

**UNIVERSITE D'ANTSIRANANA
MEDECINE HUMAINE**

**BIOCHIMIE STRUCTURALE
GLUCIDES**

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2014-2015
Dr FENORADOSOA TARATRA ANDREE**

CHAPITRE I : LES GLUCIDES

INTRODUCTION

Par définition, la **biochimie** est l'étude des réactions chimiques qui se déroulent au sein des êtres vivants, et notamment dans les cellules.

La biochimie s'intéresse en particulier aux structures, aux fonctions et aux interactions des macromolécules biologiques telles que les glucides, les lipides, les protéines et les acides nucléiques, qui constituent les structures cellulaires et réalisent de nombreuses fonctions biologiques.

Les glucides sont les molécules les plus abondantes à la surface du globe.

La majeure partie des glucides de la planète est produite par la photosynthèse.

Les glucides peuvent être oxydés pour produire de l'énergie dans les processus métaboliques.

Chez les animaux et les plantes, des polymères glucidiques (glycogène, amidon) servent de *réservoir énergétique*.

D'autres polymères (cellulose, chitine...) sont aussi trouvés dans les parois cellulaires (rôle de protection)

Des dérivés de glucides se retrouvent dans un grand nombre de molécules biologiques comme les *acides nucléiques*, ADN et ARN.

Les glucides sont utilisés dans l'industrie alimentaire et les biotechnologies

Les glucides interviennent dans les interactions entre les cellules d'un même organisme

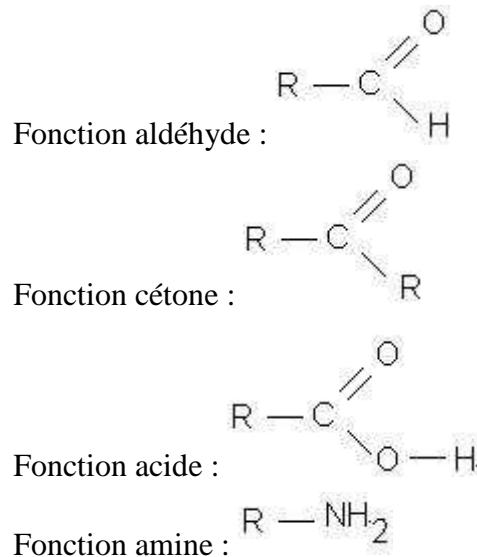
Les glucides sont utilisés par des microorganismes pour infecter les organismes hôtes

LES GLUCIDES

1.1. Définition

Les glucides ou encore appelés hydrates de carbone à cause de leur formule générale de base $C_n(H_2O)_n$, sont des molécules organiques caractérisées par la présence de chaînons carbonés porteurs de groupements hydroxyles, et de fonctions aldéhydes ou cétoniques, et éventuellement de fonctions carboxyle ou amine.

Rappel :



1.2. Répartition dans la nature

Les glucides sont des composés naturels largement répandus chez les êtres vivants, soit comme des éléments de structures : exemple : la cellulose des végétaux, la kitine des invertébrés, les polysaccharides des parois cytoplasmiques des bactéries, soit comme des réserves énergétiques : exemple : le glycogène des animaux, l'amidon des végétaux, le granuloze des bactéries. Ce sont aussi des composants fondamentaux, ils entrent dans la composition des acides nucléiques et dans la composition de co-enzymes. On sait d'autre part qu'ils sont impliqués dans la reconnaissance intercellulaire, dans les mécanismes de la différenciation, ainsi que dans l'expression et dans la réception des déterminants antigéniques.

1.3. Importance en Biologie

1.3.1. 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).

1.3.2. Rôle structural

Les glucides interviennent comme :

- Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Eléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon).
- Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...
- Ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la Terre est glucidique.

1.3.3. Rôle économique

- Cellulose : milliards de tonnes / an
- Amidon, saccharose : millions de tonnes / an.

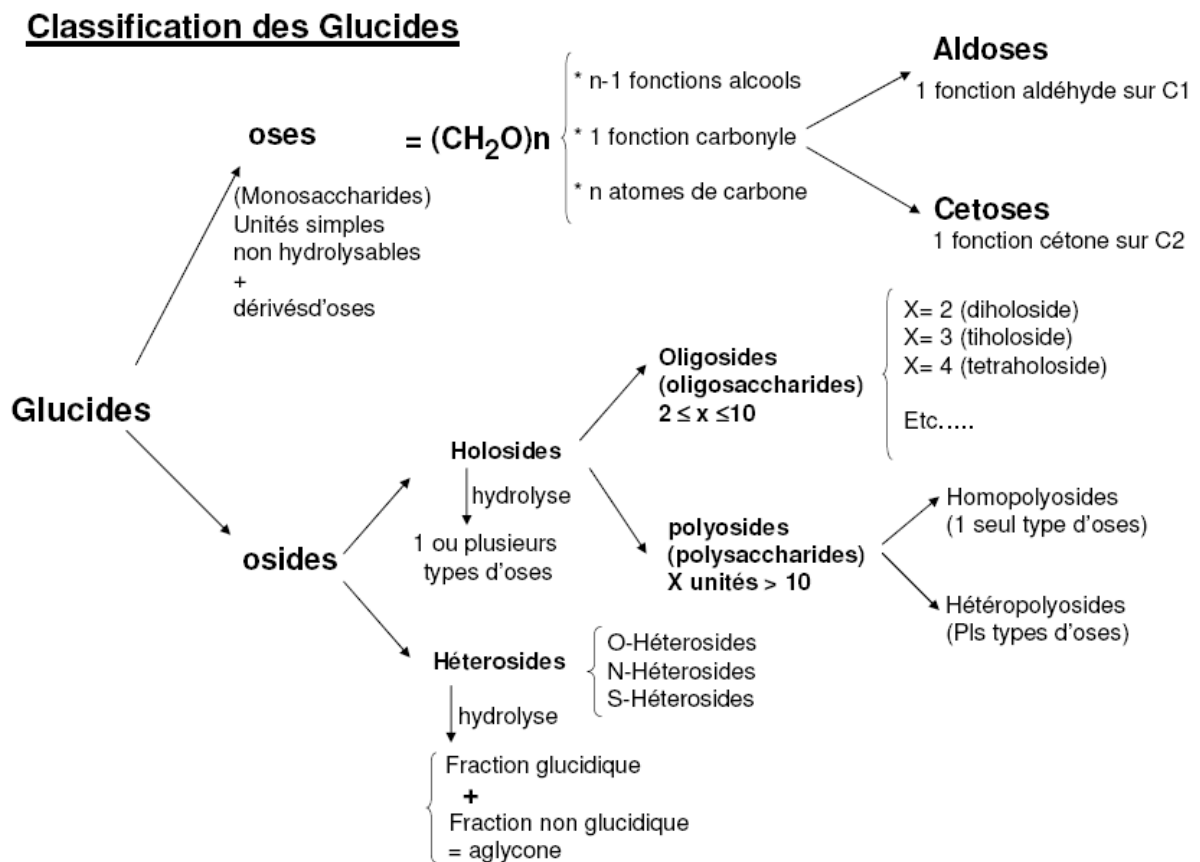
1.3.4. La place du glucose

- Principal carburant des tissus
- Seul carburant du fœtus
- Rôle fondamental car tous les glucides alimentaires sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie.
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.

1.4. Classification des glucides

Ils se divisent en oses et osides.

Résumé de la classification des glucides



Ose : appelé aussi sucre simple ou monosaccharide.

- Il est non hydrolysable et porte la plupart du temps, de 3 à 7 atomes de carbone.
- C'est un polyol qui porte au moins 2 fonctions alcools dont l'une au moins est une fonction alcool primaire, et une fonction réductrice carbonyle, soit :
 - **aldéhyde** (-CHO) dans ce cas l'ose est un **aldose**
 - ou **cétone** (>C=O) dans ce cas l'ose est un **cétoose**

Oside : sucre hydrolysable, il peut être :

- **holoside** : son hydrolyse ne libère que des oses. On distingue les :

- ✓ **oligoside** : association de 2 à 10 oses par des liaisons osidiques

- ✓ **polyoside** : polymère formé de 10 à plusieurs milliers d'oses : **polyoside homogène** (ou homopolyside) pour un polymère d'un même ose et polyoside mixte (ou hétéropolyoside) pour un enchaînement d'unités différentes

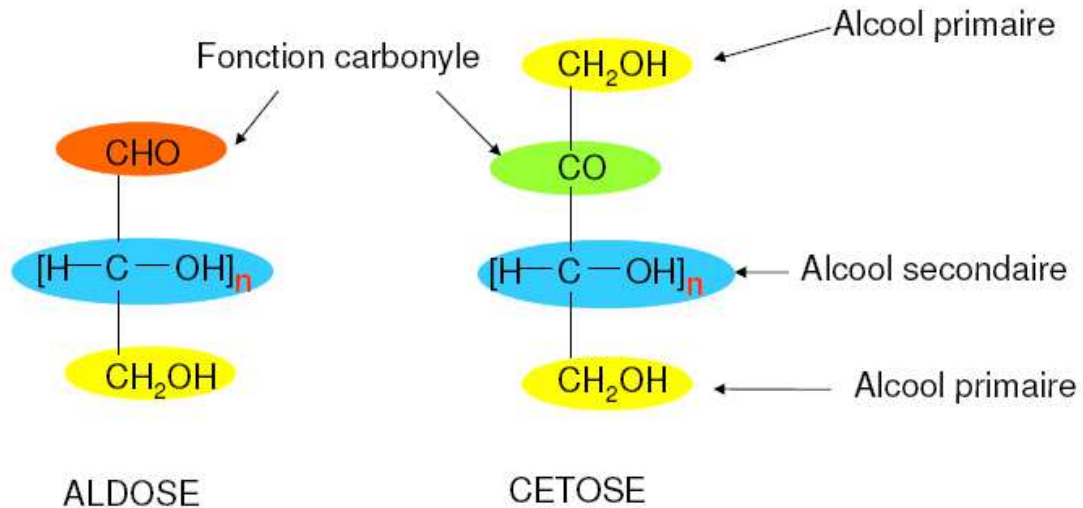
➤ **hétéroside** : son hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycone). Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non sucrée).

Lorsque les glucides sont associés par liaison covalente avec d'autres macromolécules, ils sont dits « glyco-conjugués », c'est-à-dire que des glucides associés à des protéines donneront une glycoprotéine, avec un lipide ⇒ glycolipide.

1.5. Les oses

1.5.1 - Plan de base des oses

Les **oses**, **monosaccharides** ou encore **sucres simples**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 carbones).



On distingue deux familles d'oses, définies par les deux fonctions du carbonyle.

Un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un cétose.

Rappel : Un alcool est dit *primaire*, lorsque le groupe hydroxyle –OH est porté par un atome de carbone primaire, c'est-à-dire lié à un seul autre atome de carbone.

1.5.2 Structure linéaire des oses

1.5.2.1. Nomenclature des oses

Les oses peuvent être classés de deux manières:

➤ **par le nombre de carbones de leur squelette**

pour 3 carbones, on parlera de trioses
 pour 4 carbones, on parlera de tétroses
 pour 5 carbones, on parlera de pentoses
 pour 6 carbones, on parlera d'hexoses
 pour 7 carbones, on parlera d'heptoses
 pour 8 carbones, on parlera d'octoses
 pour 9 carbones, on parlera de nanoses

➤ **par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde = aldoses, cétone = cétooses).**

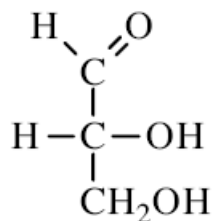
Les deux classifications peuvent être combinées:

- * aldotérose (aldose à 4 carbones)
- * cétopentose (cétose à 5 carbones)

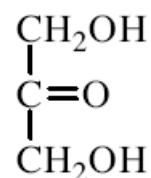
Le tableau ci-dessous résume les noms des oses en fonction leurs nombres de carbone ainsi que la nature de la fonction du carbonyle

Nb C		Nom générique
3	trioses	aldotrioses, céotrioses
4	tétraoses	aldotétraoses, céotétraoses
5	pentoses	aldopentoses, cétopentoses
6	hexoses	aldohexoses, cétohexoses
7	heptoses	aldoheptoses, cétoheptoses

Les oses les plus simples ont trois atomes de carbone :



glycéraldéhyde



dihydroxyacétone

1.5.2.2. Numérotation des oses simples

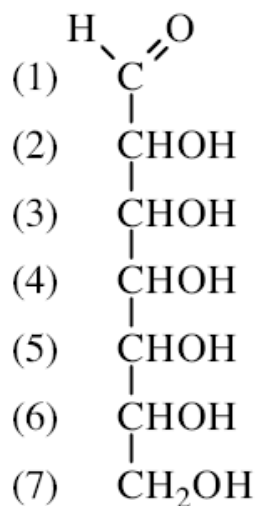
Le carbone portant le groupement carbonyle a toujours le numéro le plus petit, à savoir :

N°1 pour les aldoses

N°2 pour les cétooses

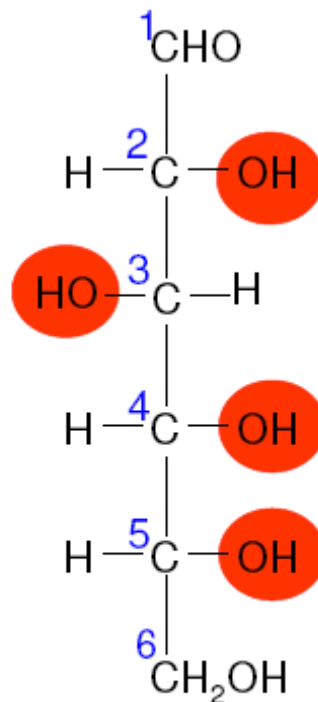
Et on écrit la molécule de haut en bas.

Exemple :



1.5.2.3. Exemple d'utilisation de la nomenclature

Ex : Cas de glucose



D-glucose

Le glucose est constitué d'une chaîne de 6 éléments carbone ainsi que d'une fonction aldéhyde. On dira qu'il s'agit d'un aldohexose

H

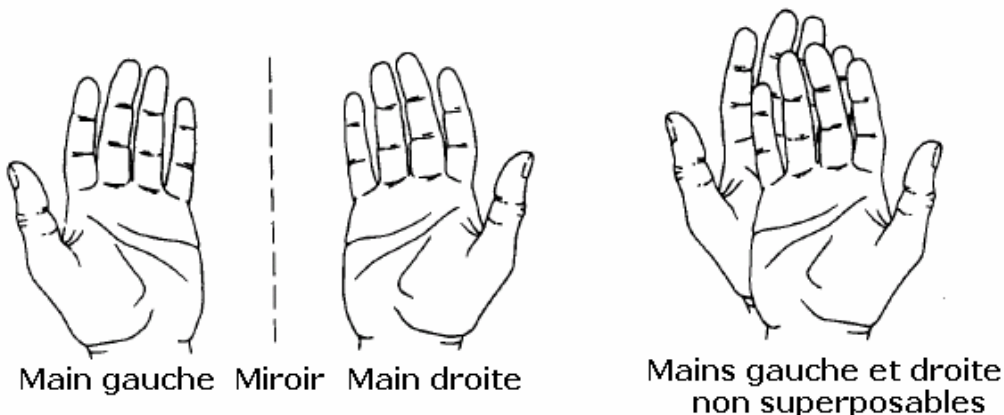
1.5.3- Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

1.5.3.1.Chiralité :

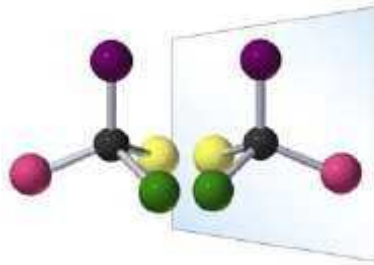
Le carbone 2 est lié à quatre substituants différents: C'est un **carbone asymétrique**.(C*)

C'est un **centre de chiralité** La **chiralité** d'un objet designe sa propriete de ne pas etre superposable a son image dans un miroir plan. Plusieurs composes qui existent dans les organismes vivants sont chiraux.

Explication : Une main est un objet chiral.

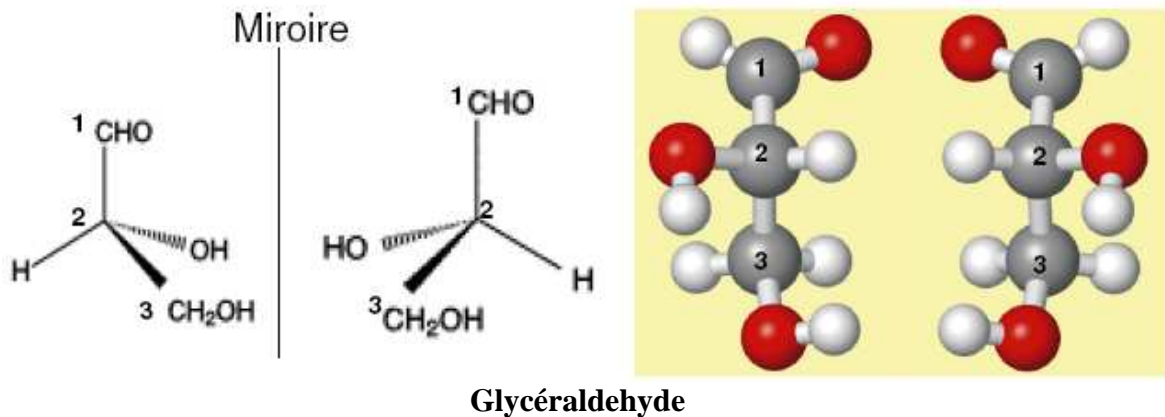


o Une molecule contenant un carbone asymetrique (C*) est chirale. Un C* est un carbone tetraedrique hybride (sp³) lie a 4 atomes (ou groupements d'atomes) differents :

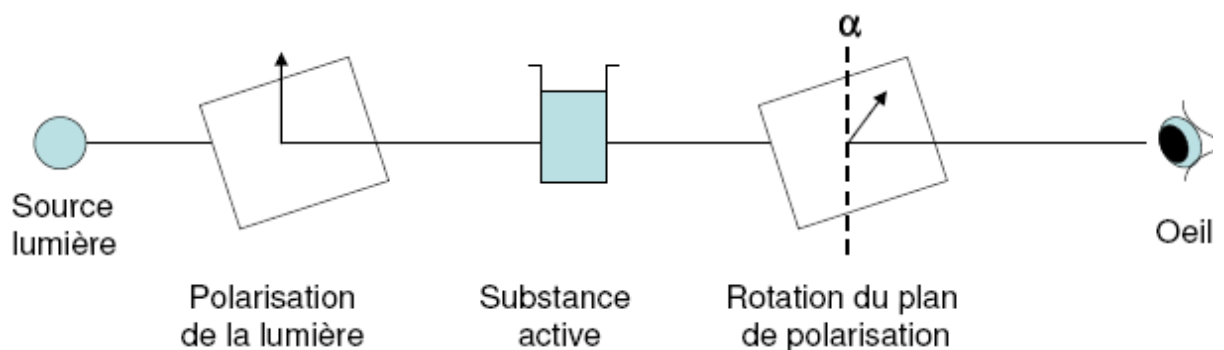


Elle présente une **activité optique** : Ex : une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse.

Exemple d'une molécule chirale : Glycéraldéhyde



1.5.3.2..Pouvoir rotatoire des oses (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.

* Lorsque la rotation est vers la droite le composé est dit dextrogyre et son pouvoir rotatoire est positif

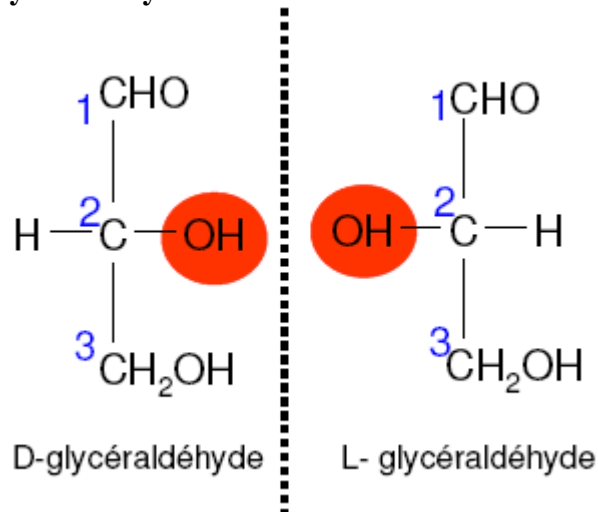
* Lorsque la rotation est vers la gauche le composé est dit levogyre et son pouvoir rotatoire est négatif

1.5.3.3. Appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C n-1.

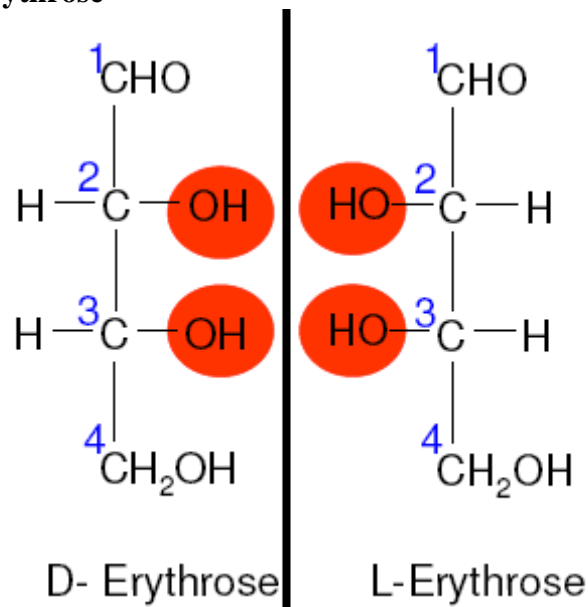
Quand le groupement OH du carbone n-1 asymétrie est à droite, la molécule est dite D et quand il est à gauche, elle est dite L.

Exemple 1 : Cas du Glycéraldéhyde



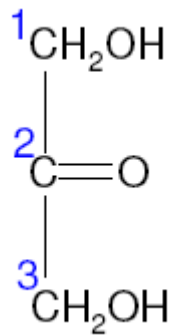
C'est un aldotriose. Le carbone 2 est asymétrique, cette molécule a un centre chirale.

Exemple 2 : Cas de l'érythrose



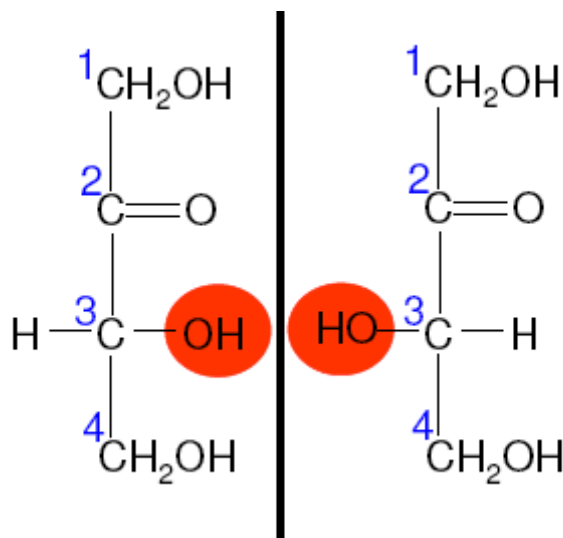
C'est un aldotetrose (molécule chirale). Les carbones C2 et C3 sont **asymétriques** -> **2 centres de chiralité**

Exemple 3 : Cas de la dihydroxyacétone



Cétotriose (molécule **achirale**). Il n'y a aucun carbone asymétrique
La dihydroxyacétone n'a pas d'activité optique et pas de pouvoir rotatoire.

Exemple 4 : Cas de l'érythrulose



Cétotettriase (molécule **chirale**)
Le carbone C3 est **asymétrique** -> **1 centre de chiralité**

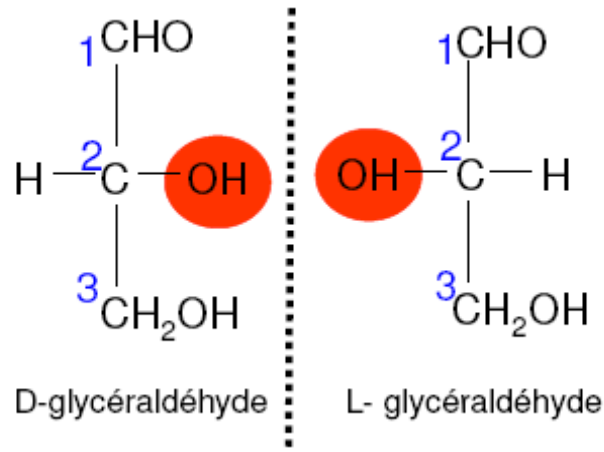
Les deux molécules ont des **activités optiques contraires**, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées

1.5.4- Diversité des oses

1.5.4.1. Configuration absolue

Tout carbone asymétrique (C*) est défini par sa **configuration absolue** qui décrit **l'arrangement dans l'espace** des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

Pour le glycéraldéhyde, deux configurations absolues sont possibles (1C*).
On a deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre.



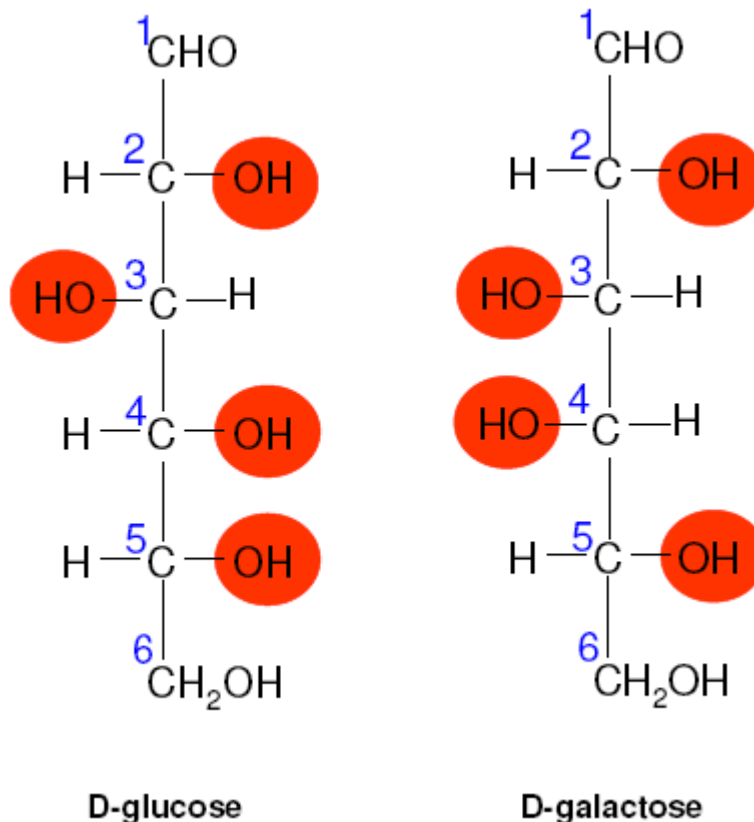
Ce sont deux formes **stéréoisomères** du glycéraldéhyde cette stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation** : D-glycéraldéhyde L- glycéraldéhyde

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques

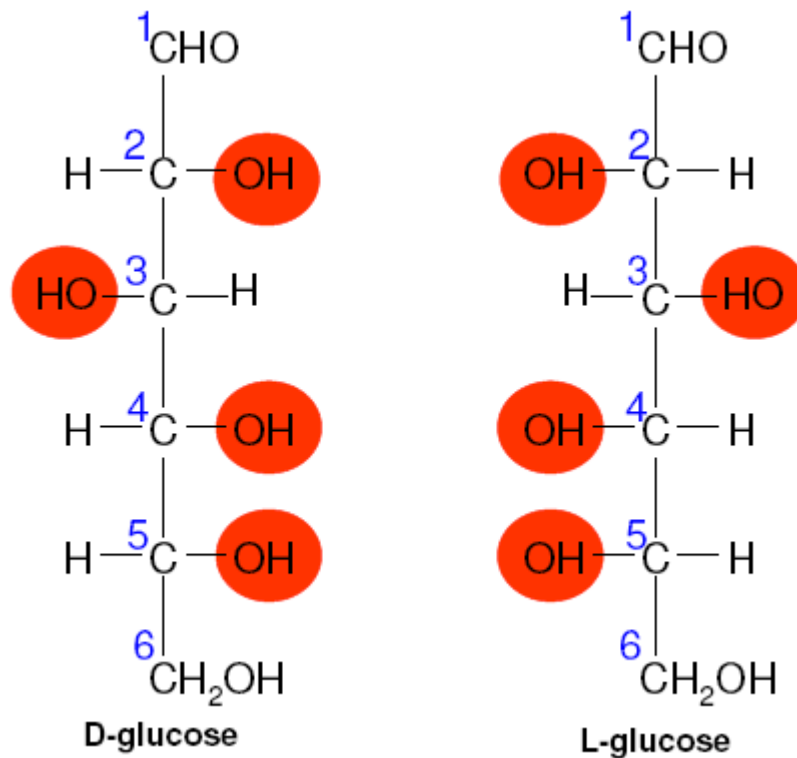
1.5.4.2. Cas d'isomérisation

Épimérisation :

Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.
Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.



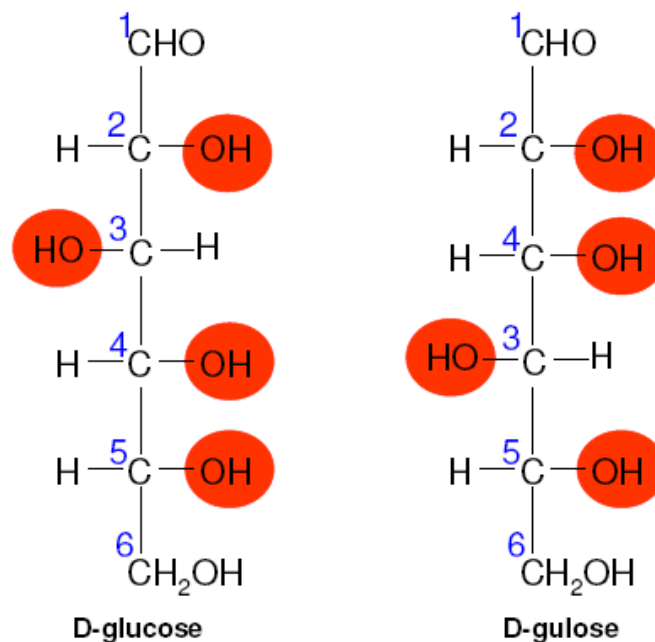
Enantiométrie : Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques sont images l'un de l'autre dans un miroir et sont appelés **énantiomères**.



Diastéréoisométrie :

Les deux molécules sont dites « **Diastéréoisomères** » si la différence entre elles porte sur un **nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C***.

Le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.

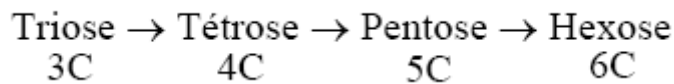


1.5.5. Filiation des oses

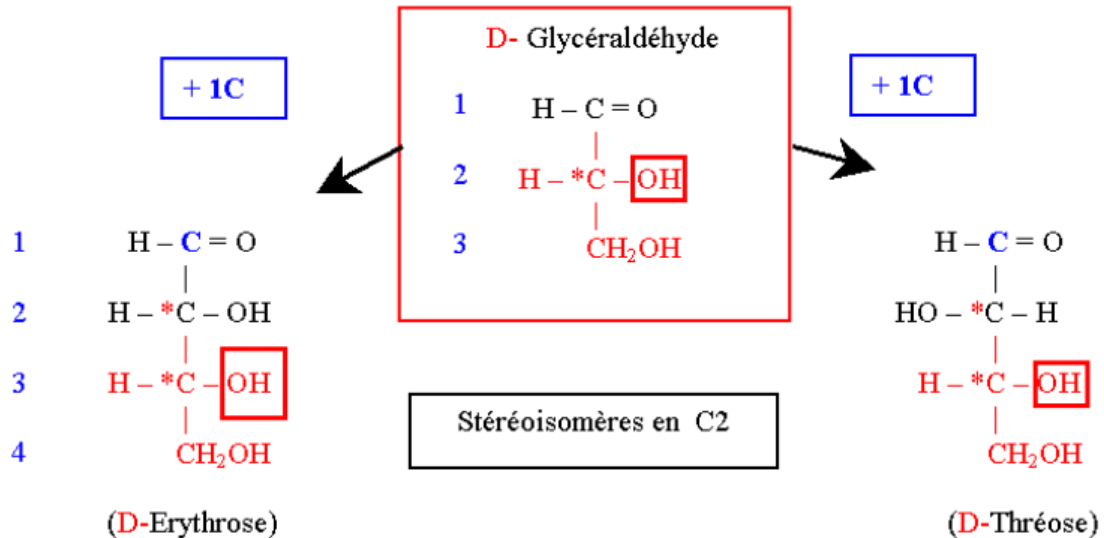
1.5.5.1. Filiation chimique des oses selon Fischer

Il est possible, par cette synthèse chimique, de passer d'un ose qui a n carbone(s) à un ose à n+1 carbone(s.)

1. Formation à partir du D-Glycéraldéhyde (par addition de C successifs)



2. Un Triose \rightarrow Deux Tétrades



Chaque ose peut être rattaché à un triose initial D ou L glycéraldéhyde suivant la configuration spatiale de la fonction OH portée par le carbone n-1. On distinguera donc les oses de la série D dont le groupement OH sur le carbone n-1 se trouve à droite et les oses de la série L dont le carbone n-1 est à gauche. D'où table de filiation.

1.5.5.2. Série D et L des oses

Pour un ose donné, les formes D et L sont appelées énantiomères Ils ont les mêmes propriétés chimiques mais le pouvoir rotatoire est différent.

➤ Oses de la série D

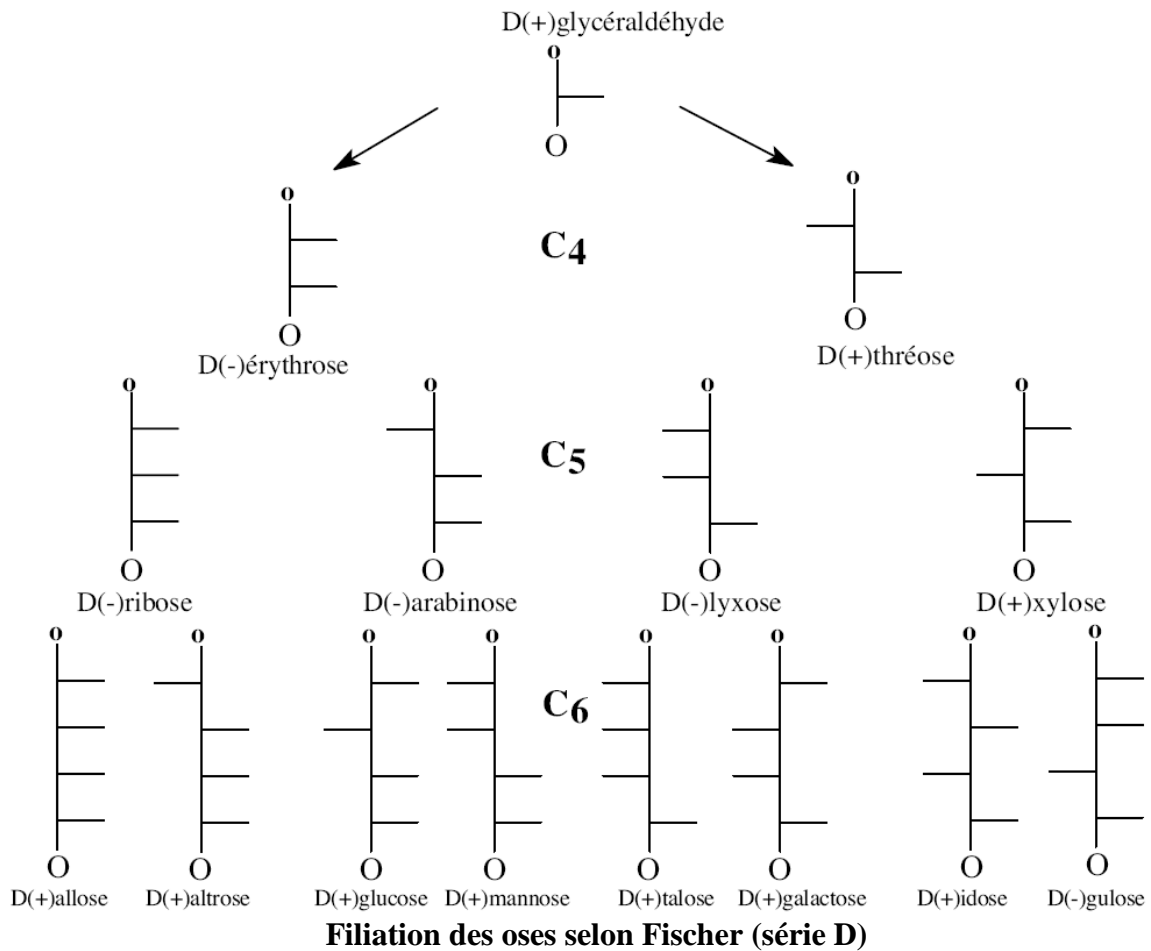
- Ils sont rattachés au D-Glycéraldéhyde : la configuration spatiale de l'hydroxyle porté par le C subterminal de l'ose (ou Carbone n-1) est identique à celle du D-Glycéraldéhyde.
- La plus grande majorité des oses naturels sont de la série D.

➤ Oses de la série L

Ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde.

Exemple : Filiation des oses à partir du D- Glycéraldéhyde

Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères (1 triose \rightarrow 2 tétrade \rightarrow 4 pentoses \rightarrow 8 hexoses).

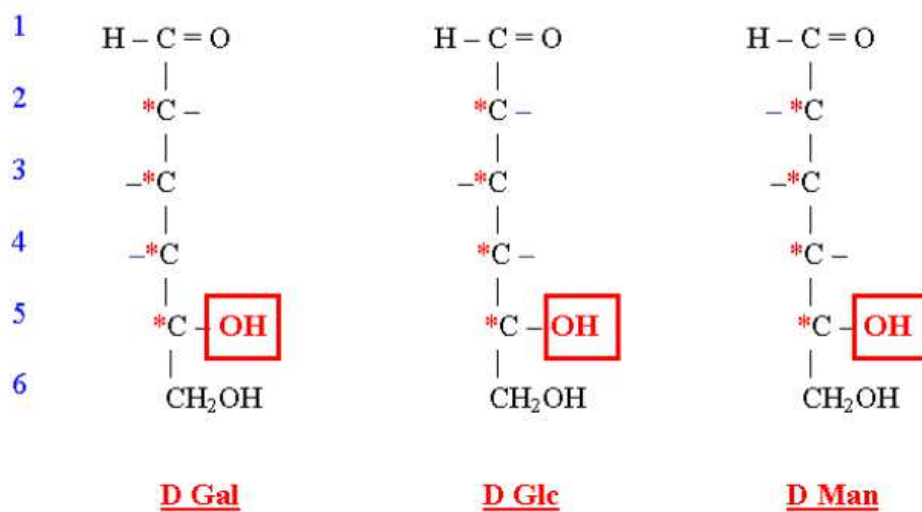


La chaîne carbonée est représentée par un trait vertical. Les traits horizontaux correspondent aux OH des carbones asymétriques.

o représente la fonction aldéhyde et O la fonction alcool primaire

1.5.6. Principaux oses naturels selon Fischer

Aldohexoses (Série D)



Le Galactose est épimère en 4 du Glucose. L'absence d'épimérase empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la galactosémie congénitale du nouveau-né.

Le Mannose est épimère en 2 du Glucose

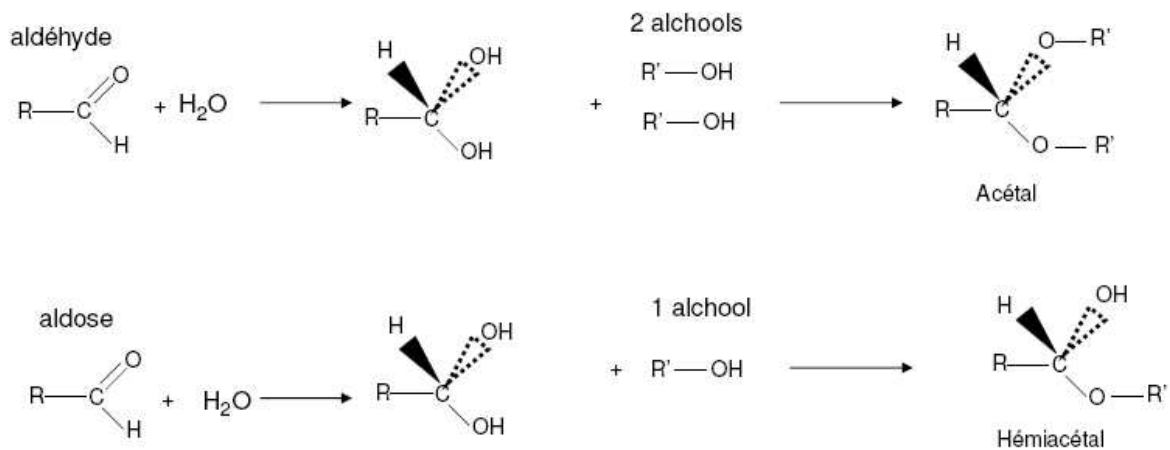
Remarque : L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase).

1.5.7 Structure cyclique des oses

1.5.7.1. Objection à la forme linéaire

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. **La structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.**

Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des **Acétals** alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un **Hémiacétal**.



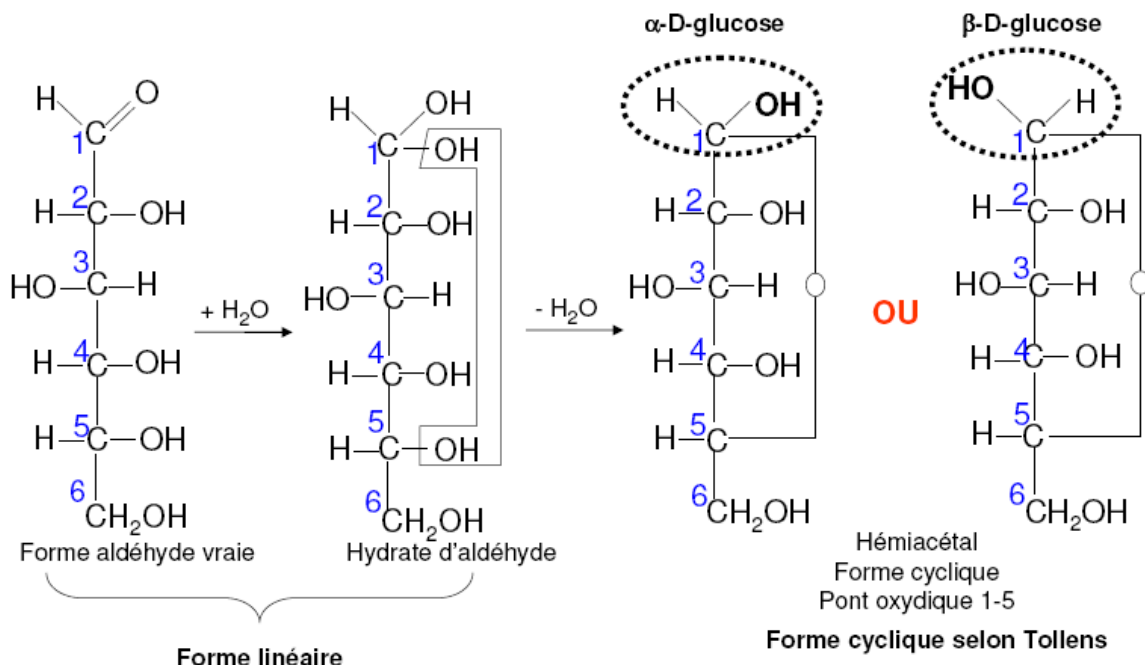
L'objection à l'obtention d'un acétal indique l'existence d'un nouveau C* au niveau du carbonyle.

L'hémiacétal obtenu se présente sous 2 formes ayant un pouvoir rotatoire différent : une forme α -méthyl oside et une forme β -méthyl oside

1.5.7.2. Structure cyclique selon Tollens

C'est une représentation cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxydique intramoléculaire avec un OH alcoolique (*hémiacétalisation*), créant un nouveau C*.

Ce nouveau cas de stéréoisomérisation s'appelle **anomérie**. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérie α ou β)



1.5.7.3. Intérêt de la structure cyclique

La structure cyclique explique les objections à la structure linéaire des oses et les propriétés de ceux-ci :

1. La fonction aldéhyde ou cétonique de l'ose, partiellement dissimulée (hémiacétal), est appelée pseudoaldéhydrique ou pseudocétonique.
2. Il existe un carbone asymétrique (C1 des aldoses ; C2 des cétooses) en raison de l'hémiacétalisation interne qui conduit à 2 anomères : α et β
3. L'anomère α a un OH hémiacétalique du même côté que le OH porté par le C subterminal qui détermine la série. Il a le pouvoir rotatoire le plus élevé. L'anomère β a les propriétés inverses.

1.5.7.4. Structure cyclique des oses selon Haworth

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).

* 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses**.



* 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses**.

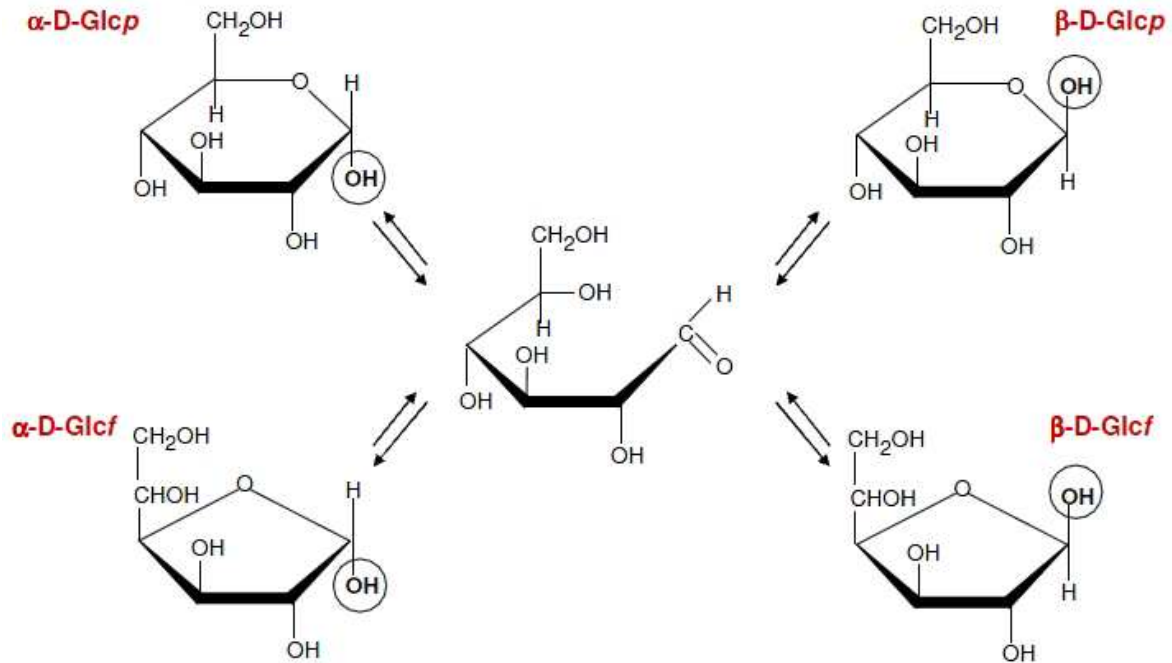


- **Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.**
- **Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.**

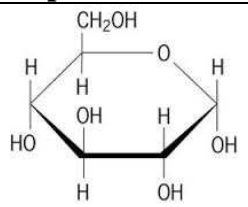
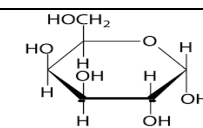
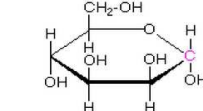
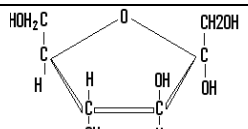
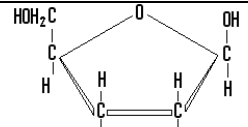
a- Formation de la structure cyclique (cas du D-Glucose)

Le glucose (glucopyranose ou glucofuranose) peut se présenter sous 2 formes avec des pouvoirs rotatoires différents : α -D-Glc, β -D-Glc. La modification du pouvoir rotatoire s'appelle la mutarotation.

Ces transformations entre cycles pyranes et furane et entre l'anomère α et β se font dans des conditions de douce acidité.

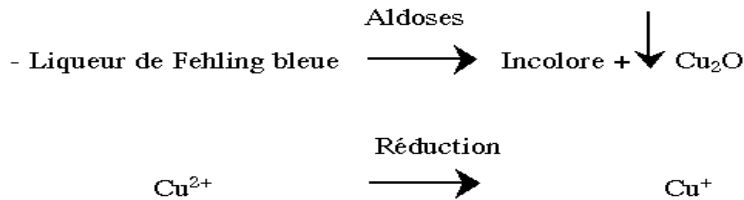


b. Quelques exemples des oses ainsi que leurs rôles biologiques

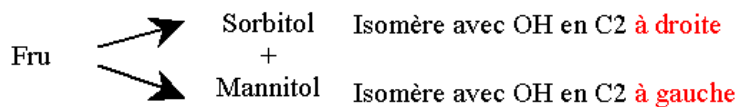
Oses	Rôles	Pouvoir rotatoire	Représentation d'Haworth
D Glucopyranose	<ul style="list-style-type: none"> Le Glucose naturel (D (+) Glucose) est très répandu dans la nature. C'est le principal carburant de l'organisme et le carburant universel du fœtus. La polymérisation du Glucose conduit au Glycogène (foie, muscles). La glycémie est la concentration de Glucose à l'état libre dans le sang (0,80g/L soit 4,4 mM/L). Le Glucose est réducteur. La Glucose oxydase l'oxyde en acide aldonique : $\text{Glucose} \xrightarrow[\text{Coenzyme}]{\text{Glucose oxydase}} \text{Acide gluconique} + \text{H}_2\text{O}$	Dextrogyre	 <p>α-D-glucopyranose</p>
D-Galactopyranose	<ul style="list-style-type: none"> Il intervient dans la composition de : <ul style="list-style-type: none"> — Lactose = D Gal + D Glc — Cérébrogalactosides du cerveau — Certains glycolipides et glycoprotéines 	Dextrogyre	 <p>α-D-galactopyranose</p>
D-Mannopyranose	<ul style="list-style-type: none"> Il est présent surtout dans les végétaux. C'est un constituant des glycoprotéines chez l'homme. Son pouvoir rotatoire est dextrogyre 	Dextrogyre	 <p>α-D-mannopyranose</p>
D-Fructofuranose	<ul style="list-style-type: none"> On le trouve surtout dans les fruits d'où son nom. Son pouvoir rotatoire est lévogyre d'où son nom de Lévéulose. 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. 		 <p>α-D-fructofuranose</p>
D Ribofuranose	<ul style="list-style-type: none"> 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) Dans le Désoxyribose le OH en 2 est remplacé par H (ADN). 		 <p>β-D-ribofuranose</p>

1.5.8. Principales propriétés des oses

1. Certains oses (fructose) ou osides (saccharose) ont un goût sucré.
2. Les oses sont très hydrosolubles en raison de leurs nombreuses fonctions alcooliques.
3. Les aldoses sont réducteurs par leur fonction hémiacétalique (pseudoaldéhydrique). Les cétooses sont très peu réducteurs :



4. La Glucose oxydase oxyde spécifiquement le Glucose en acide gluconique.
5. Les oses se réduisent en polyols par voie chimique ou enzymatique
 - La fonction aldéhydrique ou cétonique est réduite en alcool
 - Glucose \longrightarrow Glucitol (ou Sorbitol)
 - Galactose \longrightarrow Galactitol (ou Dulcitol)
 - Mannose \longrightarrow Mannitol
 - Ribose \longrightarrow Ribitol
 - Le Fructose donne 2 polyols car la réduction du C= O entraîne la formation d'un *C asymétrique :



6. Les oses subissent une interconversion et une épimérisation en milieu alcalin.

• Interconversion



• Epimérisation : Epimères en C2 :

Comme nous l'avons vu précédemment, une épimérisation en 4 peut se faire par voie enzymatique grâce à une épimérase :

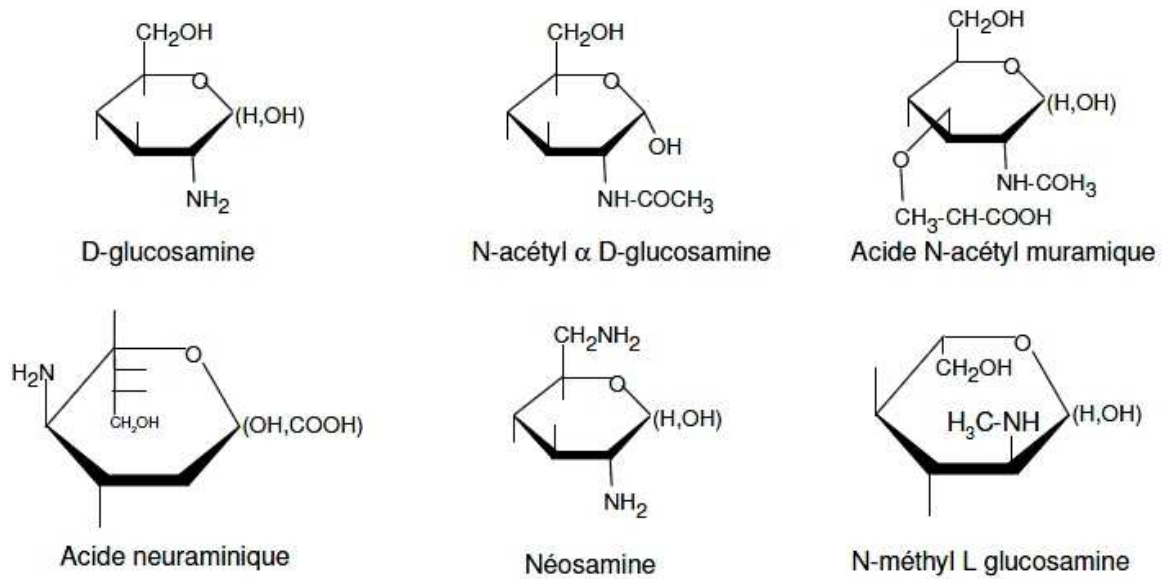
7. Les oses sont estérifiables : exemples du Glucose - 6 - Phosphate, du Fructose 1, 6 - bis Phosphate, molécules importantes du métabolisme énergétique.

1.5.9. Dérivés amines d'oses biologiques : les osamines

Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée par une amine. Les plus importantes sont des hexosamines, dérivés du glucose ou du galactose par substitution sur le C2 : Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, formes cycliques,...) et les propriétés des amines (basique : fixation d'un proton).

On les trouve essentiellement dans :

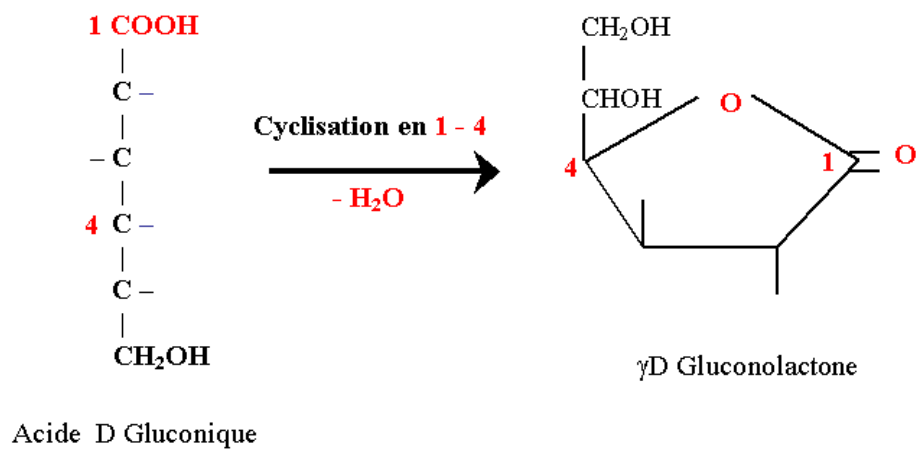
- sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine (squelette des arthropodes)
- dans la confection de la muréine (paroi des bactéries)
- dans les glycoprotéines.



1.5.10 Dérivés acides d'oses biologiques

1.5.10.1 Acides aldoniques

On les obtient par oxydation de la fonction hémiacétalique des aldoses par les halogènes (les cétooses ne réagissent pas).

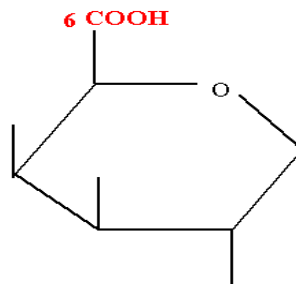


1.5.10.2. Acides uroniques

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

Acide βD Glucuronique

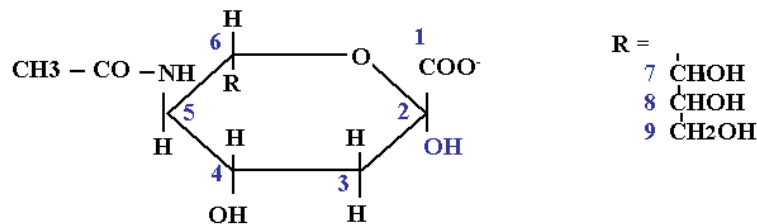
Acide αD Galacturonique



- Ce sont des constituants des Glycosaminoglycanes
- Leur rôle biologique est essentiel dans la détoxification hépatique.

1.5.10.3 Acide sialique = Acide N-acétylneuraminique (NANA)

L'acide neuraminique est le produit de condensation de : Acide pyruvique + D mannosamine. Ce sont des constituants des glycoprotéines et glycolipides de la paroi des cellules eucaryotes. L'acide sialique est l'acide N-acétylneuraminique (NANA).

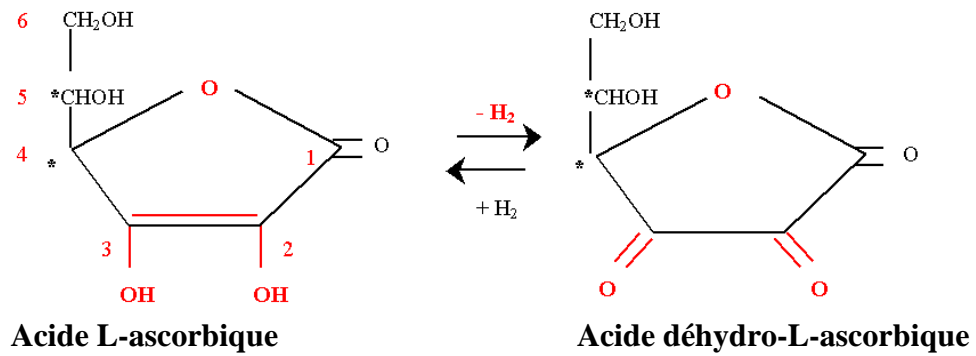


1.5.10.4 Acide ascorbique = vitamine C

Comme toutes les vitamines, la vitamine C n'est pas synthétisée par l'organisme et est nécessaire en faible quantité. Sa carence conduit au scorbut. C'est une vitamine hydrosoluble. Seule la forme L est active.

La vitamine C dérive d'un hexose, le glucose. La molécule comporte 6 carbones. Le premier carbone est porteur d'une fonction carboxylique formant un ester interne avec le carbone 4. Les carbones 2 et 3 sont porteurs d'une fonction enediol (2 hydroxyles sur 2 carbones échangeant une double liaison). L'acide ascorbique s'oxyde facilement en acide déhydro-L-ascorbique. Il participe aux processus d'oxydo-réduction cellulaires et joue un rôle d'anti-oxydant. Il est utilisé à ce titre comme additif alimentaire.

Acide ascorbique est le coenzyme de la prolylhydroxylase qui intervient dans la synthèse d'hydroxyproline. Elle intervient aussi dans la synthèse des stéroïdes. Sa carence entraîne des anomalies de la synthèse du collagène, la fragilité des parois vasculaires.



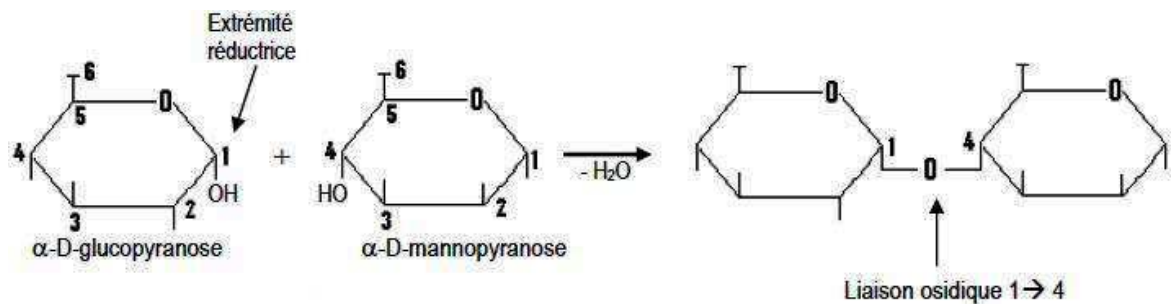
1.6. Les osides

1.6.1 Définition

Les osides sont des polymères d'oses liés entre eux par des liaisons de type osidique (ou glycosidique). On distingue les holosides dont l'hydrolyse ne libère que des oses et les hétérosides dont l'hydrolyse libère des oses et des substances non glucidiques..

1.6.2 Mode de liaison des oses

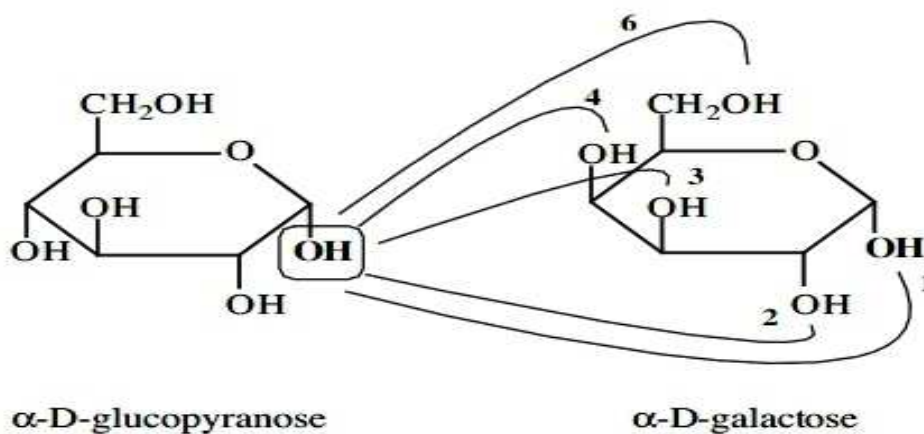
La liaison osidique s'établit entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses) que l'on place à gauche et un hydroxyle quelconque d'un autre ose



Trois types de liaisons peuvent se former :

- OH semi-acétalique + OH alcool primaire (diholoside réducteur, 1OH semi-acétalique libre)
- OH semi-acétalique + OH alcool secondaire (diholoside réducteur : idem)
- OH semi-acétalique + OH semi-acétalique (diholoside non réducteur, pas de OH semiacétalique libre)

Exemple : D-glucose et D-galactose

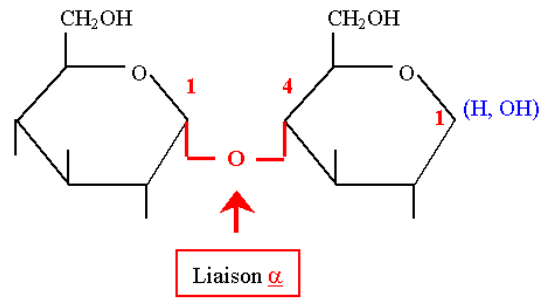


1.6.3 Les principaux diholosides

A. Le Maltose

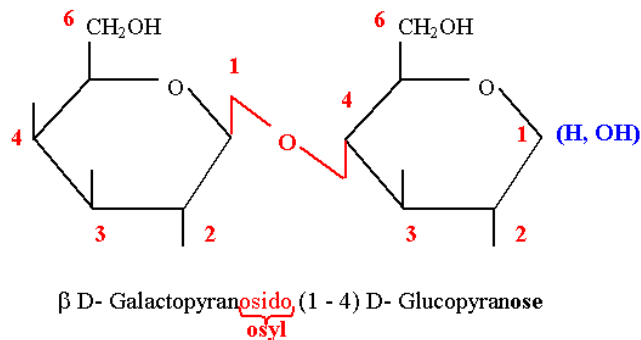
- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-4. C'est un oside réducteur.
- Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la maltase.

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



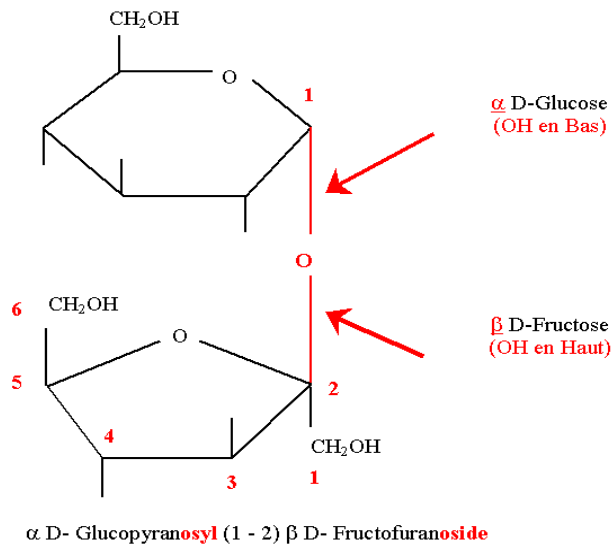
B. Le Lactose

- Il est présent dans le lait de tous les mammifères.
- C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Gal et d'une molécule de Glc unies par une liaison β 1-4 osidique.



C. Le Saccharose

- C'est un diholoside non réducteur, très répandu dans les végétaux. C'est le sucre de table.
- Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre. Par hydrolyse il donne naissance à un mélange lévogyre. Ceci s'explique car, dans le mélange, le pouvoir rotatoire lévogyre du fructose ($- 92^\circ$) est supérieur au pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose ($+ 52^\circ$). Cette propriété a valu au mélange le nom de sucre interverti.
- Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une α glucosidase ou une β fructosidase.

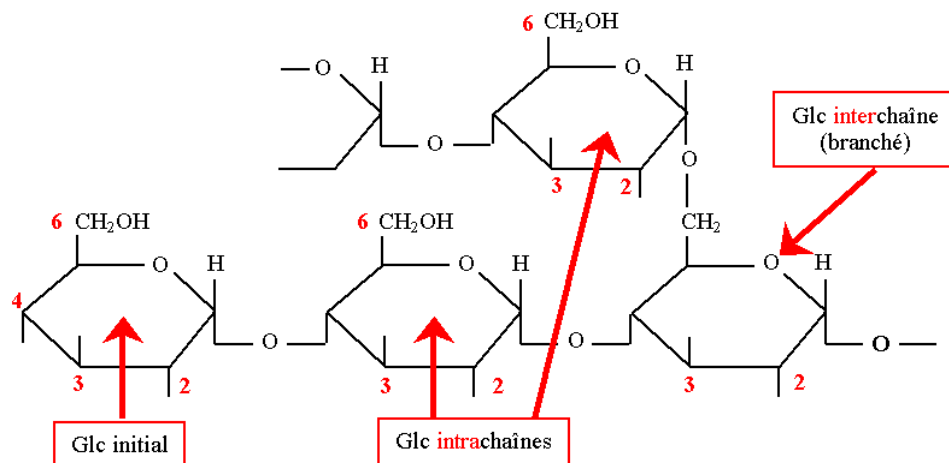


1.6.4 Les polysides

Les polysides homogènes sont constitués d'un seul type d'ose. Ce sont soit des polysides de réserve (amidon, glycogène) soit des polysides de structure (cellulose). Contrairement aux protéines et aux acides nucléiques, le poids moléculaire des polysides n'est pas défini car leur programme de synthèse est déterminé par les enzymes.

A. L'Amidon

- C'est le polyside végétal le plus abondant (réserve glucidique), qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal.
- Il est synthétisé dans les grains d'amyloplastes des cellules végétales.
- Son poids moléculaire est variable selon l'espèce végétale et peut atteindre plusieurs millions.
- Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en α 1-4 et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en α 1-6.



B. Le Glycogène

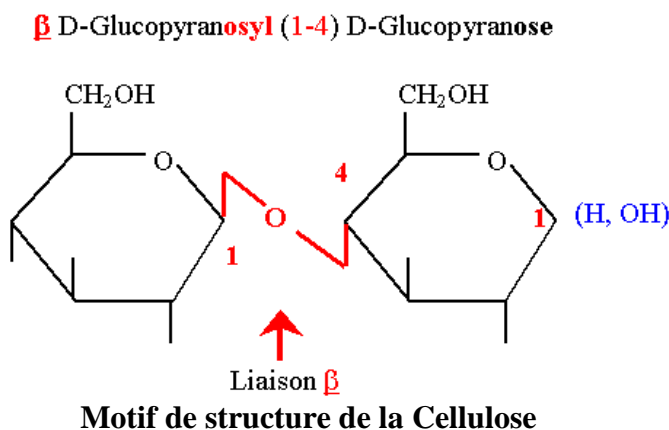
- C'est la forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles
- C'est un polyside plus ramifié que l'amidon car ses branchements sont plus nombreux (liaisons α 1-6) et plus rapprochés.

C. La Cellulose

- C'est un polyside linéaire qui représente 50 % du carbone végétal.

- Il est formé de l'union de 2 Glucoses unis en β 1-4 (cellobiose).

Il est hydrolysé par une β glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme.



1.6.5 Hydrolyse enzymatique des osides et polyosides

Les enzymes qui réalisent l'hydrolyse des osides peuvent être spécifiques de :

- la nature du substrat (spécificité principale)
- liaison glycosidique : position des carbones des fonctions OH impliquées (spécificité secondaire)
- de l'anomère : configuration de la forme de l'ose (spécificité secondaire)

A. Hydrolyse des polyosides lors de la digestion

L'amidon représente la moitié des glucides apportés par l'alimentation chez l'homme. Sa digestion se fait dans le tube digestif grâce à différents enzymes spécifiques.

- **Les α amylases** (α 1-4 glucosidases).

Elles agissent en n'importe quel point de la chaîne sur les liaisons α 1-4 pour donner des molécules de maltose et des dextrines limitées car leur action s'arrête au voisinage des liaisons α 1-6. Il existe une amylase salivaire, peu active car elle est inactivée par le pH acide de l'estomac et, surtout, une amylase pancréatique très active.

- **L'enzyme débranchant** ou α 1-6 glucosidase

Il scinde la liaison α 1-6 glucosidique c'est-à-dire les points de branchement. Il est présent dans la bordure en brosse de l'intestin.

- **La maltase**

Tous les maltoses obtenus précédemment sont hydrolysés en 2 molécules de glucose par la maltase (α 1-4 glucosidase).

B. Hydrolyse des diholosides

- La β fructosidase (saccharase ou invertine) hydrolyse le saccharose :

Saccharose \longrightarrow **Glucose + Fructose**

- La β galactosidase (lactase intestinale du nourrisson) hydrolyse le lactose :

Lactose \longrightarrow **Glucose + Galactose**

- La β glucosidase, absente chez l'homme, hydrolyse la cellulose.

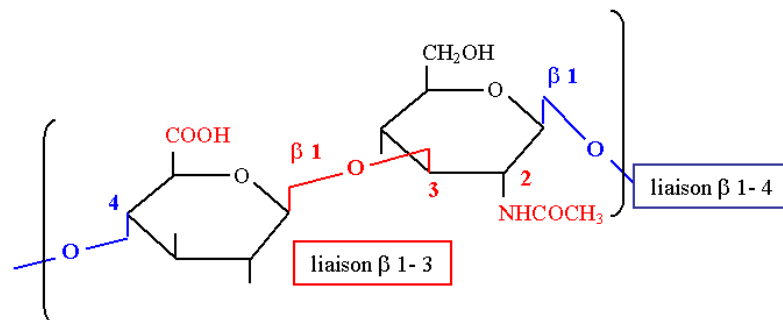
- La maltase est une α 1-4 glucosidase spécifique qui hydrolyse le maltose en 2 molécules de glucose.

1.6.6 Glycosaminoglycanes

Ce sont des polysides hétérogènes qui résultent de la polycondensation d'osamines et d'acides glucuroniques.

1. L'acide hyaluronique

- Il est présent dans l'humeur vitrée et dans les articulations où il a un rôle de lubrifiant.
- C'est le plus simple des glycosaminoglycanes. Il est constitué de motifs disaccharidiques répétés n fois :
[Acide β D glucuronique + N-acétyl D glucosamine]_n
- Les liaisons sont :
 - β 1-3 dans le motif
 - β 1-4 entre les motifs
- L'acide hyaluronique a un poids moléculaire très élevé et de très nombreuses charges négatives. Il n'y a pas de sulfates.
- Il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation, la hyaluronidase qui agit entre les chaînons, sur les liaisons β 1-4. Cette enzyme se retrouve dans les bactéries, le venin de serpent, le sperme où elle facilite la pénétration du spermatozoïde dans l'ovule lors de la fécondation en hydrolysant l'enveloppe de l'ovule.



2. Les chondroïtines sulfates

- On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage.
 - Elles sont constituées de la polycondensation de motifs disaccharidiques :
[Acide β D glucuronique + N-acétyl galactosamine]_n
 - Les liaisons sont également β 1-3 dans les motifs et β 1-4 entre les motifs.
 - Elles sont très riches en charges négatives en raison des groupements sulfates et uronates.
- Elles fixent donc fortement les cations. Les sulfates sont fixés en C4 ou C6 de la galactosamine.

3. L'héparine

- C'est un anticoagulant physiologique qui est présent dans de nombreux tissus (foie, poumon, reins, coeur).
- Elle est constituée de la polycondensation de :
[Acide α D glucuronique + D Glucosamine N-Sulfate]_n
- Les liaisons sont α 1-4 dans le motif et entre les motifs.

- 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.

1.6.7 Les glycoprotéines

1.6.7.1 Définition

Ce sont des hétéroprotéines qui résultent de l'union d'une fraction glucidique (de type oligoside) et protéique par des liaisons covalentes. Elles sont très répandues dans la nature et ont des fonctions biologiques très variées. Elles renferment plus de 5 % de glucides.

1.6.7.2 La fraction glucidique

On trouve 4 groupes de glucides :

- Oses : D mannose D galactose
- 6-désoxyhexoses : L fucose (6 désoxy L galactose)
- Glucosamine et galactosamine souvent acétylées
- Acide N-acétylneuraminique (NANA) souvent terminal qui donne leur caractère acide aux glycoprotéines.
- Enchaînement glucidique souvent ramifié, caractéristique (glycosyl-transférases spécifiques).

1.6.7.3 Liaison des fractions glucidiques et protéiques

La liaison se fait entre le groupement réducteur terminal de la fraction glucidique et un acide aminé de la protéine au niveau :

- d'une fonction alcool d'un acide aminé alcool (sérine, thréonine) = liaison O-Glycosidique
- d'une fonction amide de la glutamine ou de l'asparagine : liaison N-glycosidique
- la liaison se fait sur un motif spécifique, dans un environnement approprié de la protéine.

1.6.7.4 Rôle biologique des fractions glucidiques

- Elles permettent la reconnaissance spécifique par d'autres protéines comme les lectines.
- Elles interviennent dans l'interaction cellule-cellule : contact, transfert d'information,...
- Elles influencent le repliement des protéines.
- Elles protègent les protéines contre les protéases.
- La spécificité des groupes sanguins dépend de la fraction glucidique des glycoprotéines des globules rouges.

1.6.7.5 Les principales glycoprotéines

- Les hormones hypophysaires : LH et FSH.
- Les glycoprotéines du plasma : Orosomucoïdes, haptoglobine.
- Les glycoprotéines du blanc d'oeuf : ovalbumine.
- Les glycoprotéines végétales ou lectines, sont des réactifs utilisés pour leurs propriétés d'agglutination des globules rouges, leurs propriétés mitogènes, etc.