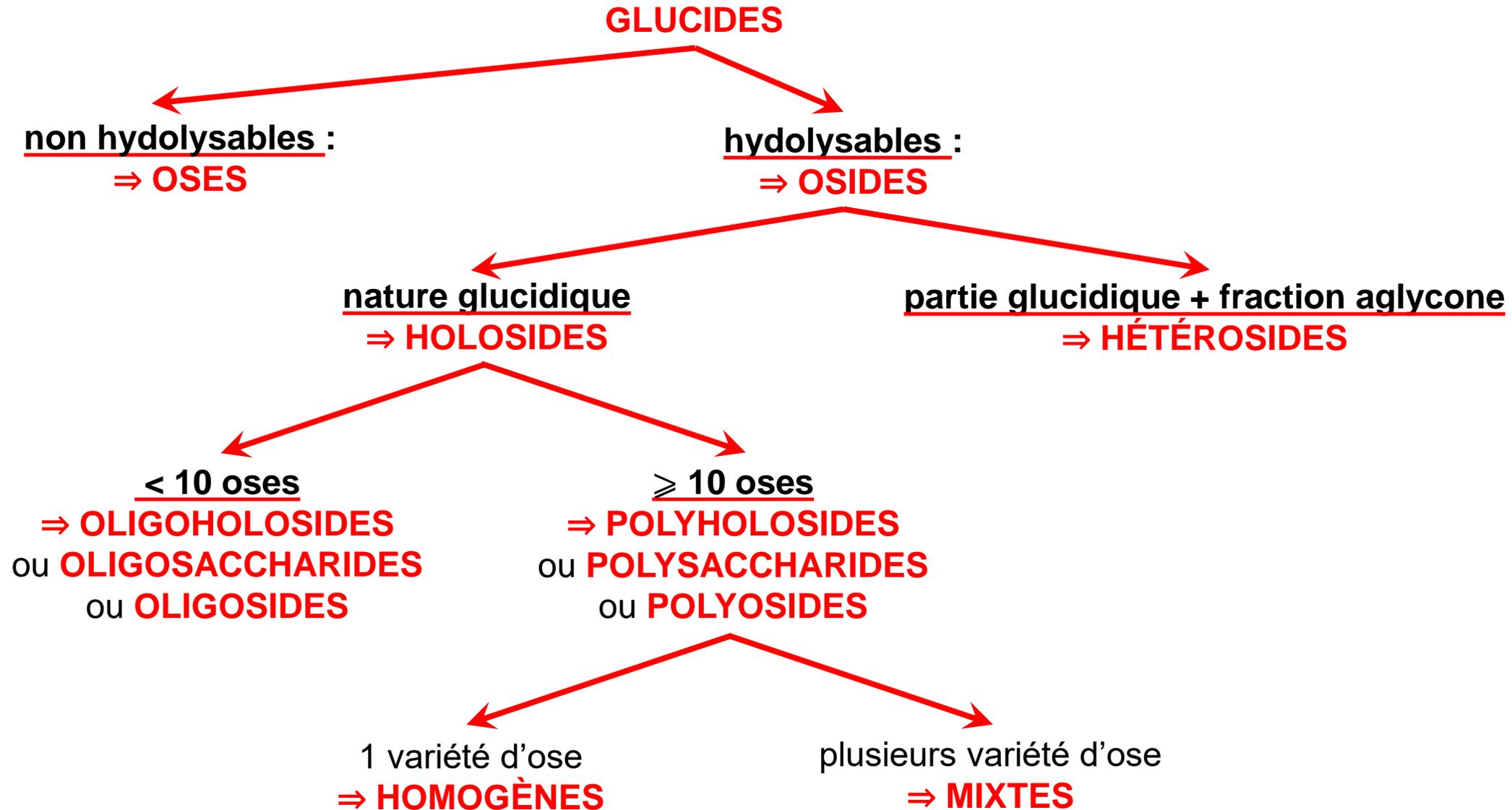


4 catégories de biomolécules
pouvant être les substrats d'enzymes

- **les glucides**
- **les lipides**
- **les protides (→ B3P)**
- **les acides nucléiques (→ BMAN2G)**

LES GLUCIDES

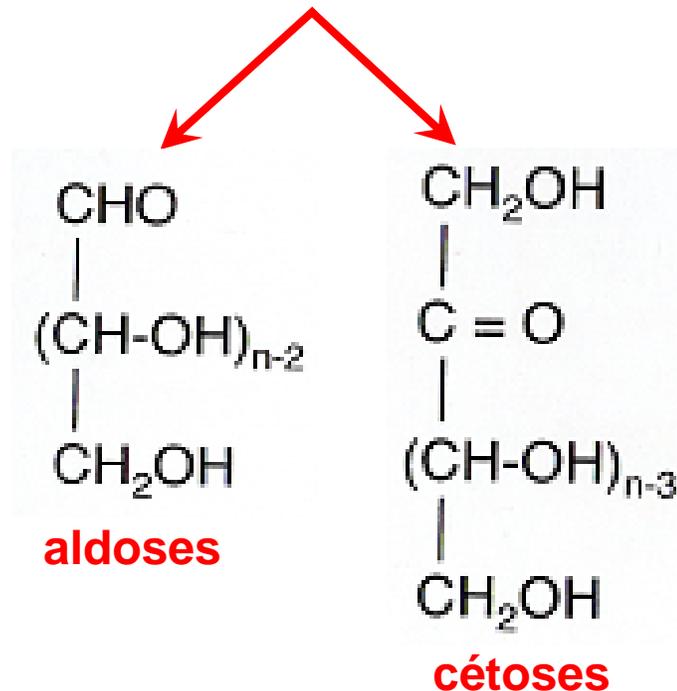


1. Les oses

définition : **oses** : polyhydroxyaldéhydes (polyalcools avec une fonction aldéhyde) ou polyhydroxycétone (polyalcools avec une fonction cétone) dont la formule brute est $C_n (H_2O)_n$.

Caractérisés par le nombre n d'atomes de carbone (trioses, tétroses, pentoses, hexoses) et par la nature du groupement carbonylé.

⇒ distinction entre:

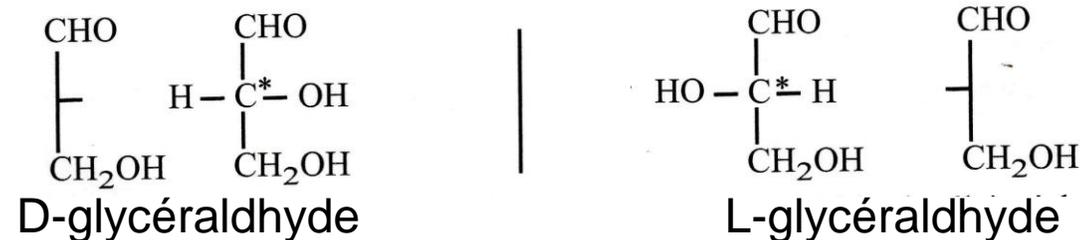


1. Les oses

1.1. Les aldoses

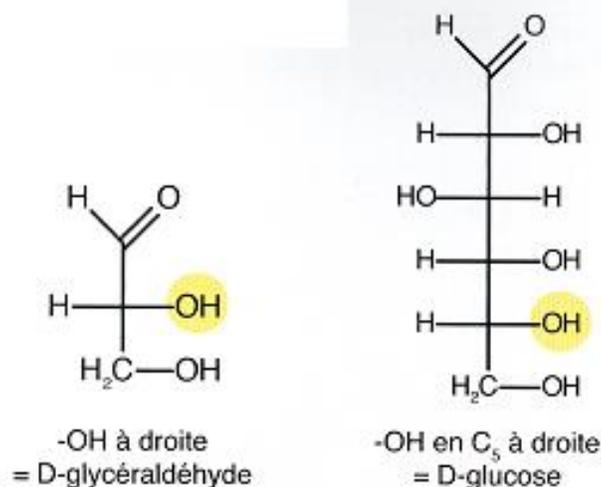
1.1.1. Structure linéaire

Tous issus du glycéraldéhyde qui présente deux énantiomères :

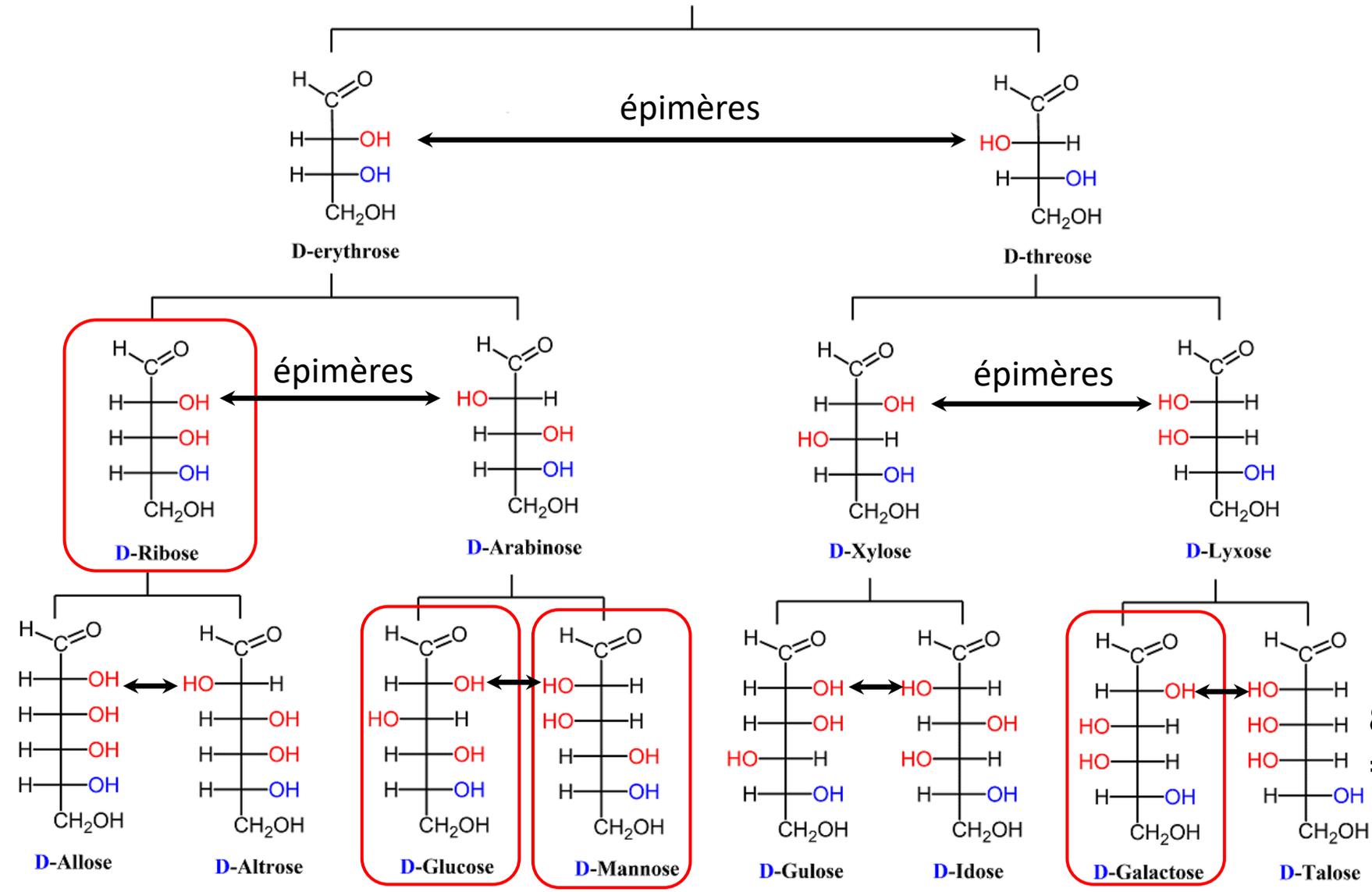
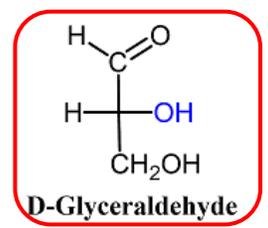


- Si groupement hydroxyle (fonction alcool -OH) du dernier carbone asymétrique C* à droite avec la projection de Fischer ⇒ énantiomère de série D
- Si groupement hydroxyle du dernier asymétrique C* à gauche avec la projection de Fischer :
⇒ énantiomère de série L

Majorité des oses naturels : série D



Insertion d'un nouveau C*
 ⇒ apparition d'un nouvel **épimère**



8 D-aldohexoses
 ⇒ **16 aldohexoses**

1. Les oses

1.1. Les aldoses

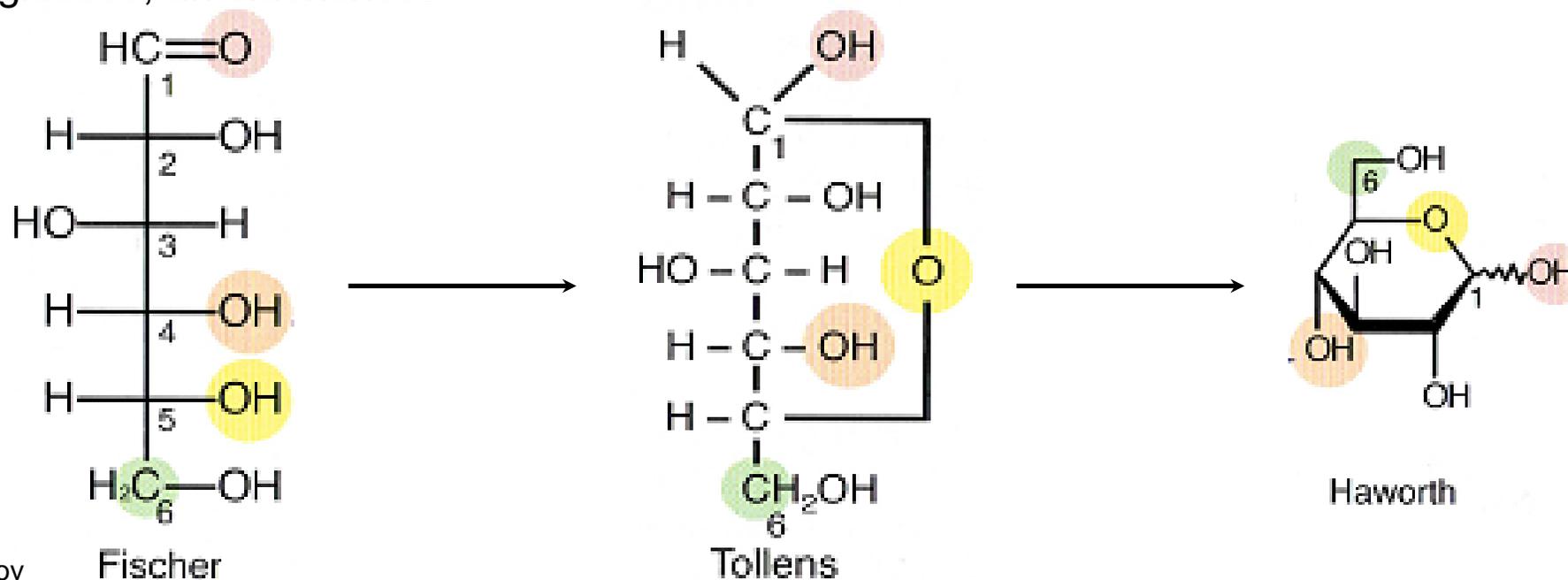
1.1.1. Structure linéaire

1.1.2. Cyclisation

99 % des aldoses sont sous forme pyrane ⇒ réaction d'hémiacétylation entre le C₁ et le C₅ pour pour les aldoses à plus de 4 C

⇒ réaction d'hémiacétylation entre le C₂ et le C₆ pour pour les aldoses à plus de 5 C

Exemple : le D-glucose, un aldohexose



1. Les oses

1.1. Les aldoses

1.1.1. Structure linéaire

1.1.2. Cyclisation

- Règles de la représentation de Haworth :
- un hémiacétal à 6 atomes donne un pyrane, celui à 5 atomes la forme furane
 - le plan équatorial est horizontal et perpendiculaire à la feuille.
 - les substituants (-H et -OH) se trouvant à droite dans la projection de Fischer sont dirigés vers le bas , ceux orientés vers la gauche sont dirigés vers le haut.
 - dans la série D, le groupement hydroxyle (-OH) du C1 est en dessous du plan du cycle \Rightarrow anomérie α (-OH en C1 en position E par rapport au -CH₂OH du C5)
Celui de l'anomère β est au dessus du cycle.

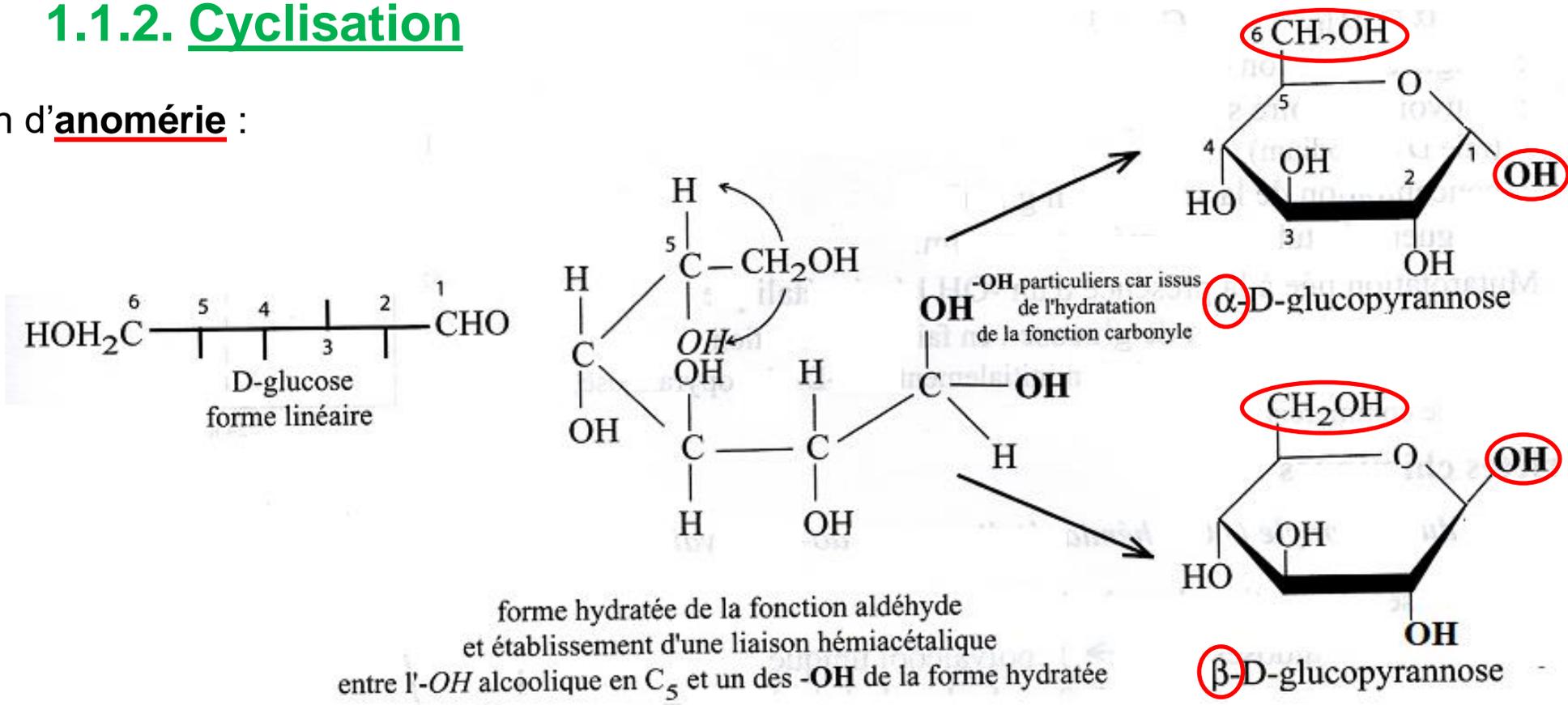
1. Les oses

1.1. Les aldoses

1.1.1. Structure linéaire

1.1.2. Cyclisation

Notion d'anomérie :



1. Les oses

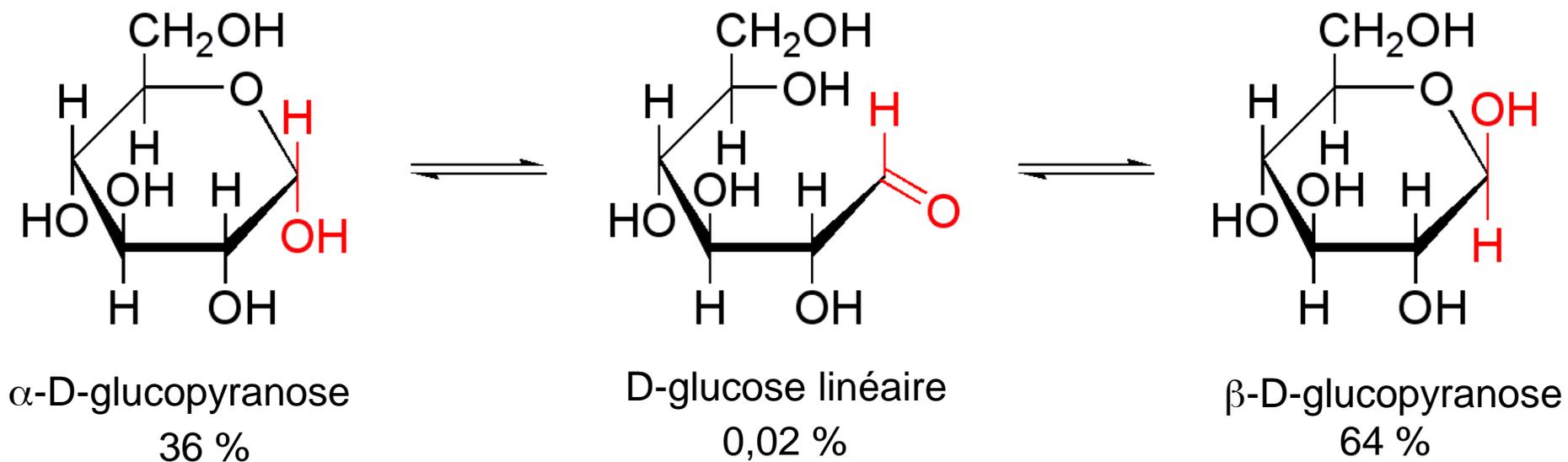
1.1. Les aldoses

1.1.1. Structure linéaire

1.1.2. Cyclisation

Le C1 est dit **anomérique** \Rightarrow 2 configurations possibles : α et β

Possibilité de passer d'une anomérie α du C1 à une anomérie β par mutarotation



1. Les oses

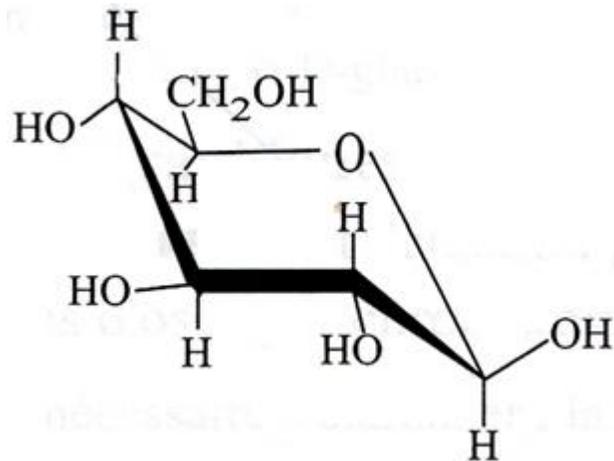
1.1. Les aldoses

1.1.1. Structure linéaire

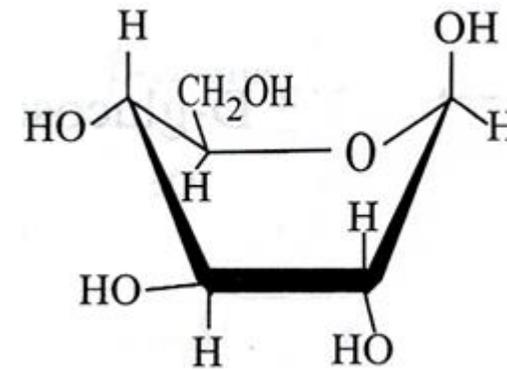
1.1.2. Cyclisation

1.1.3. Conformations

2 conformations possibles du β -D-glucopyranose :



conformation « chaise »
(majoritaire)



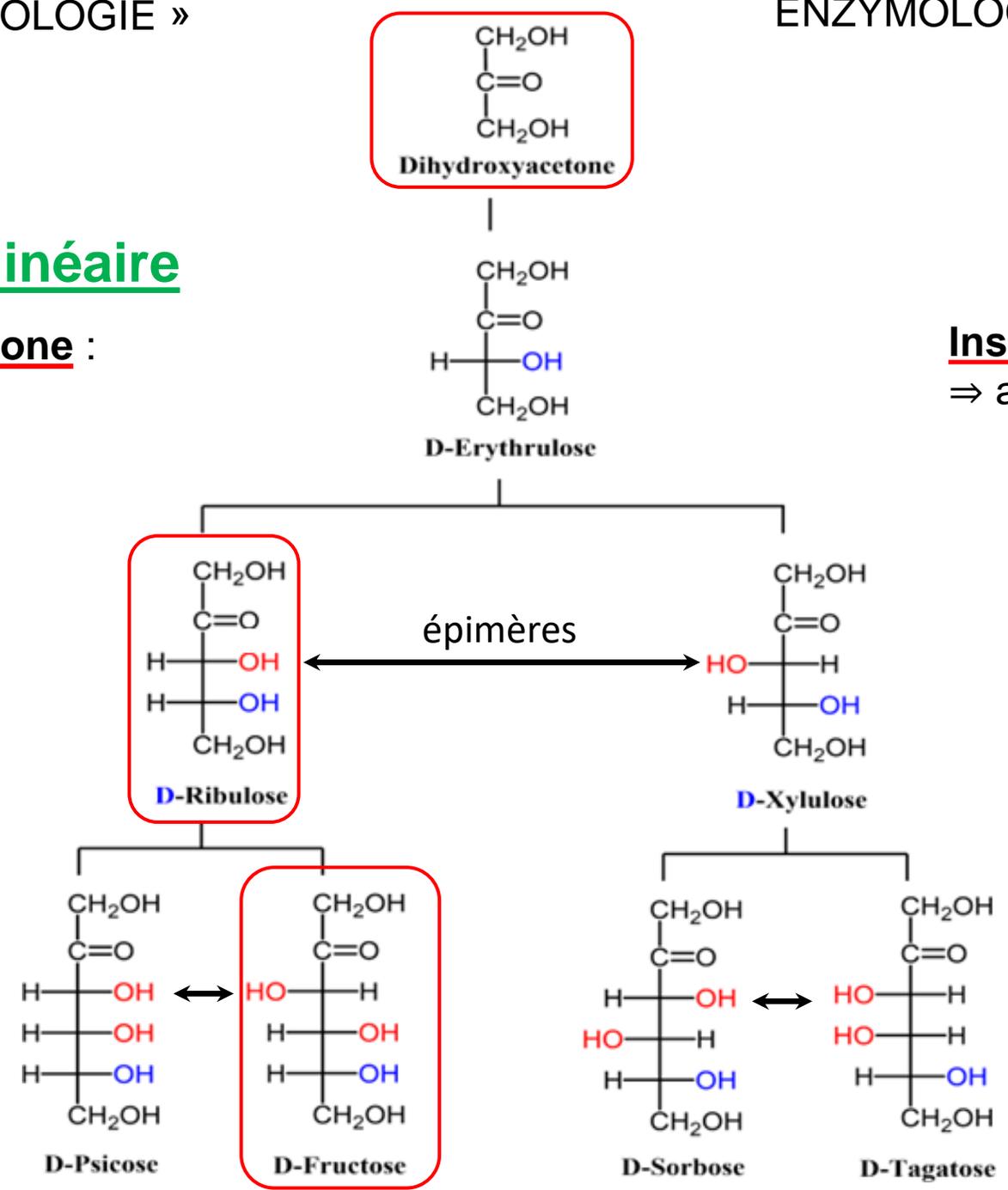
conformation « bateau »
(minoritaire)

1. Les oses

1.2. Les cétooses

1.2.1. Structure linéaire

Tous issus de la dihydroxyacétone :



Insertion d'un nouveau C*
 ⇒ apparition d'un nouvel épimère

4 D-cétohexoses
 ⇒ 8 cétohexoses

1. Les oses

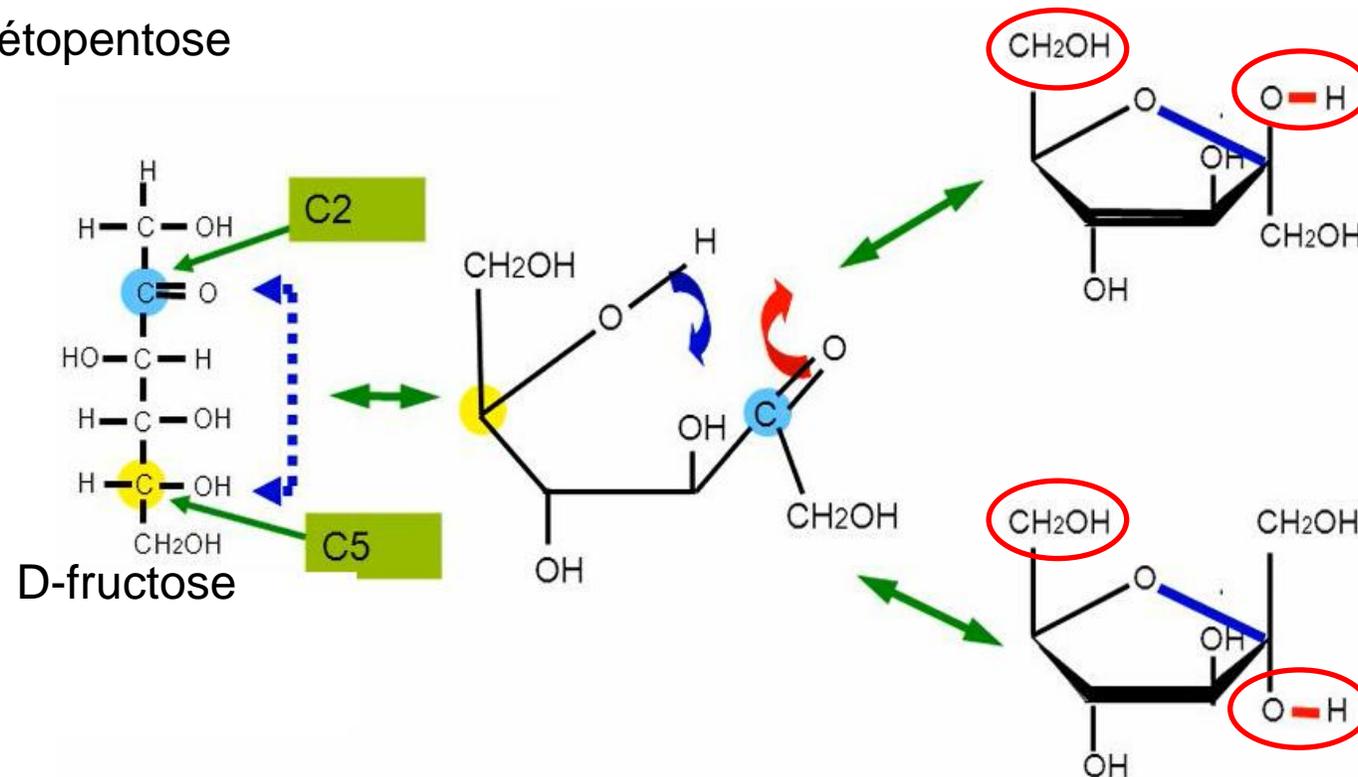
1.2. Les cétooses

1.2.1. Structure linéaire

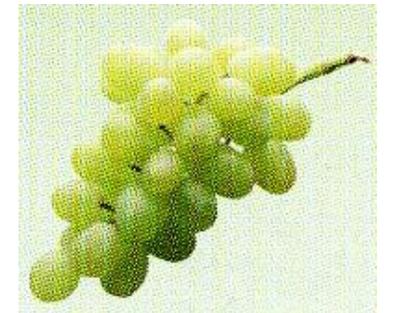
1.2.2. Cyclisation

Forme **furane**: \Rightarrow réaction d'hémiacétylation entre le C₂ et le C₅ pour pour les cétooses à plus de 5 C
 \Rightarrow réaction d'hémiacétylation entre le C₁ et le C₄ pour pour les cétooses à plus de 4 C

Exemple : le fructose, un cétopentose



β -D-fructofuranose



α -D-fructofuranose

1. Les oses

1.3. Les dérivés d'oses

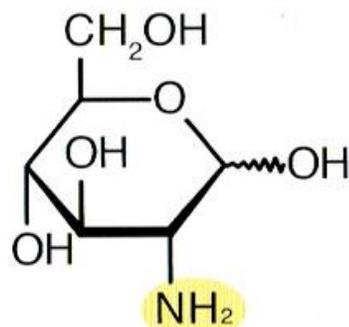
Les oses peuvent subir des modifications pour donner des dérivés d'oses :

1.3.1. Les dérivés aminés, ou osamines

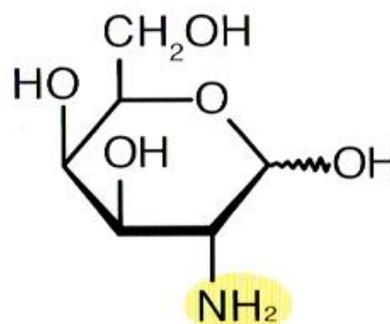
= **amination d'un groupement hydroxyle, généralement en C2 d'un aldose**

⇔ substitution d'une fonction alcool $-OH$ par une fonction amine $-NH_2$

Exemples :



D-glucosamine
(GlcN = 2-amino-2-désoxy-D-glucose)



D-galactosamine
(GalN)

Même propriétés des oses (pouvoir réducteur, cyclisation, mutarotation) + celles de l'amine primaire (équilibre acido-basique, formation d'amide avec les acides...)

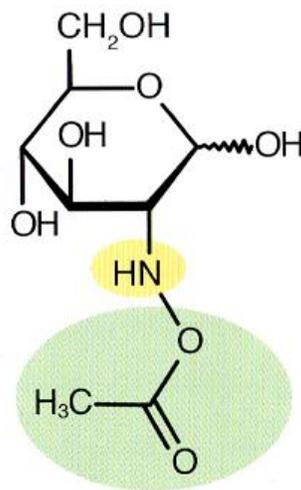
1. Les oses

1.3. Les dérivés d'oses

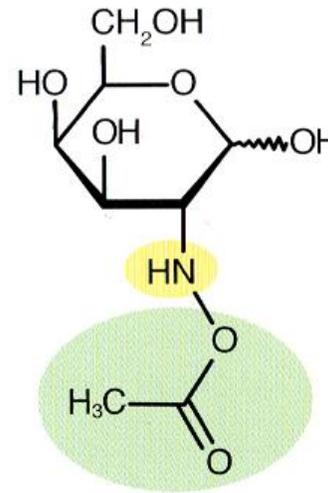
1.3.2. Les dérivés N-acétylés

= modification de la fonction amine des osamines en amides par condensation avec une molécule d'acide acétique

Exemples :



N-acétyl-D-glucosamine
(GlcNAc)



N-acétyl-D-galactosamine
(GalNAc)

1. Les oses

1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

cas n°1 :

oxydation en Cn autre que le C1
porteur de -CHO d'un aldose
⇒ **acide uronique**

1. Les oses

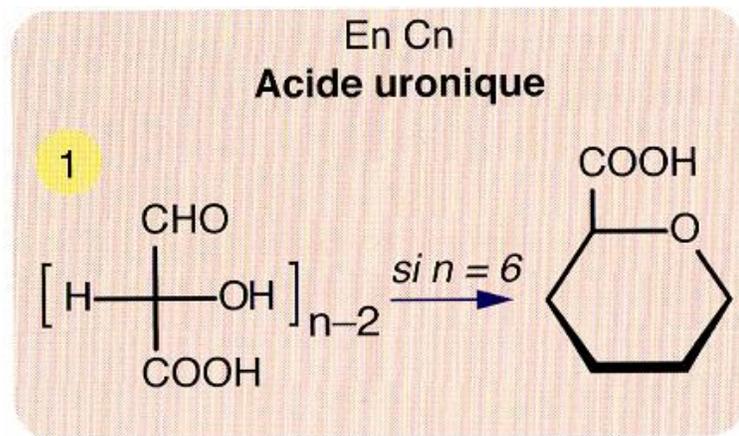
1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

cas n°1 :

oxydation en Cn autre que le C1
porteur de -CHO d'un aldose

⇒ acide uronique



1. Les oses

1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

cas n°1 :

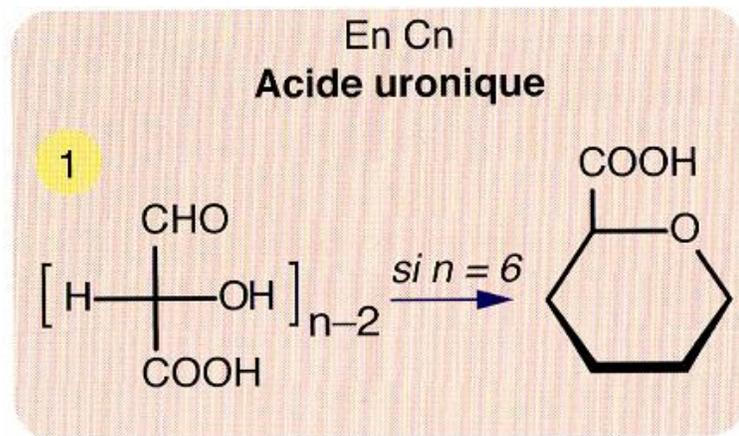
oxydation en Cn autre que le C1
porteur de -CHO d'un aldose

⇒ acide uronique

cas n°2

oxydation douce en C1 d'un aldose

⇒ acide aldonique



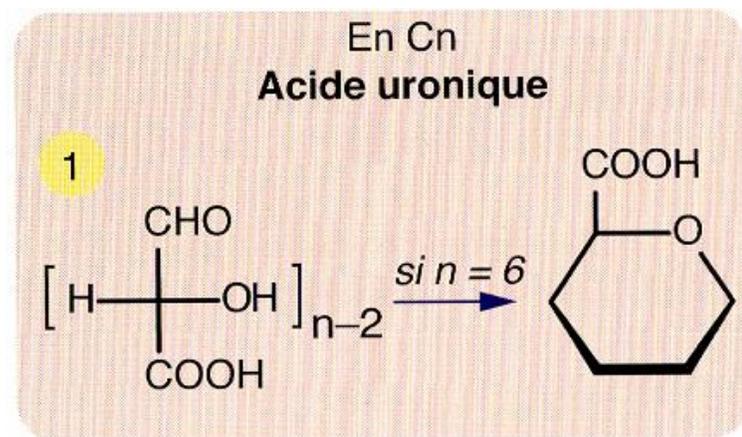
1. Les oses

1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

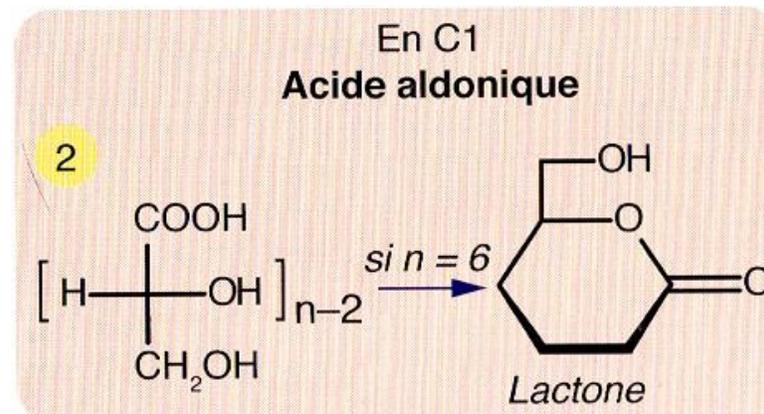
cas n°1 :

oxydation en Cn autre que le C1
porteur de -CHO d'un aldose
⇒ acide uronique



cas n°2

oxydation douce en C1 d'un aldose
⇒ acide aldonique



1. Les oses

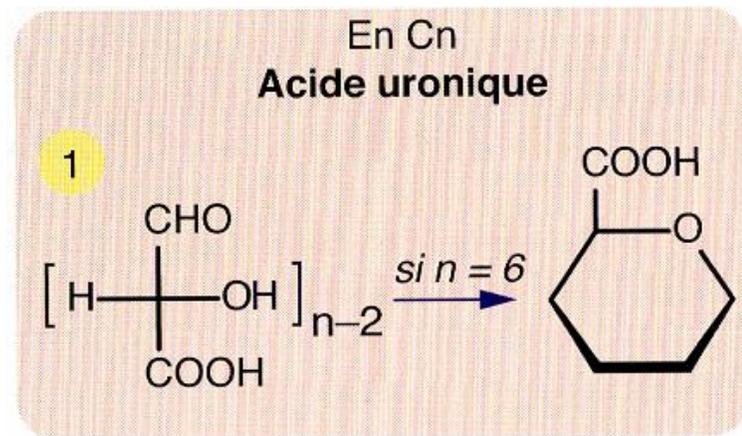
1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

cas n°1 :

oxydation en Cn autre que le C1 porteur de -CHO d'un aldose

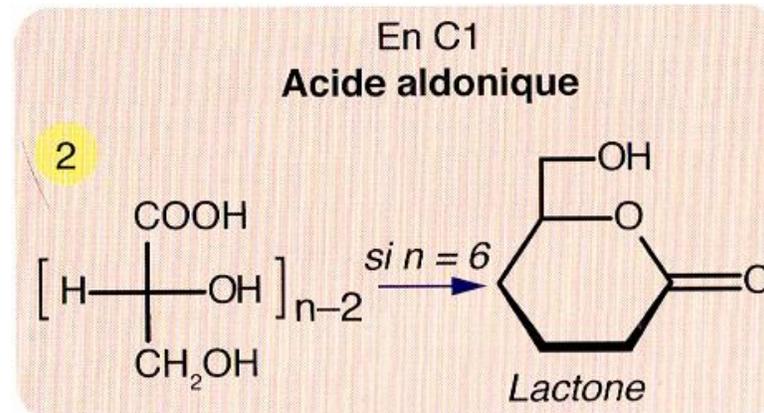
⇒ acide uronique



cas n°2

oxydation douce en C1 d'un aldose

⇒ acide aldonique



cas n°3

oxydation en C1 et Cn

⇒ acide aldarique

1. Les oses

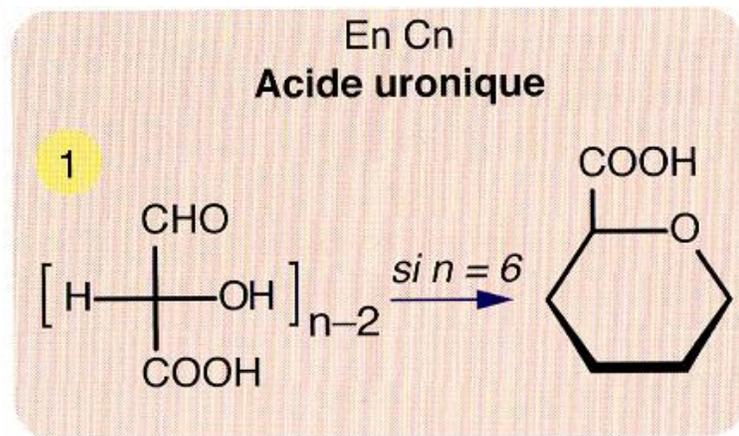
1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

cas n°1 :

oxydation en Cn autre que le C1 porteur de -CHO d'un aldose

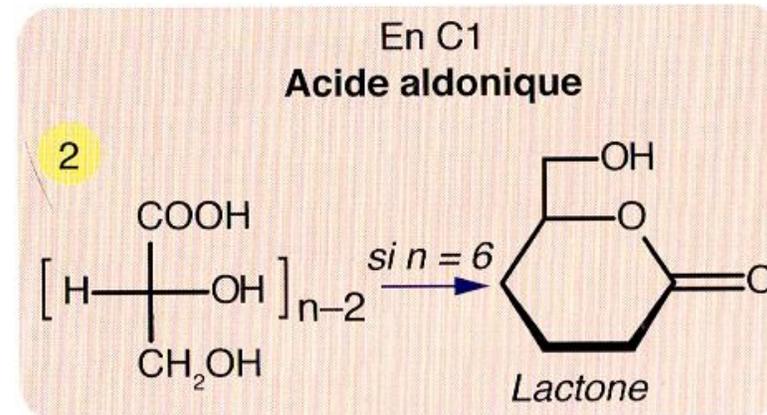
⇒ acide uronique



cas n°2

oxydation douce en C1 d'un aldose

⇒ acide aldonique



cas n°3

oxydation en C1 et Cn

⇒ acide aldarique

1. Les oses

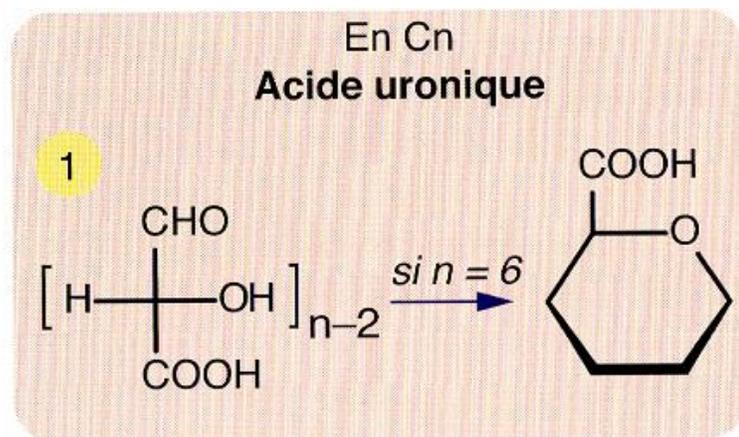
1.3. Les dérivés d'oses

1.3.3. Les dérivés par oxydation

cas n°1 :

oxydation en Cn autre que le C1 porteur de -CHO d'un aldose

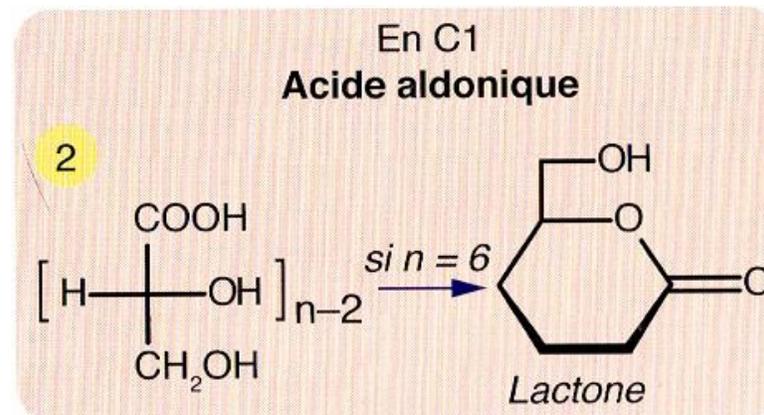
⇒ acide uronique



cas n°2

oxydation douce en C1 d'un aldose

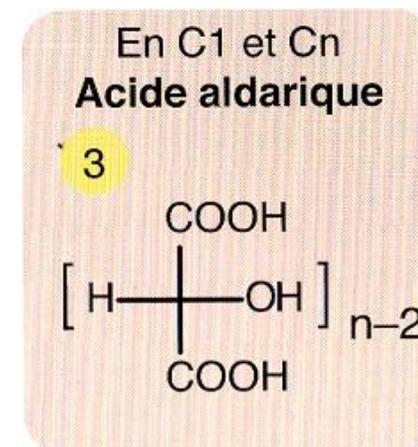
⇒ acide aldonique



cas n°3

oxydation en C1 et Cn

⇒ acide aldarique

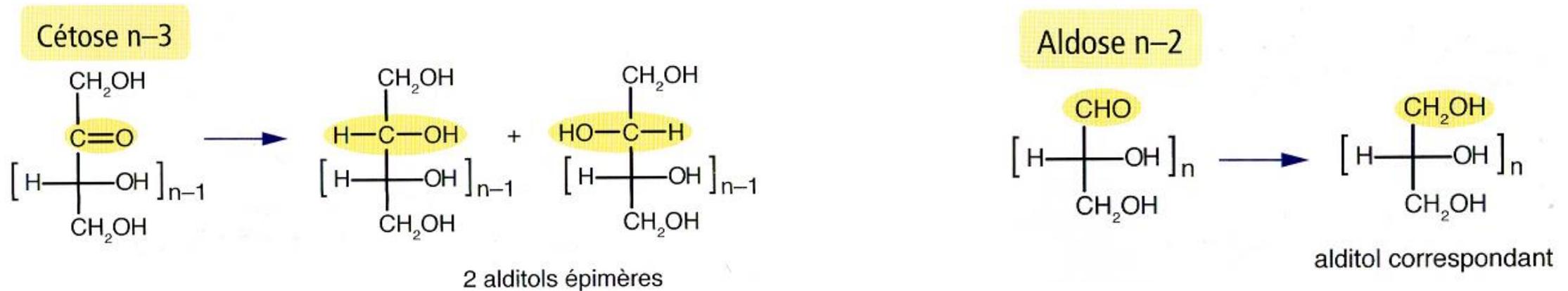


1. Les oses

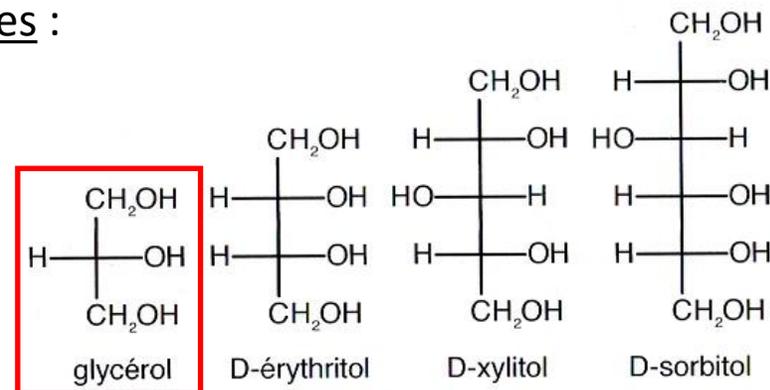
1.3. Les dérivés d'oses

1.3.4. Les dérivés par réduction

Réduction d'un aldose ou cétose ⇒ **formation de sucres-alcool linéarisé, polyols appelés alditols**



Exemples :



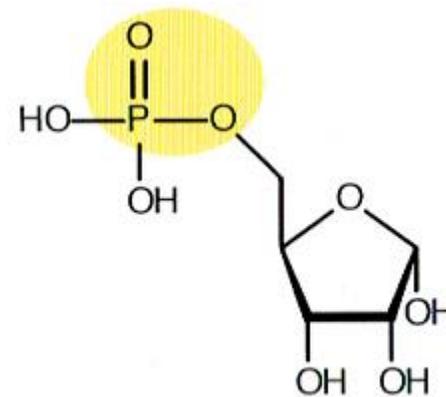
1. Les oses

1.3. Les dérivés d'oses

1.3.5. Les dérivés par estérification

Estérification majoritaire = phosphorylation (ajout d'un groupement phosphate) au niveau d'un alcool primaire d'un ose

Exemple :



ribose-5-phosphate

2. Les osides

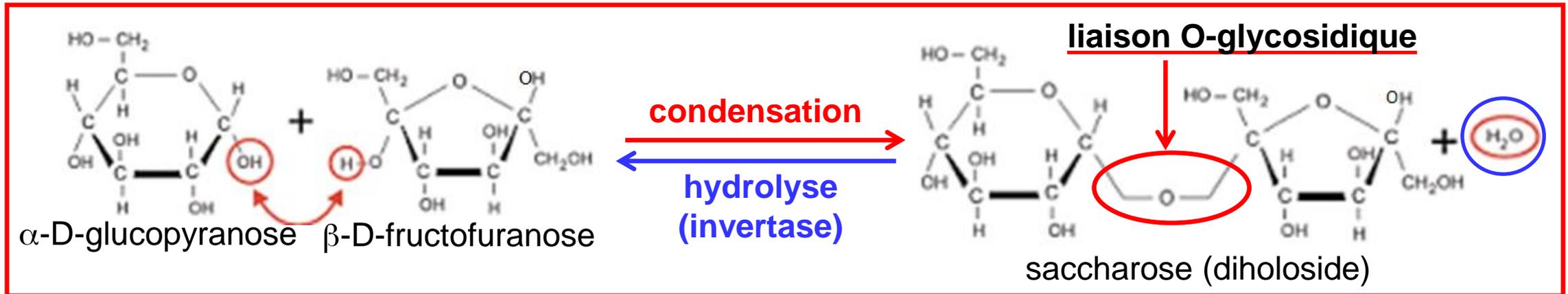
Définition : **oside** = glucide hydrolysable issu de la condensation de deux ou plusieurs oses

2.1. Les holosides

2.1.1. Les oligoholosides (ou oligosaccharides, ou oligosides)

Définition : **oligoholoside** = oside composé de moins de 10 oses reliés entre eux grâce à une réaction de condensation par une liaison O-glycosidique

Exemple : réaction de **formation** et d'**hydrolyse** du saccharose, ou α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-fructofuranoside



2. Les osides

2.1. Les holosides

2.1.1. Les oligoholosides (ou oligosaccharides, ou oligosides)

Définition : **condensation** = réaction chimique ou enzymatique au cours de laquelle se forme une liaison entre deux molécules ou deux parties d'une même molécule pour former une molécule, le condensat, et en éliminant une molécule simple comme l'eau

Définition : **hydrolyse** = réaction chimique ou enzymatique au cours de laquelle une liaison est rompue avec l'intervention d'une molécule d'eau

Définition : **liaison osidique** = liaison entre un ose cyclisé et une autre molécule (ose, oligoside, polyside, base azotée → acides nucléiques ; ou acide aminé → glycoprotéines, protéoglycane).

La liaison a lieu entre :

- le -OH réducteur du carbone anomérique de l'ose,
- le groupement acide d'une autre molécule (-OH d'un autre glucide, -COOH d'une autre molécule carboxylique, ou -NH₂ d'une autre molécule aminée)

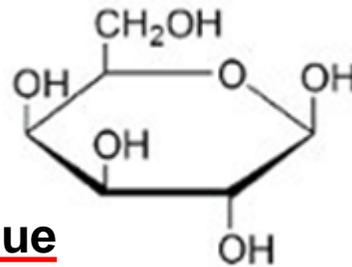
2. Les osides

2.1. Les holosides

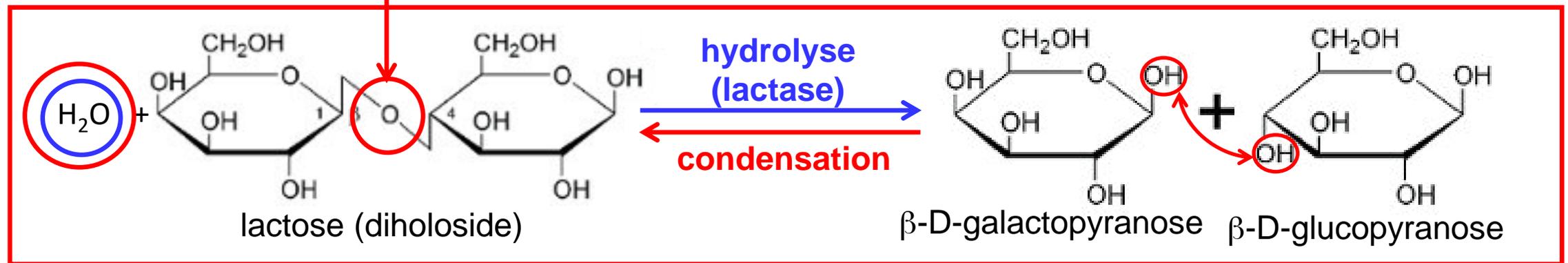
2.1.1. Les oligoholosides (ou oligosaccharides, ou oligosides)

Q1. Écrire l'équation d'**hydrolyse** et de **formation** du lactose, ou β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranoside, à partir du β -D-galactopyranose et du β -D-glucopyranose.

Donnée : β -D-galactopyranose :



liaison O-glycosidique

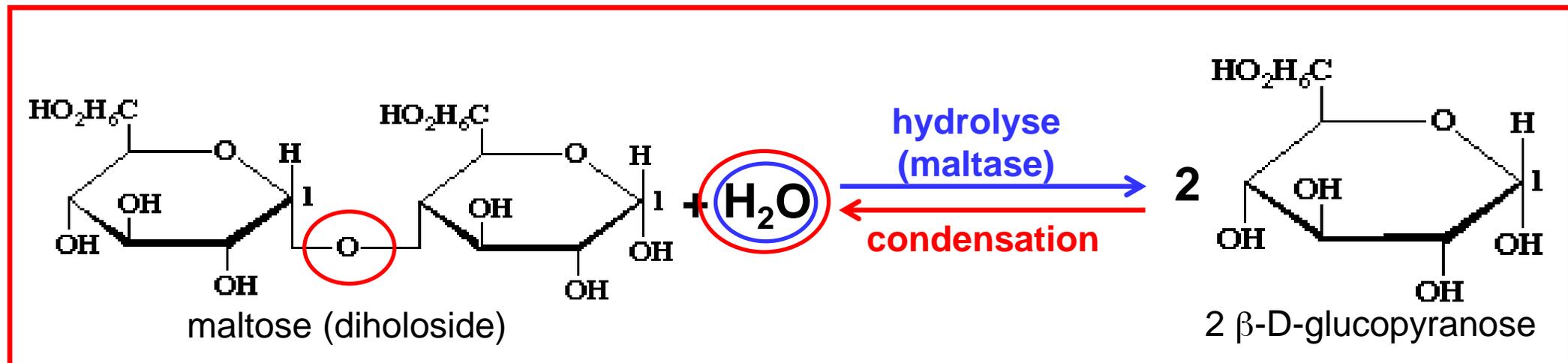


2. Les osides

2.1. Les holosides

2.1.1. Les oligoholosides (ou oligosaccharides, ou oligosides)

Q2. Écrire l'équation d'**hydrolyse** et de **formation** du maltose, ou β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranoside, à partir de deux résidus de β -D-glucopyranose.



2. Les osides

2.1. Les holosides

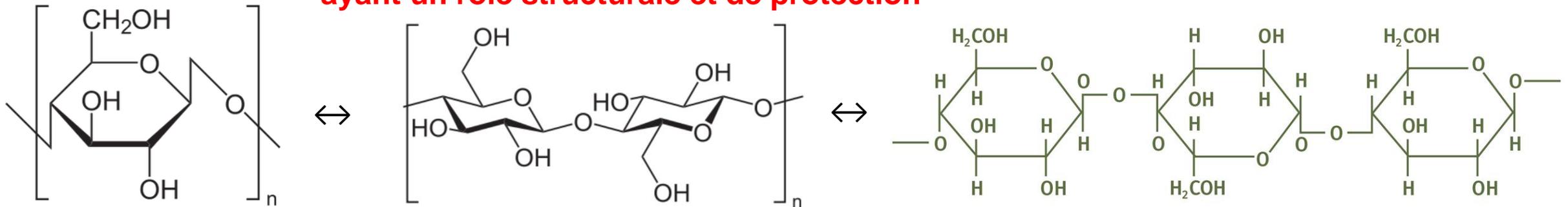
2.1.2. Les polyholosides homogènes

Définition : **polyholoside homogène** = polymère constitué d'au moins 10 monomères d'oses identiques liés entre eux par des liaisons O-osidiques

Les plus répandus du règne végétal : **cellulose** et **amidon** = **polymères de glucose**

2.1.2.1. Exemple de la cellulose

Définition : **cellulose** = polyholoside homogène constitué de milliers de monomères de β -D-glucopyranose organisés en chaîne linéaire polymère le plus abondant sur Terre faisant partie de la paroi des cellules végétales et ayant un rôle structurale et de protection



2. Les osides

2.1. Les holosides

2.1.2. Les polyholosides homogènes

2.1.2.1. Exemple de la cellulose

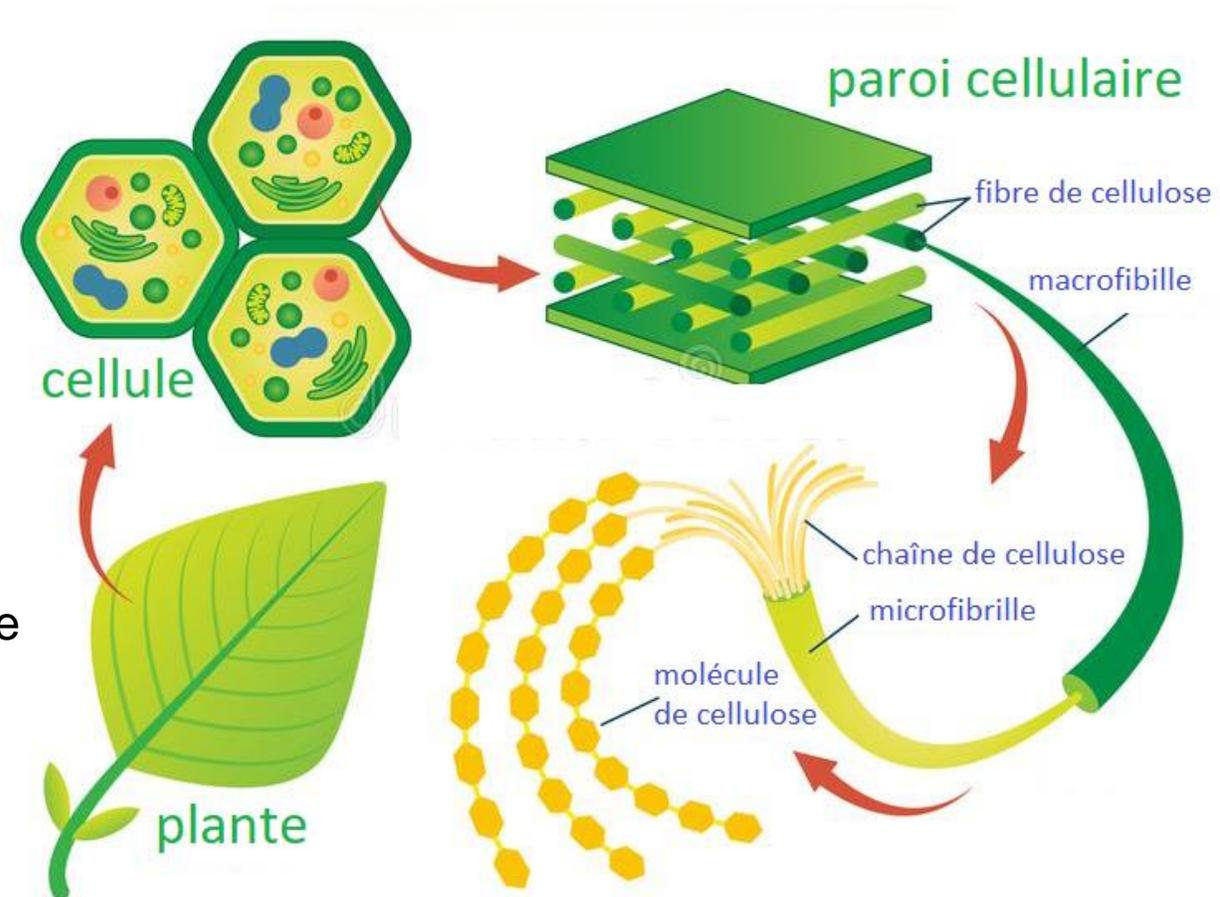
Les molécules de cellulose s'organise en chaînes linéaires :

⇒ assemblage des chaînes en microfibrilles

⇒ assemblage des microfibrilles en macrofibrilles

⇒ assemblage des macrofibrilles en fibres constitutives de la paroi

⇒ rôle structurale dans la forme et la protection de la cellule végétale



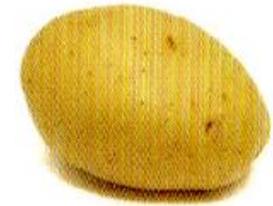
2. Les osides

2.1. Les holosides

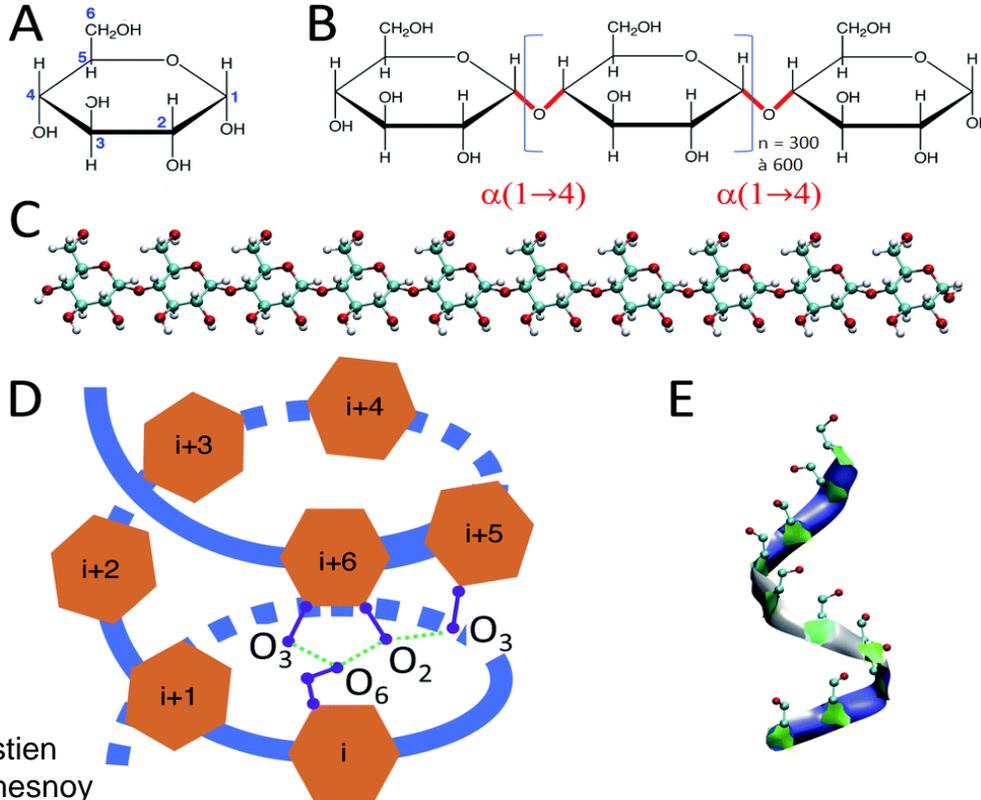
2.1.2. Les polyholosides homogènes

2.1.2.2. Exemple de l'amidon

Définition : **amidon** = polyholoside homogène constitué d'amylose et d'amylopectine
forme de réserve énergétique des végétaux



L'amylose :



Q3. Décrire la structure de l'amylose à partir des documents fournis

Homopolymère linéaire de 300 à 600 résidus d' α -D-glucopyranose liés par une liaison O-glycosidique entre le C1 et le C4

La chaîne d'amylose adopte une structure en hélice dont chaque tour est composé de 6 résidus d' α -D-glucopyranose

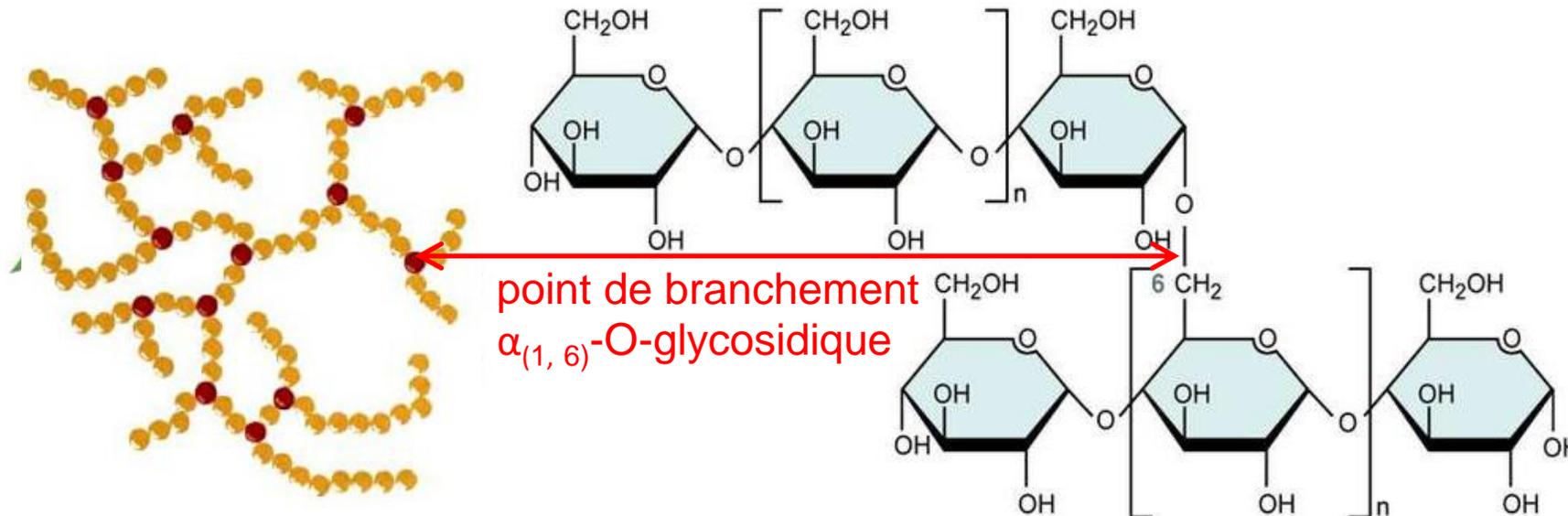
2. Les osides

2.1. Les holosides

2.1.2. Les polyholosides homogènes

2.1.2.2. Exemple de l'amidon

L'amylopectine :



Q4. Décrire la structure de l'amylopectine

*Homopolymère ramifié de résidus d' α -D-glucopyranose liés par une liaison $\alpha(1,4)$ -O-glycosidique entre le C1 et le C4
Les points de branchement entre chaînes d'effectue par une liaison $\alpha(1,6)$ -O-glycosidique entre le C1 et le C6*

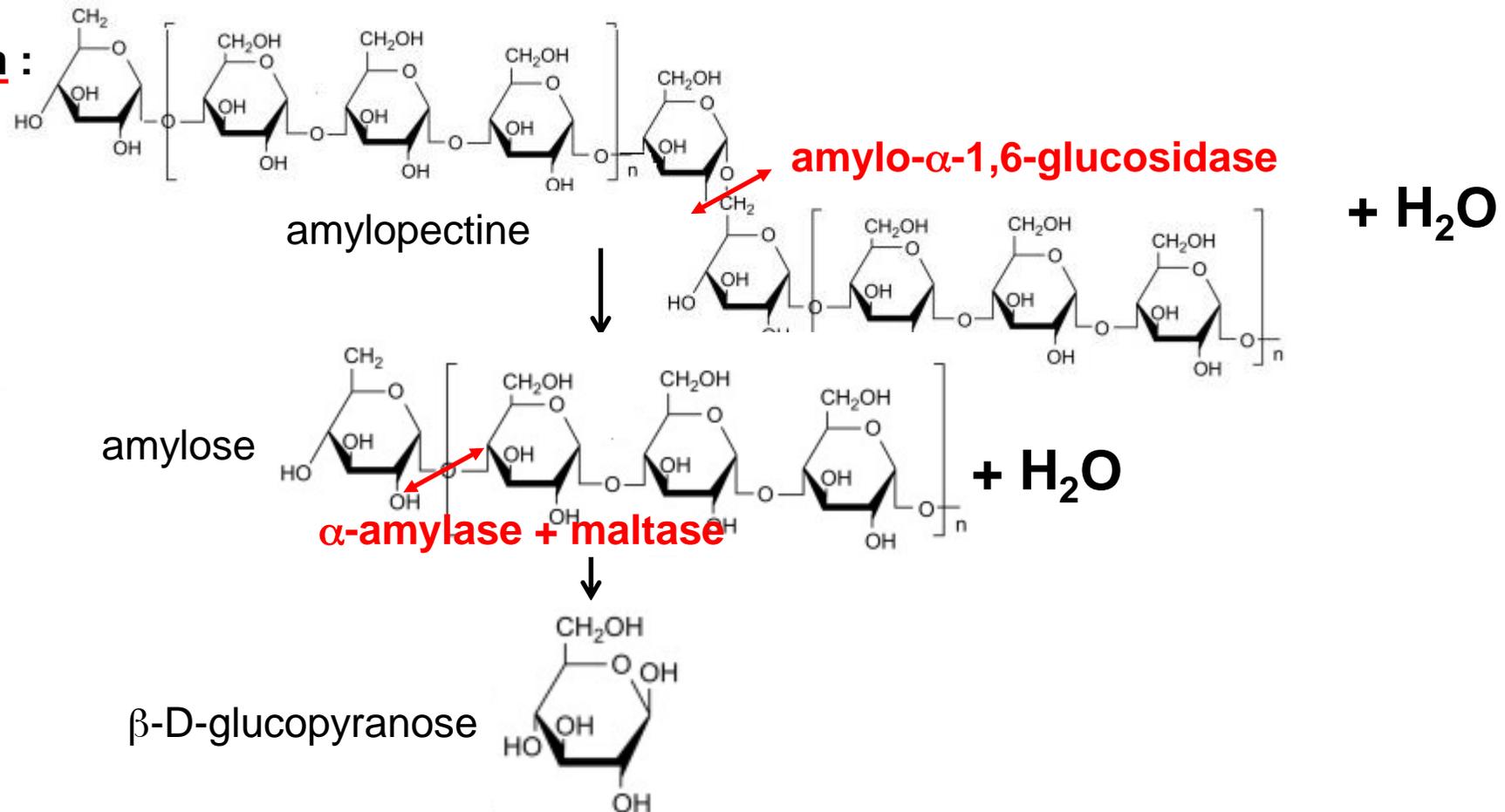
2. Les osides

2.1. Les holosides

2.1.2. Les polyholosides homogènes

2.1.2.2. Exemple de l'amidon

Hydrolyse de l'amidon :



2. Les osides

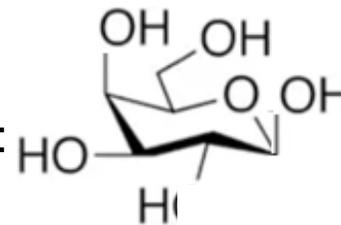
2.1. Les holosides

2.1.3. Les polyholosides mixtes

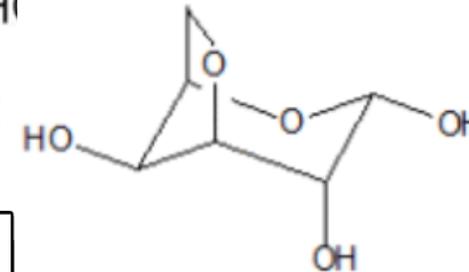
Définition : **polyholoside mixte** = polymère constitué d'au moins 10 unités répétées constituées d'oses différents liés entre eux par des liaisons O-osidiques

Exemple : l'agarose

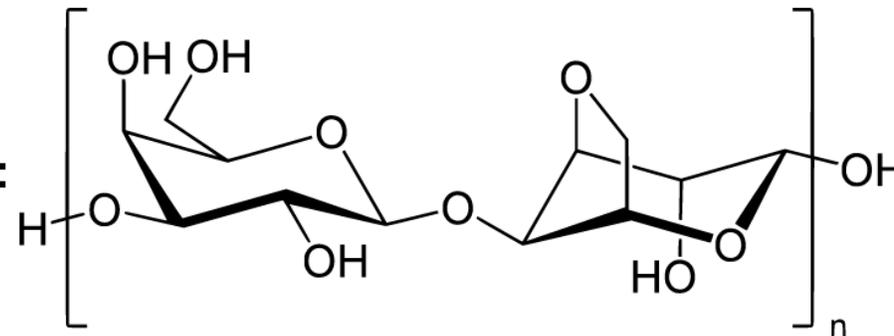
= monomère constitué de deux oses : - le β -D-galactose :



- le 3,6-anhydrogalactose :



⇒ **monomère répété de l'agarose** :

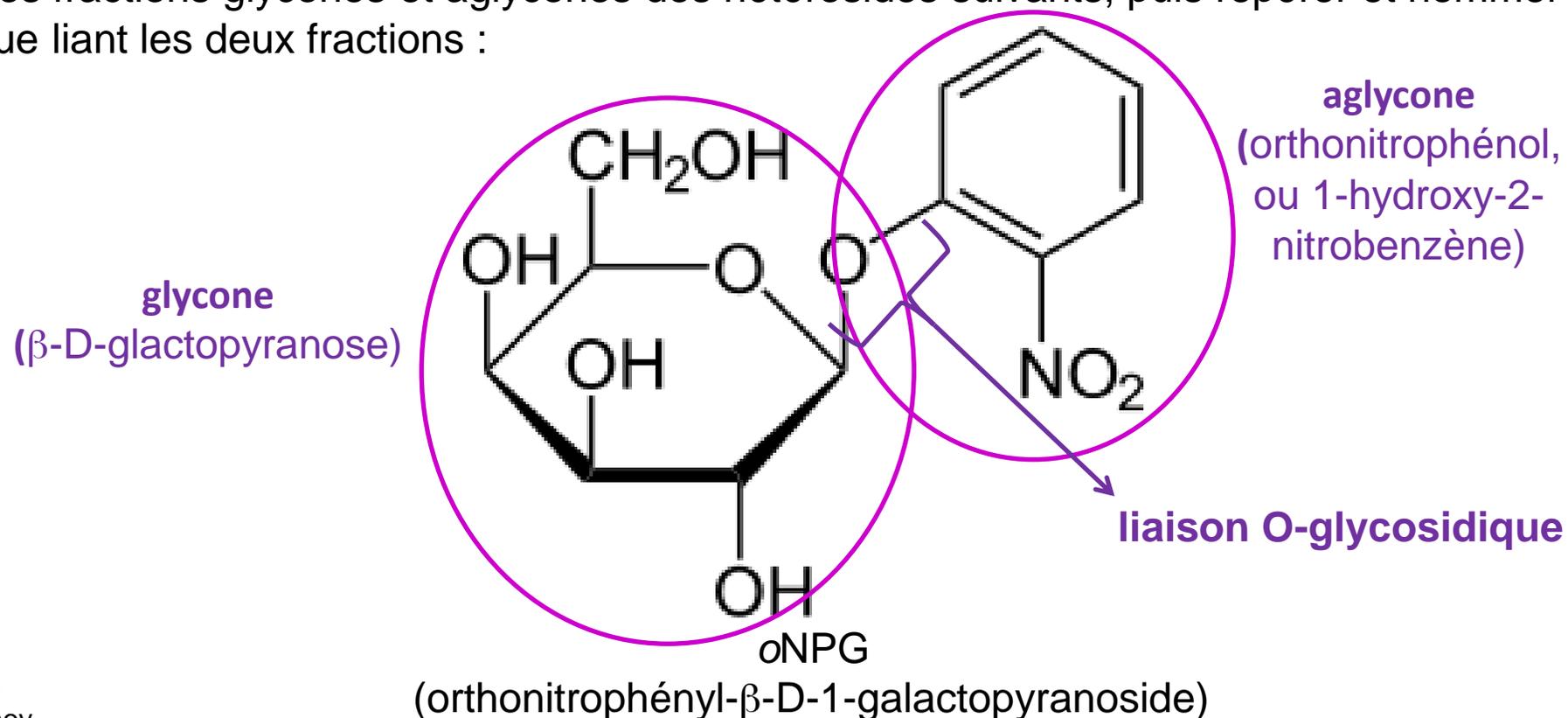


2. Les osides

2.2. Les hétérosides

Définition : **hétéroside** = molécule issue de la condensation entre un ose ou oligoside, partie appelée glycone, et d'une substance non glucidique, partie appelée aglycone ou agénine, et reliées par une liaison glycosidique (O, N ou S-glycosidique)

Q5. Entourer les fractions glycones et aglycones des hétérosides suivants, puis repérer et nommer la liaison glycosidique liant les deux fractions :

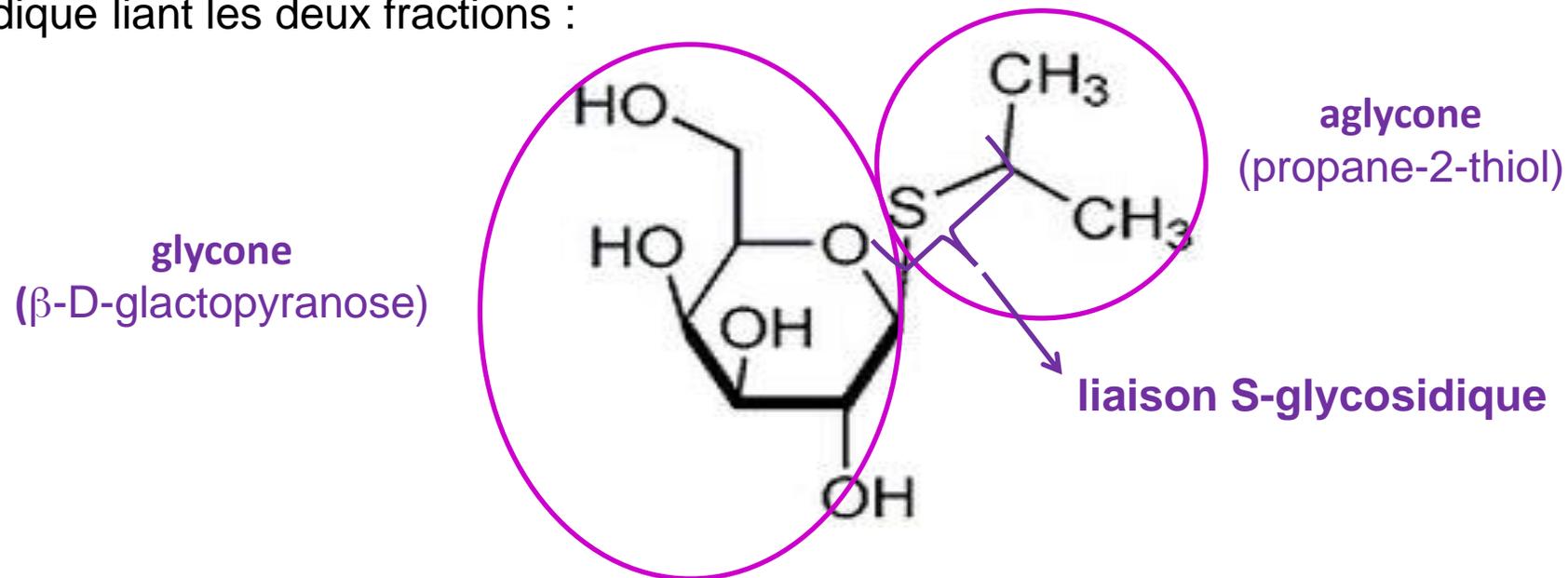


2. Les osides

2.2. Les hétérosides

Définition : **hétéroside** = molécule issue de la condensation entre un ose ou oligoside, partie appelée glycone, et d'une substance non glucidique, partie appelée aglycone ou agénine, et reliées par une liaison glycosidique (O, N ou S-glycosidique)

Q5. Entourer les fractions glycones et aglycones des hétérosides suivants, puis repérer et nommer la liaison glycosidique liant les deux fractions :



IPTG

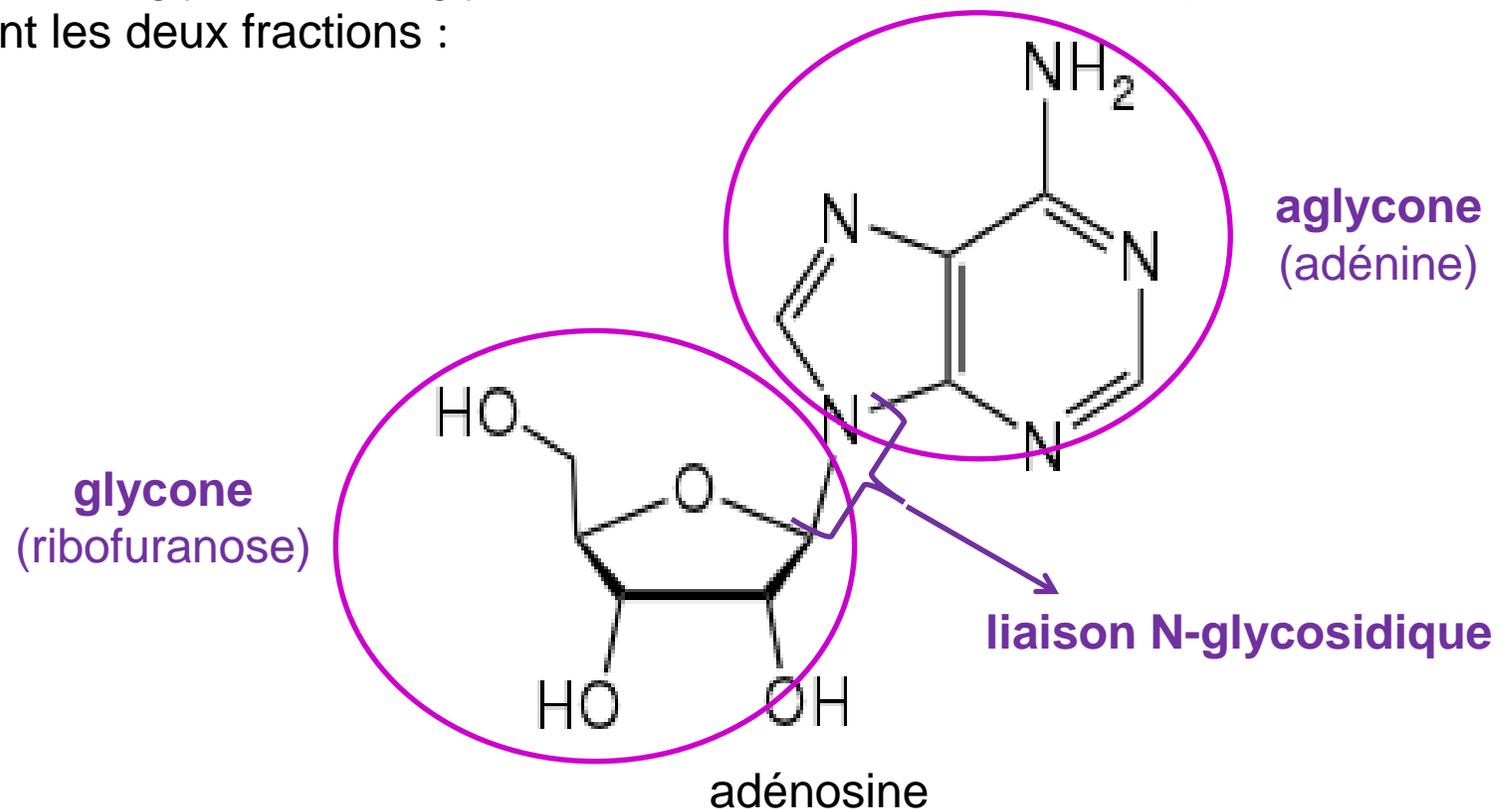
(isopropyl- β -D-1-thiogalactopyranoside)

2. Les osides

2.2. Les hétérosides

Définition : **hétéroside** = molécule issue de la condensation entre un ose ou oligoside, partie appelée glycone, et d'une substance non glucidique, partie appelée aglycone ou agénine, et reliées par une liaison glycosidique (O, N ou S-glycosidique)

Q5. Entourer les fractions glycones et aglycones des hétérosides suivants, puis repérer et nommer la liaison glycosidique liant les deux fractions :



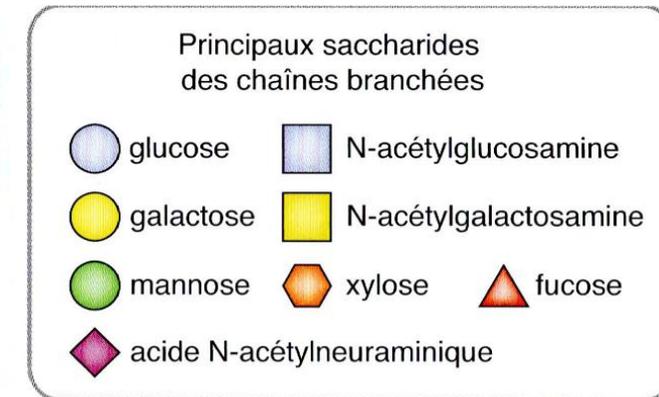
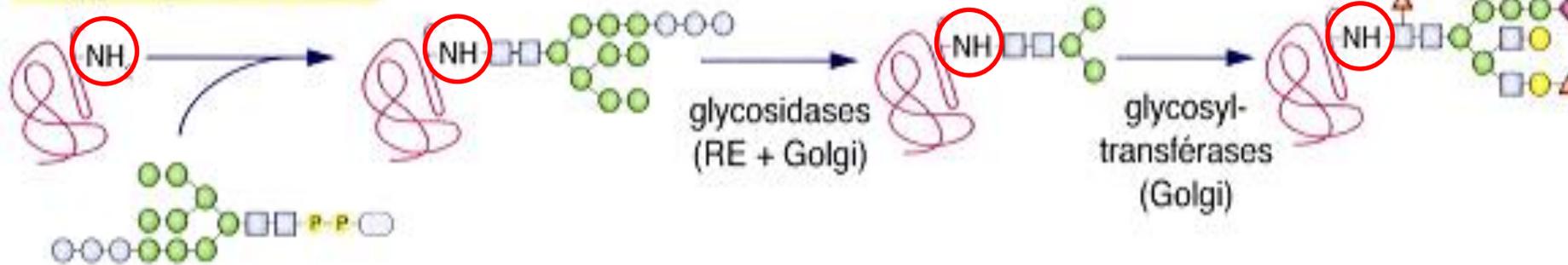
2. Les osides

2.2. Les hétérosides

Hétéroprotéine : protéine liée de manière covalente à un ou plusieurs groupements oligosidiques par une liaison N-glycosidique (sur groupement $-NH$ d'un résidu d'asparagine), ou C-glycosidique (sur C d'un résidu de tryptophane), ou O-glycosidique (sur groupement $-OH$ d'un résidu de sérine ou de thréonine)

Exemples :

N-glycosylation (Asn)



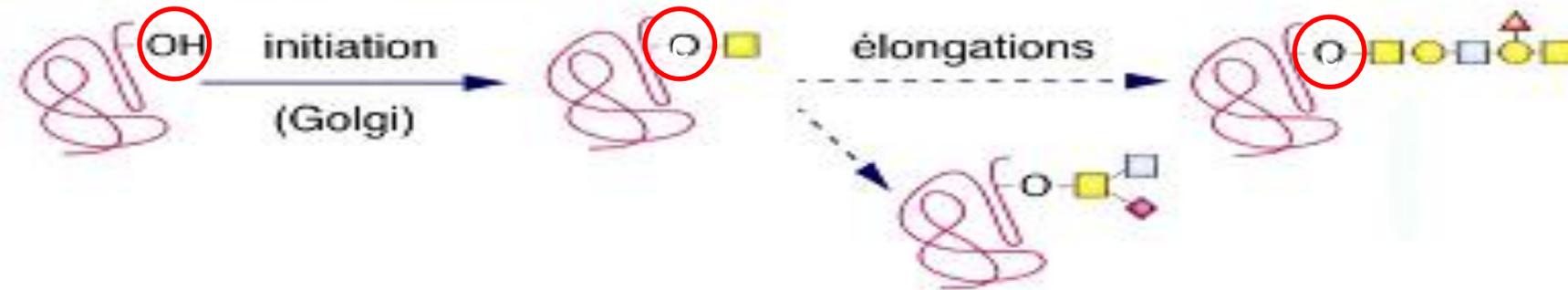
Cas des glycoprotéines impliquées dans les groupes sanguins, notamment A, B, AB et O

2. Les osides

2.2. Les hétérosides

Exemples :

O-glycosylation (Ser/Thr)



C-glycosylation (C₂ du Trp)

