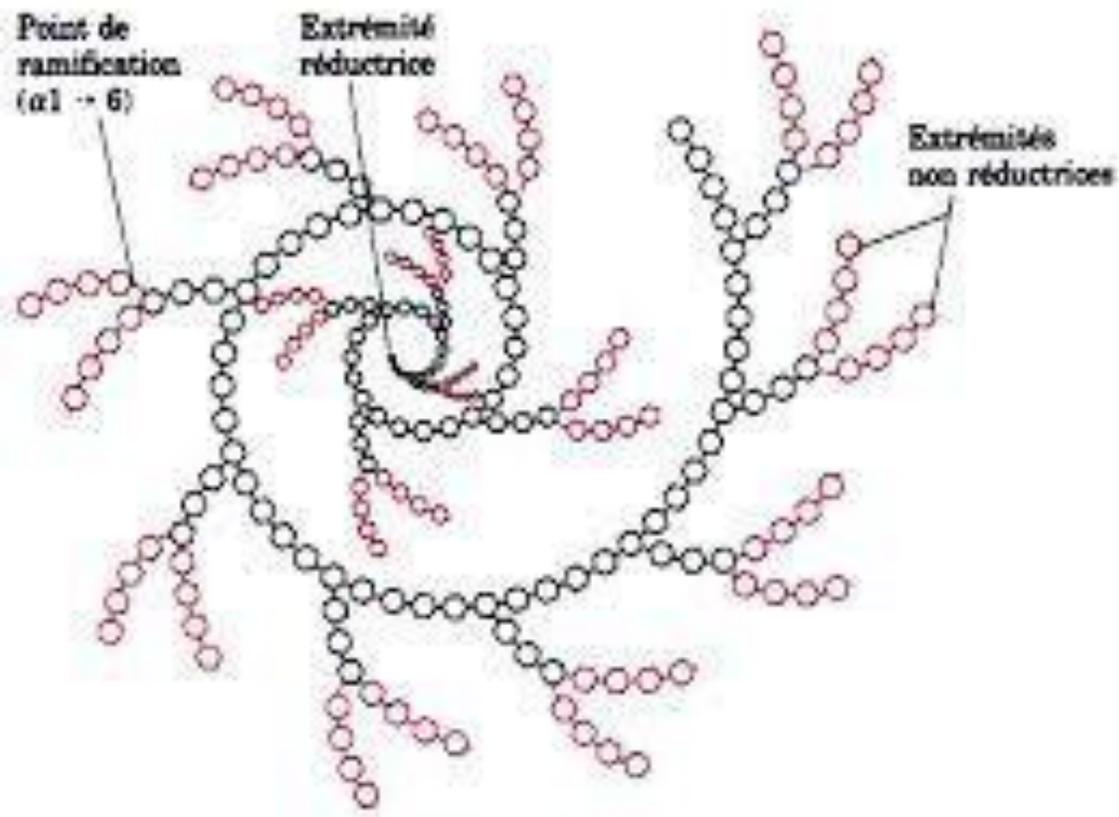
Liaison α (1 \rightarrow 4)



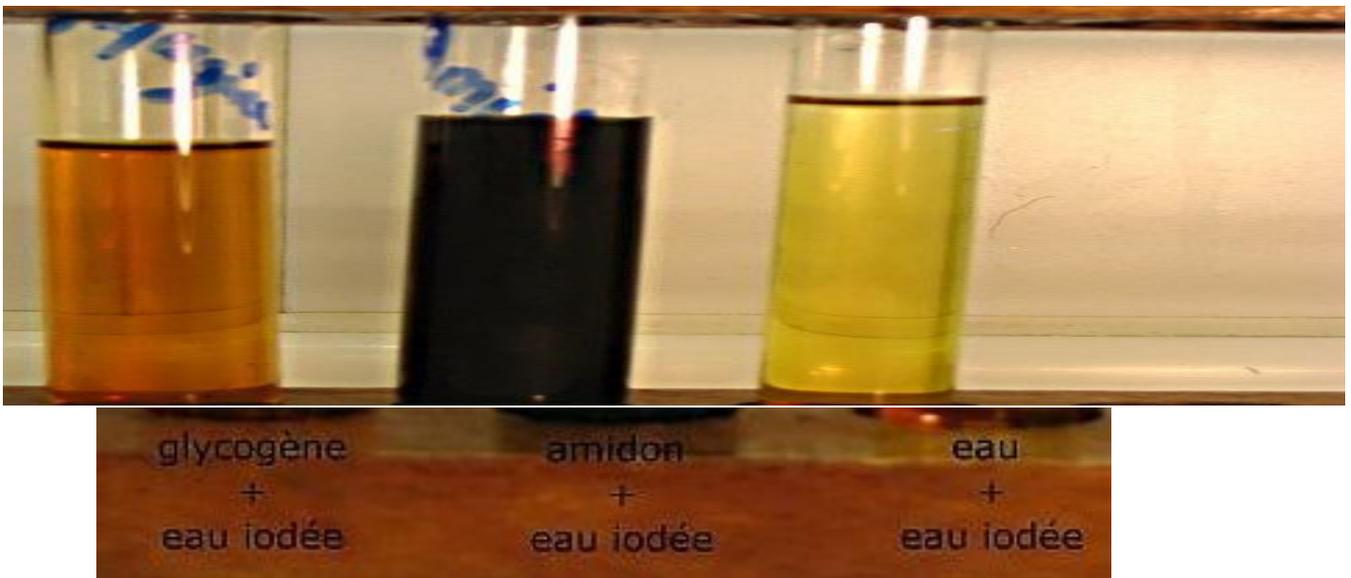
Liaison (branchement) α (1 \rightarrow 6)

Le glycogène:

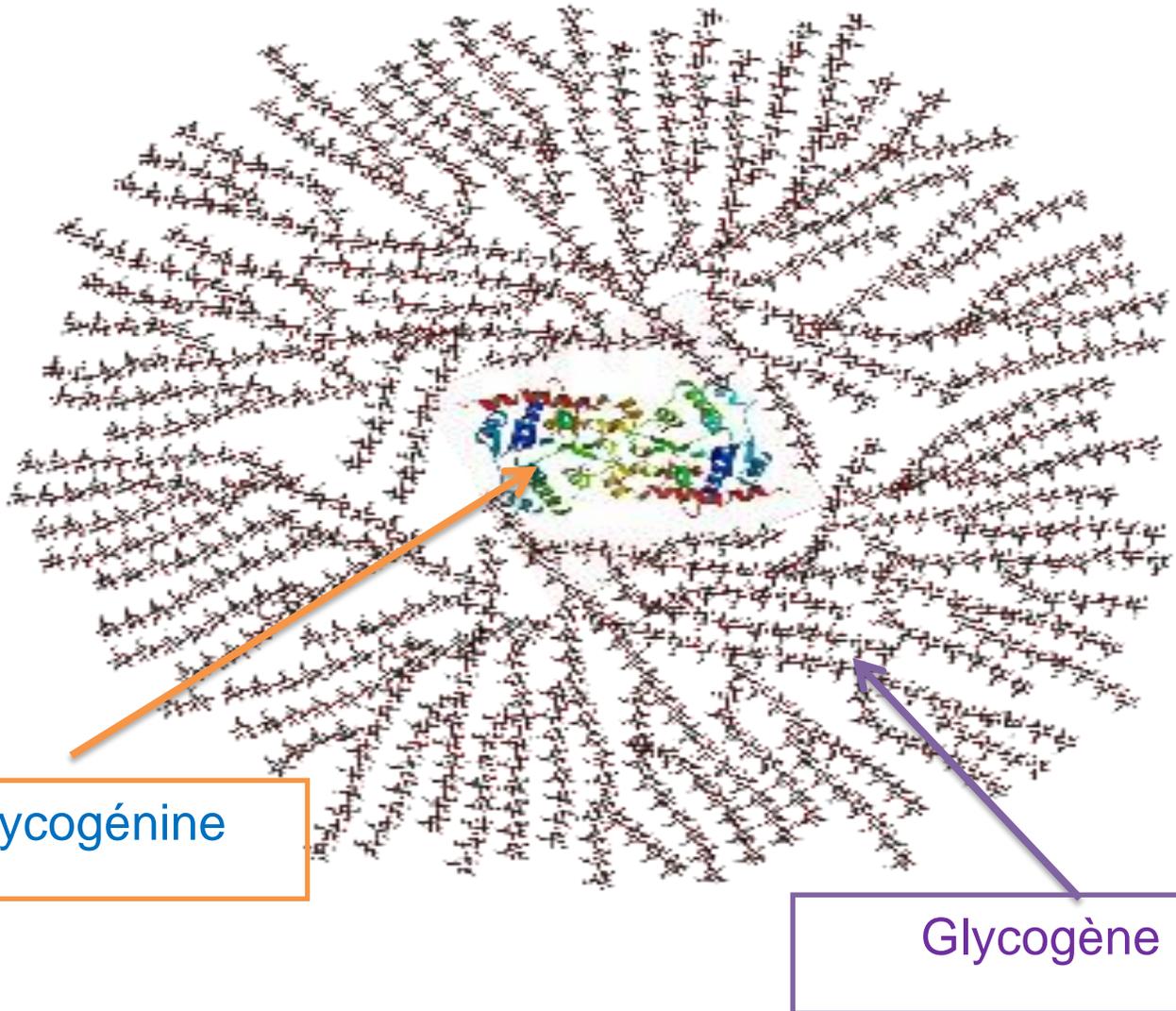
- * Découvert en 1856 par Claude Bernard (précurseur de la médecine et de la biologie moderne),
- * c'est la forme de réserve du glucose chez les animaux (hépatocytes, au niveau des muscles), mais aussi dans les bactéries, les algues, les levures et les animaux inférieurs (huitres, moules...)
- * Structure arborescente comme l'amylopectine mais plus compacte avec des branchements tous les 10 à 15 résidus, et même tous les 3 à 5 résidus au centre de la molécule



- * le glycogène est formé de 30000 résidus de D-glucose, son poids moléculaire varie selon son origine, le glycogène se colore en brun acajou avec l'iode



- * Récemment on a démontré que le glycogène était conjugué à une protéine: la glycogénine par le groupement OH du résidu de tyrosine

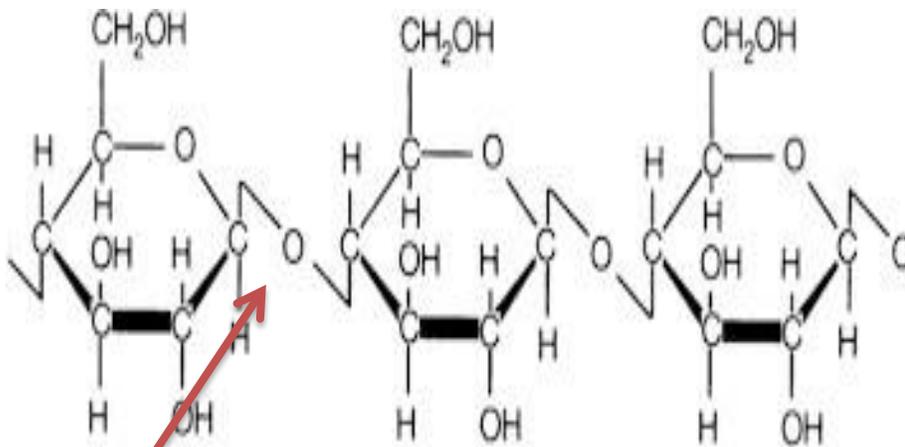


a. Les polysides de structure:

- * Sont extracellulaire,
- * forment l'armature des exosquelettes des végétaux (cellulose), d'animaux (carapace de chitine des arthropodes),
- * sont des polymères de glucose

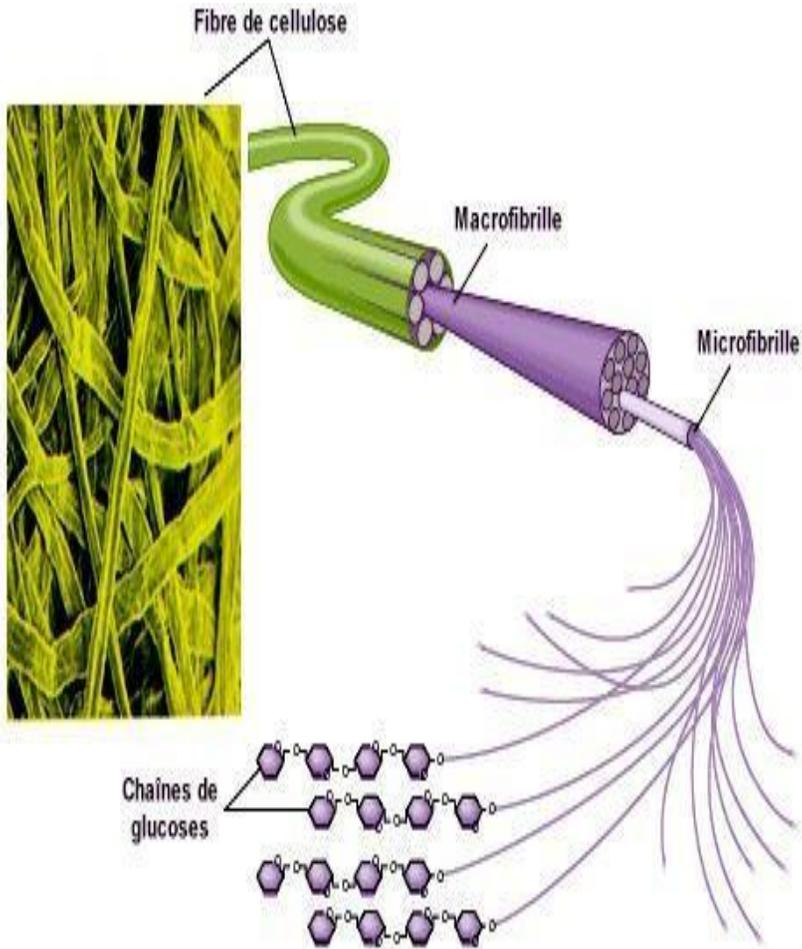
La cellulose:

- * Substance principale qui rentre dans la structure des parois cellulaires des végétaux, elle représente la moitié du carbone disponible sur terre
- * Condensation de + de 10000 unités de D-glucose dans une structure linéaire par des liaisons β (1 \rightarrow 4),
- * non hydrolysable par les enzymes du tube digestif de l'homme, alors qu'elle est hydrolysée par les cellulases (les bactéries du tube digestif des ruminants, et surtout de l'escargot)
- * l'unité disaccharidique élémentaire est la cellulose



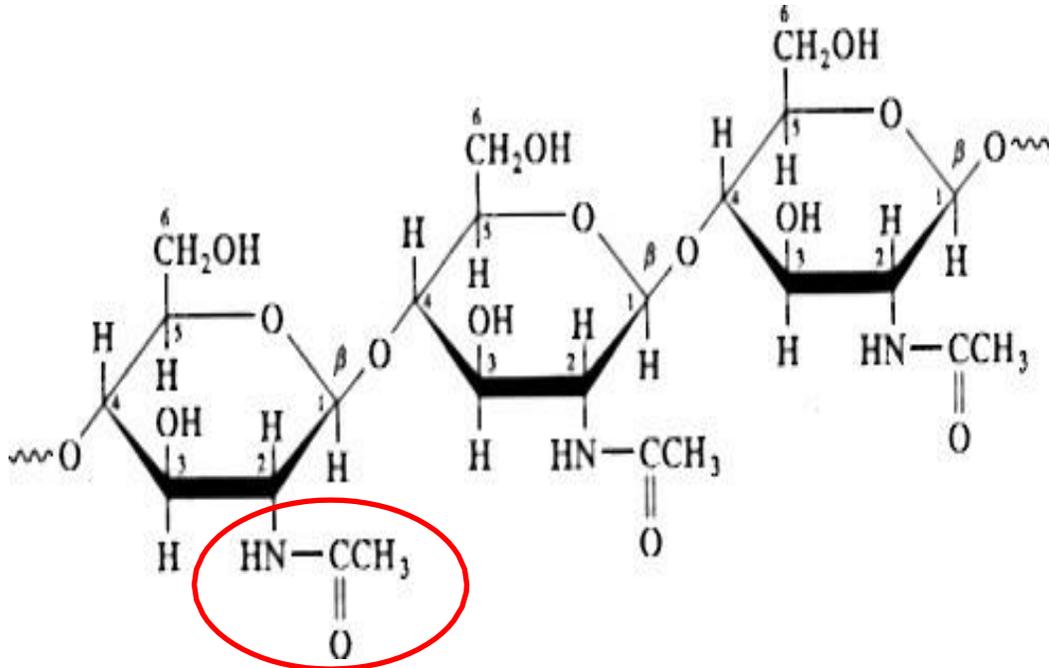
Liaison β (1 \rightarrow 4)

- * Présente une structure fibreuse compacte, insoluble
- * Utilisée dans l'industrie du papier, du tissage, etc.



La chitine:

- * le C2 du glucose: le groupement hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine
- * C'est un polymère formé par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$
- * La chitine est retrouvée dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusque, insectes...)



Groupe acétylamine

2. Les polysides hétérogènes:

- * Leur hydrolyse libre: des monosaccharides, des acides uroniques, des osamines, et des acides sialiques.
- * Ex: l'agar-agar extrait des algues rouges, est très employé en microbiologie pour les cultures sur gel, c'est un polyside complexe irrégulièrement sulfaté
- * Ces polysides constituent également la capsule des bactéries (pneumocoques ou streptocoques) chaque type de pneumocoque possède un polyside qui lui est propre, et qui lui confère une spécificité antigénique
- * Certains antibiotiques agissent en inhibant la biosynthèse des polysides constitutifs des parois bactériennes nécessaires à leur intégrité structurale et métabolique

III. Les hétérosides:

- * Liaison du groupement carbonyle libre d'un ose ou d'un oligoside avec une fraction non glucidique «AGLYCONE».
- * Selon le type de liaison, on distingue:
 - ✓ Les «O-hétérosides » liaison avec un groupement alcoolique
 - ✓ les «S-hétérosides » par liaison avec un groupement thiol
 - ✓ les« N-hétérosides » ; le groupement amine est dans la plus part du temps une base purique ou pyrimidique
- * Les hétérosides sont très répandus dans le règne animal et végétal ;
- * un grand nombre ont des propriétés thérapeutiques Ex: la digitaline dont l'aglycone est un dérivé des stérols
- * À ce groupe appartient également les glycoconjugués (glycoprotéines et glycolipides)

GLYCOSAMINO-GLYCURONO-GLYCANNES

DEFINITION :

- Les GAG sont des polyosides hétérogènes résultant de la condensation d'un nombre élevé de s/unités disaccharidiques élémentaires constituées généralement par:
 - ✓ une molécule de 2-amino-2-désoxyhexose (hexosamine) sulfaté ou non ;
 - ✓ une molécule d'acide hexuronique.
- Ils sont unis à des protéines, et font donc partie des protéoglycannes .
- La liaison à la protéine s'effectue par l'intermédiaire d'un tétra saccharide appelé **région de liaison**.
- La structure de la région de liaison est la même:



Unité disaccharidique

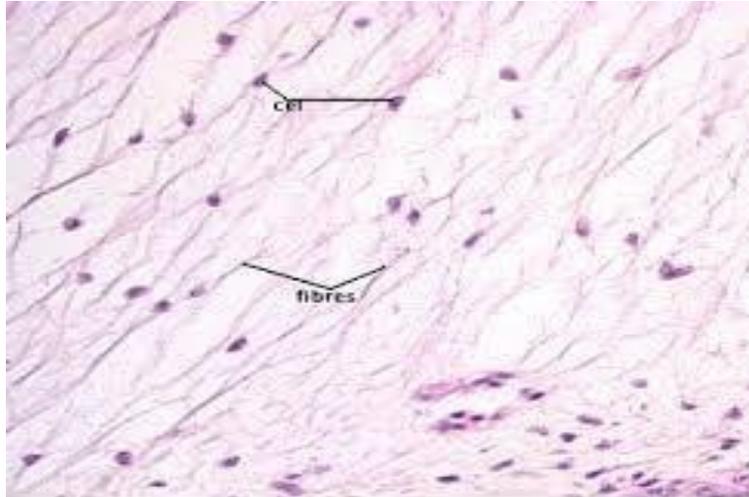
- Les GAG ont un caractère acide

REPARTITION DANS LES ORGANISMES

- On en distingue deux types :
 - ✓ Les GAG de structure
 - ✓ Les GAG de sécrétion

Les GAG de structure:

- les tissus conjonctifs sont formés de cellules, de formations fibrillaires et de substance fondamentale ou matrice extra cellulaire



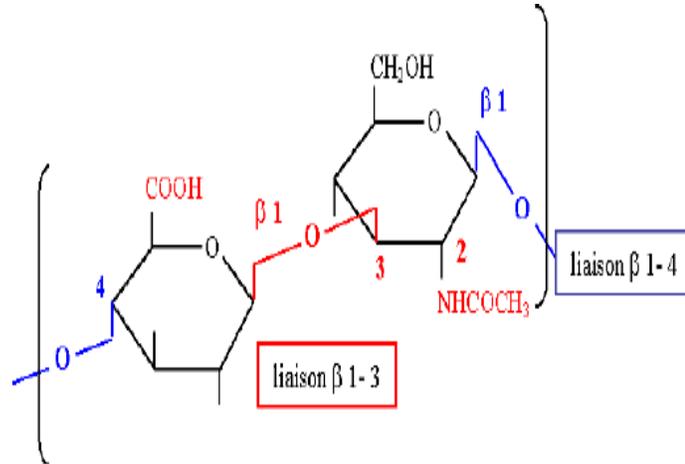
- La substance fondamentale est impliquée dans la protection, l'organisation, l'assemblage et les transferts intercellulaires l'information.
- Sa composition chimique comporte les GAG, des protéines, des électrolytes diffusibles et de l'eau

DESCRIPTION DES GAG DE STRUCTURE :

- Il en existe plusieurs, dont les principaux sont:
 - 1. Acide hyaluronique**
- Il représente une barrière pour les substances étrangères
- Il est présent dans l'humeur vitrée et les articulations où il a un rôle de lubrifiant
- C'est le plus simple des GAG, il est constitué de motifs disaccharidiques répétés n fois

[Acide β D glucuronique+N-acetyl D glucosamine] $_n$

- les liaisons sont:
 - ✓ β 1 \rightarrow 3 dans le motif
 - ✓ β 1 \rightarrow 4 entre les motifs



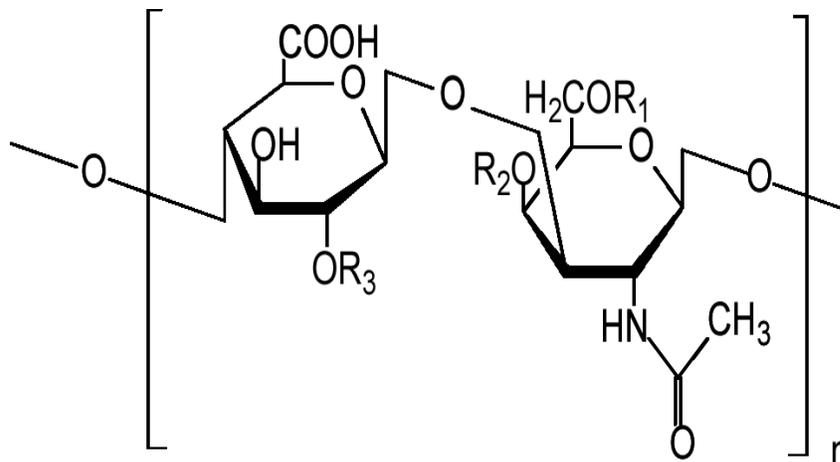
- Présente de très nombreuses charges négatives, il n'y a **pas de sulfates**
- il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation : la hyaluronidase (bactéries, le venin de serpent, le sperme, ...)

2. Chondroïtine

- La Chondroïtine possède une structure voisine de celle de l'acide hyaluronique
- L'unité disaccharidique est la chondrosine résultant de la condensation de :

[acide D-glucuronique + N-acétyl-D-galactosamine] n

- les liaisons sont : $\beta(1 \rightarrow 3)$ dans les motifs et $\beta(1 \rightarrow 4)$ entre les motifs

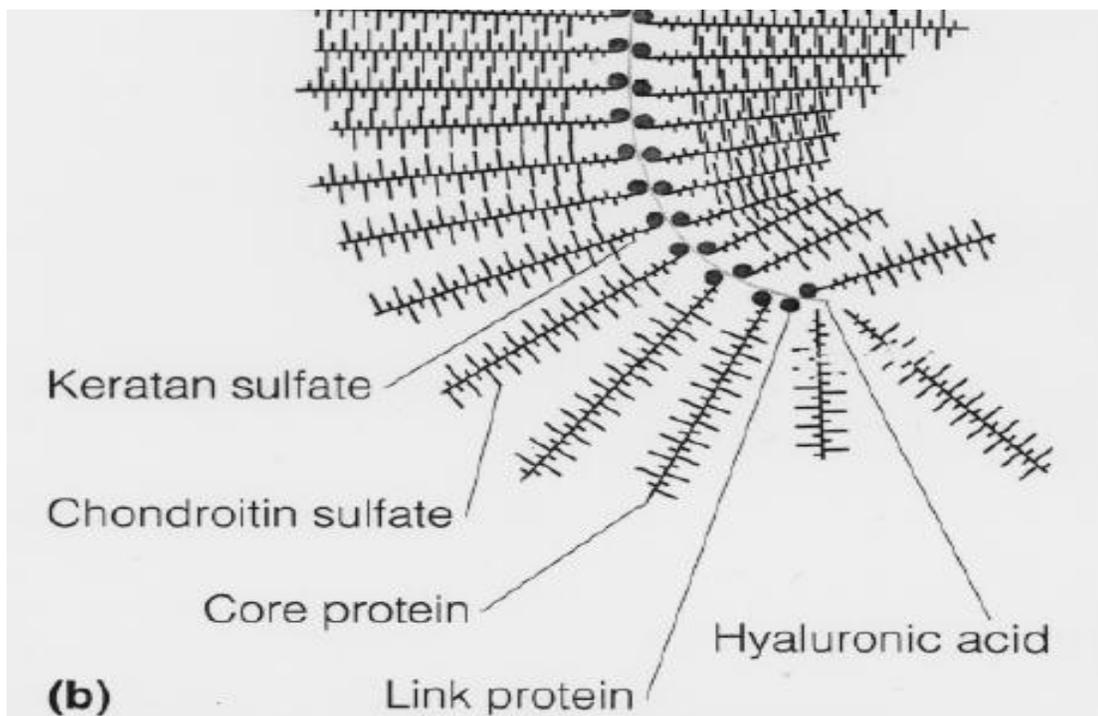


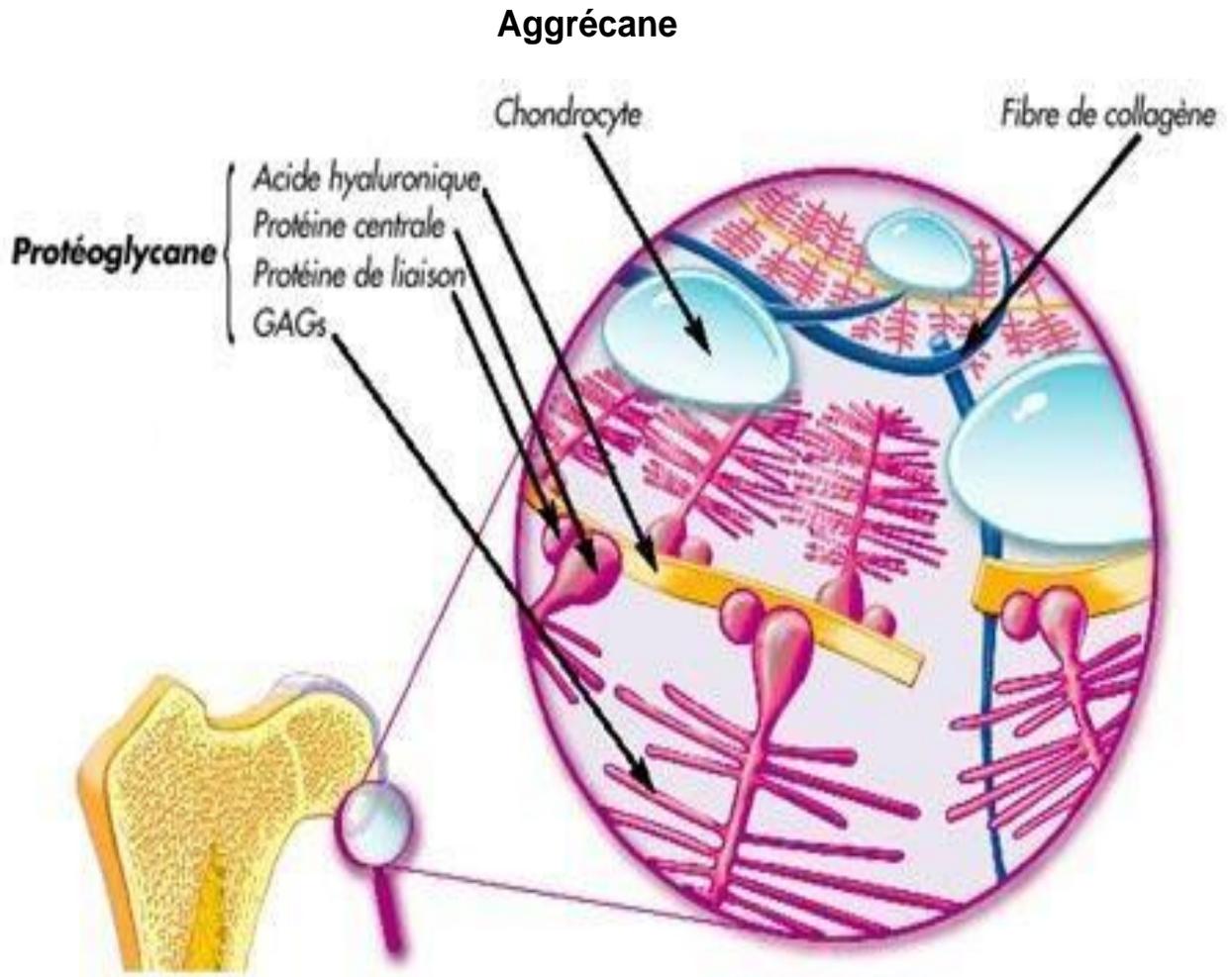
Les chondroitines-sulfate

- On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage
- elles sont très riches en charges négatives en raison des groupements sulfates et uronates
- elles fixent fortement les cations, ce qui explique leur présence dans les **zones d'ossification**
- les **sulfates** sont fixés en C4 ou C6 de la galactosamine

Inter relations des GAG

- l'**aggrécane** est un gigantesque assemblage de protéoglycanes
- la protéine porte 100 à 200 chaînes de chondroïtine sulfates et de kératane sulfates.
- Chaque monomère est lié à une très longue chaîne d'hyaluronane par le biais d'une petite **protéine de liaison**.





Les GAG de sécrétion

- Représentés par l'héparine et ses dérivés.
- l'héparine sécrétée par les **mastocytes** est un **anticoagulant** physiologique.
- L'héparine est également un activateur de la lipoprotéine lipase
- C'est un polymère branché de PM 20000 environ
- Il est constitué de la polycondensation de motifs disaccharidiques

[acide D-glucuronique+D-glucosamine-N-sulfaté]_n

- les liaisons sont : β (1-3) dans les motifs et α (1-4) entre les motifs

Biochimie structurale

- les **sulfates** sont indispensables à l'activité biologique, ils sont fixés sur l'azote et l'alcool primaire en 6 de la glucosamine mais certaines héparines peuvent en contenir beaucoup plus

