

SV-D-2.2 poly 01

Grandes familles biochimiques – Oses et polyosides

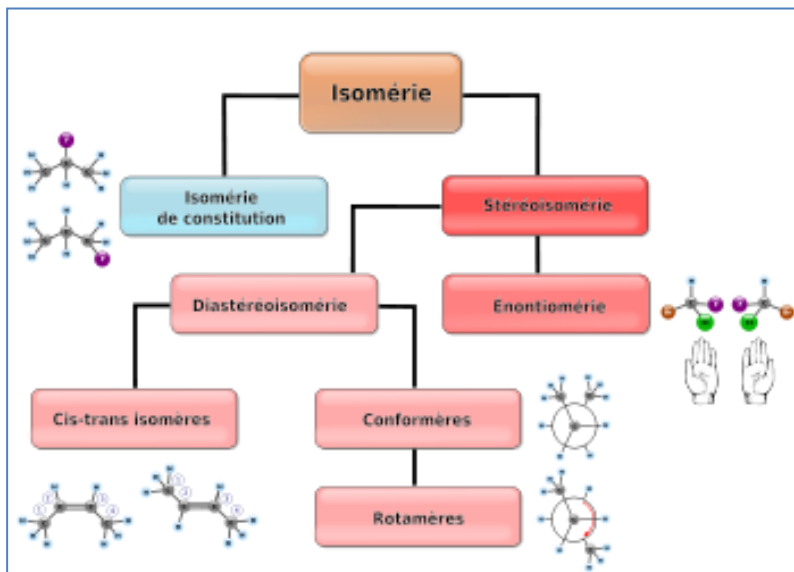
Fig. 1. Quelques notions préliminaires sur la diversité des isomères ★★

Des **molécules isomères** sont des molécules chimiquement différentes, bien que présentant la même formule chimique globale. L'isomérisie la plus simple est l'isomérisie de constitution. Les **stéréoisomères** ont la même formule développée, mais diffèrent par l'organisation spatiale des groupements constituant les molécules : les différents stéréoisomères présentent les **mêmes propriétés physiques**, mais des **propriétés biologiques différentes**.

Deux **énantiomères** sont des molécules chirales, c'est-à-dire qu'elles sont l'image l'une de l'autre dans un miroir. Dans les molécules biologiques, l'existence d'énantiomères est due à la présence d'un **carbone asymétrique** au moins. Un carbone asymétrique **C*** est un carbone relié à quatre groupements différents.

Dans les molécules biologiques, certains énantiomères ne sont pas représentés : ceci conduit à **distinguer des C* particuliers**, pour lesquels on parle d'**énantiomère D** et **L** en fonction de la position à **droite** (forme D) ou à **gauche** (forme L) d'un groupement précis porté par ce C*, en représentation de **Fisher**.

Ainsi, un aldose à 6 carbones présente 4 carbones asymétriques, ce qui conduit à l'existence théorique de 16 énantiomères (glucose, mannose, etc.) ; seuls 8 de ces énantiomères se rencontrent dans les molécules biologiques, un des carbones asymétriques présentant toujours la même configuration (forme D).



Au sein des **oses**, la **cyclisation** (au-delà de l'existence de formes furane et pyrane) conduit à la présence d'un cinquième carbone asymétrique (le carbone 1). On distingue ainsi **deux anomères** (ce qui est donc un cas particulier d'énantiomères), en fonction de la position du groupement hydroxyle –OH porté par le carbone 1, en représentation de Haworth : **anomère α** si –OH est « vers le bas » (= sous le plan du cycle), ou **anomère β** si –OH est « vers le haut » (= au dessus du plan du cycle).

Les autres stéréoisomères sont les diastéréoisomères, dont les isomères **cis** (Z ; 'zusammen') et **trans** (E ; 'entgegen').

Il est à noter que certaines molécules biologiques présentent des formes **mésomères** (cas par exemple de la liaison peptidique, ou de l'équilibre céto-énolique) : il ne s'agit pas d'isomérisie, mais d'un équilibre entre deux formes de la molécule, dues à la présence d'électron délocalisés.

Fig. 2. Un peu de terminologie des glucides. ★

Acide uronique : molécule issue de l'oxydation de la fonction alcool primaire d'un ose.

Aldose : glucide possédant une fonction aldéhyde.

Anomère : deux oses sont anomères quand ils diffèrent seulement par la configuration du carbone semi-acétylique (forme α ou β).

Cétose : glucide possédant une fonction cétone.

Épimères : deux oses sont épimères quand ils ne diffèrent que la configuration d'un seul carbone. (exemple : galactose et glucose)

Fonction réductrice : fonction capable de céder des électrons (fonctions aldéhyde et cétone pour les oses).

Furanose : cycle à 5 atomes (4 carbones et un oxygène).

Hétéropolyoside : polyoside formé de plusieurs types d'oses.

Hétéroside : union d'une molécule glucidique avec une molécule non glucide (nommée *aglycone*).

Holoside : molécule dont l'hydrolyse ne libère que des oses = formée uniquement d'oses

Homopolyoside : polyoside formé d'un seul type d'ose.

Hydrate de carbone : glucide (terme désuet en Français ; terme anglophone : **Carbohydrate**).

Monosaccharide : glucide le plus simple, non hydrolysable = Ose (terme anglophone). Inverse de **Polysaccharide**.

Osamine : ose dont une des fonctions hydroxyles est substituée par une fonction amine.

Polyholoside : molécule formée par la condensation d'un grand nombre d'oses soit identiques (**homopolyosides**) soit différents (**hétéropolyoside**) = polyoside (terme anglophone : Polysaccharide).

Pont osidique : liaison (pont) par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène entre le carbone réducteur et un autre carbone du même ose.

Pyranose : cycle à 6 atomes (5 carbones et un oxygène).

Fig. 3. (rappel)

Les oses à 3 carbones = trioses. ★★★

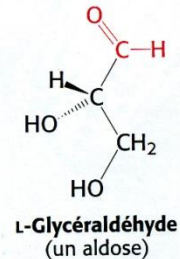
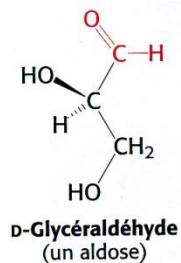
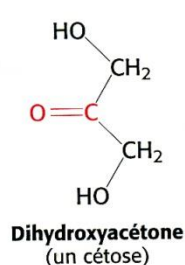


Fig. 4. Les deux énantiomères du glycéraldéhyde. ★★★

A : vue tridimensionnelle.

B : projection en perspective.

C : projection de Fischer.

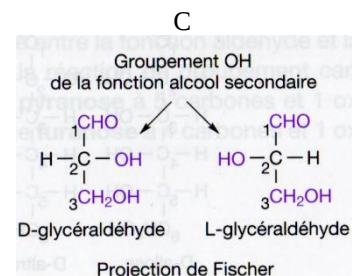
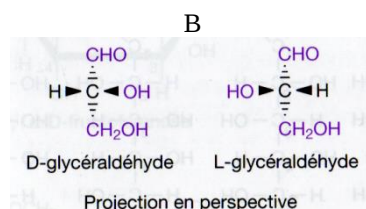
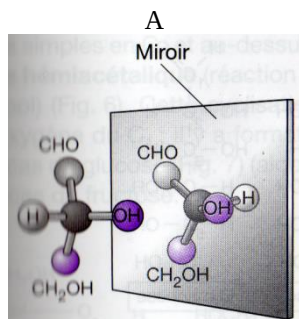
TOUS LES OSES
NATURELS SONT DE LA
SÉRIE D.

Fig. 5. Les aldoses. ★★

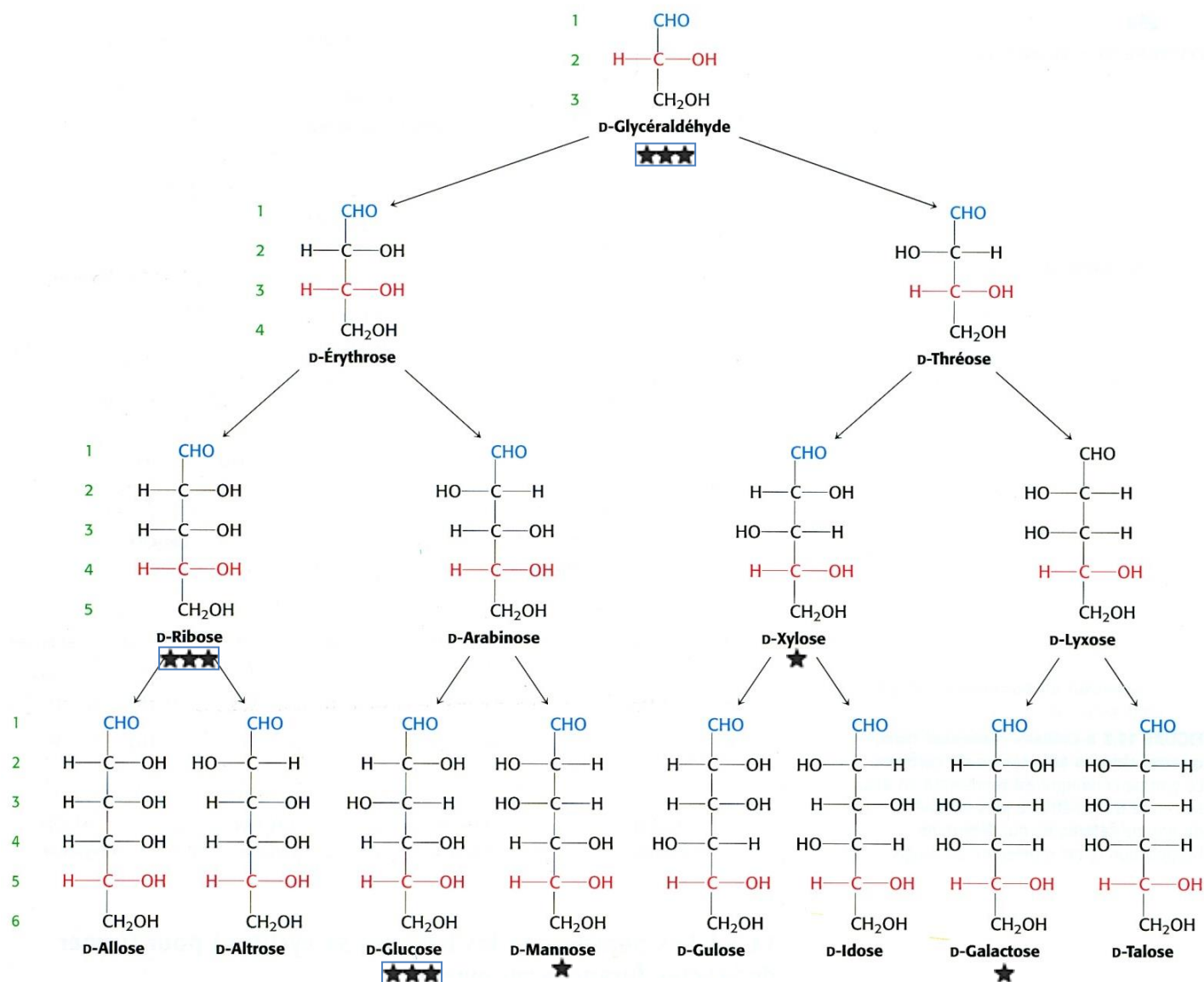


Fig. 6. Les cétooses. ★★

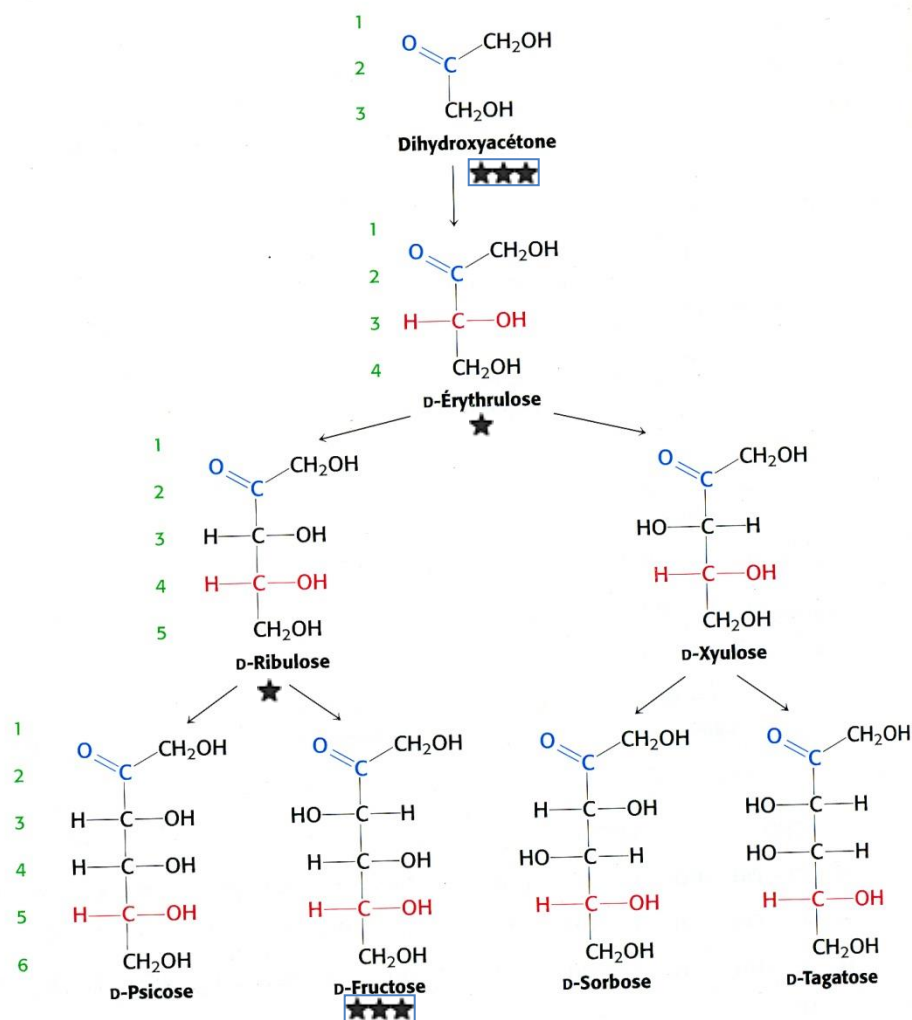


Fig.7. Les deux énantiomères du glucose. ★★

Le D-glucose est extrêmement majoritaire dans les molécules des organismes vivants.

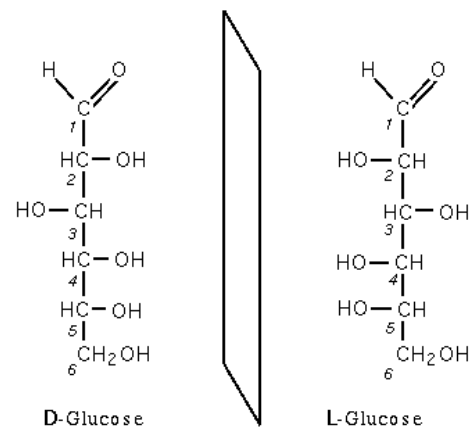


Fig. 8. Cyclisation du glucose (forme pyranose – à gauche). ★★

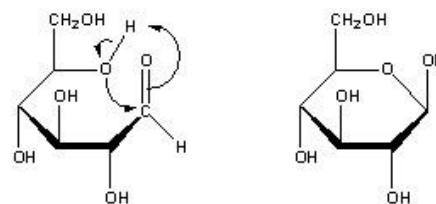


Fig. 9. Cyclisation du fructose (forme furane – à droite). ★★

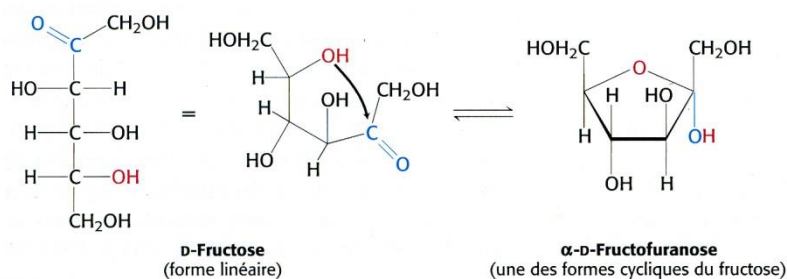


Fig. 10. Les molécules de furane et de pyrane, dont les structures donnent leurs noms aux cycles furanose et pyranose (pour information). ★

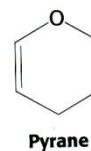


Fig. 11. Quelques exemples d'oses sous forme cyclique : représentation linéaire et spatiale. ★★

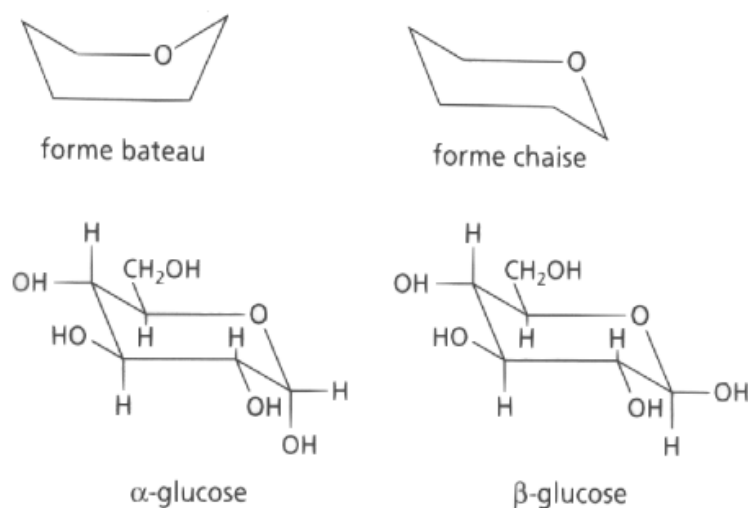
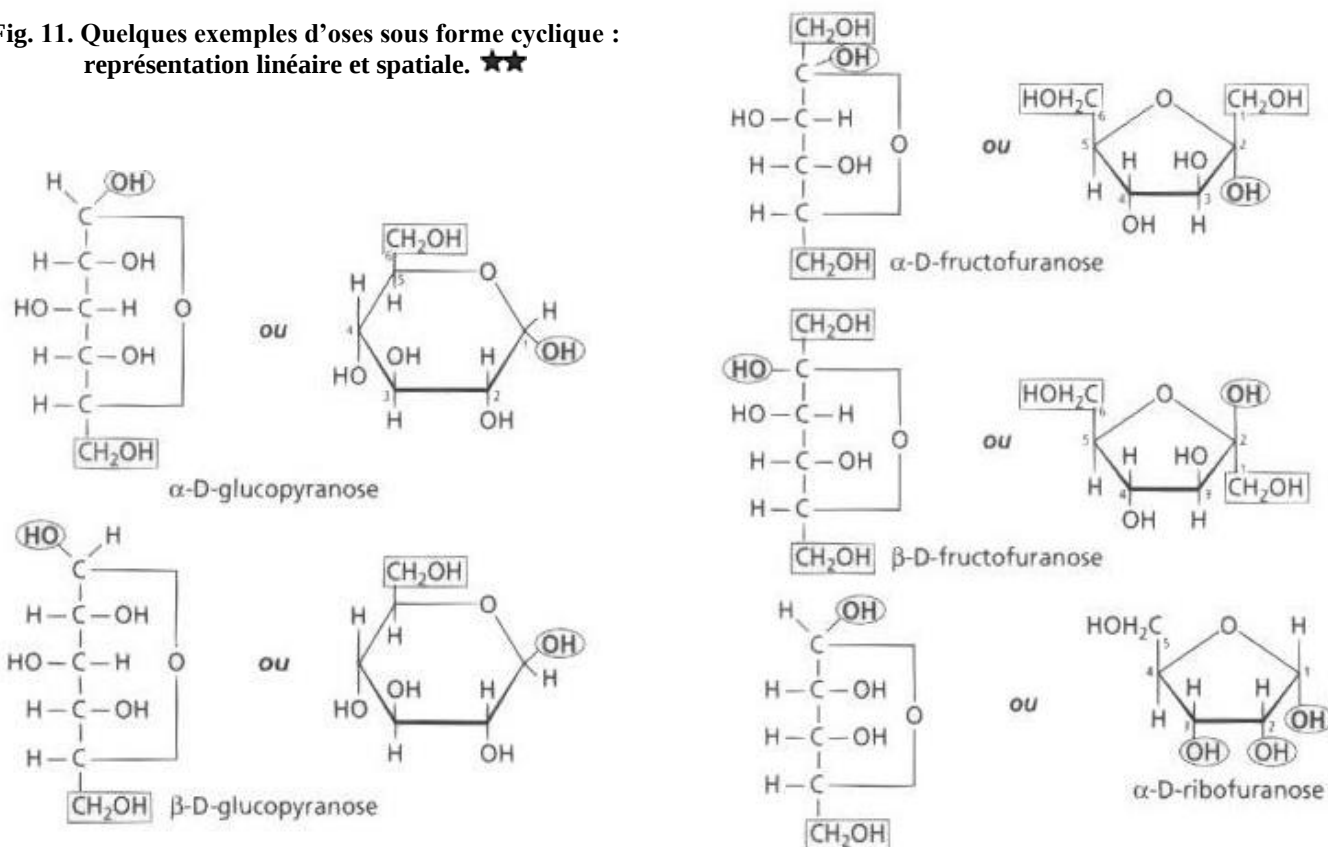


Fig. 12. Les conformations 3D du glucopyranose. ★★★

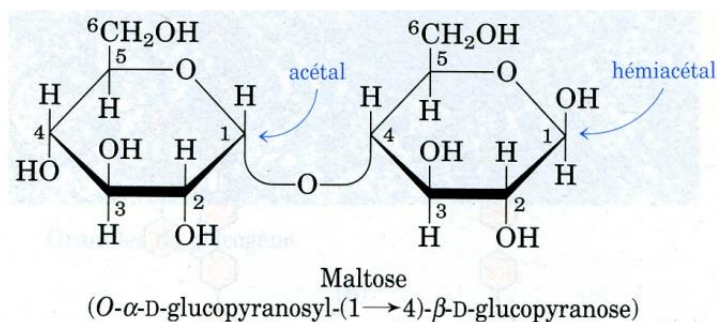


Fig. 13. Un di-oside, le maltose. ★★

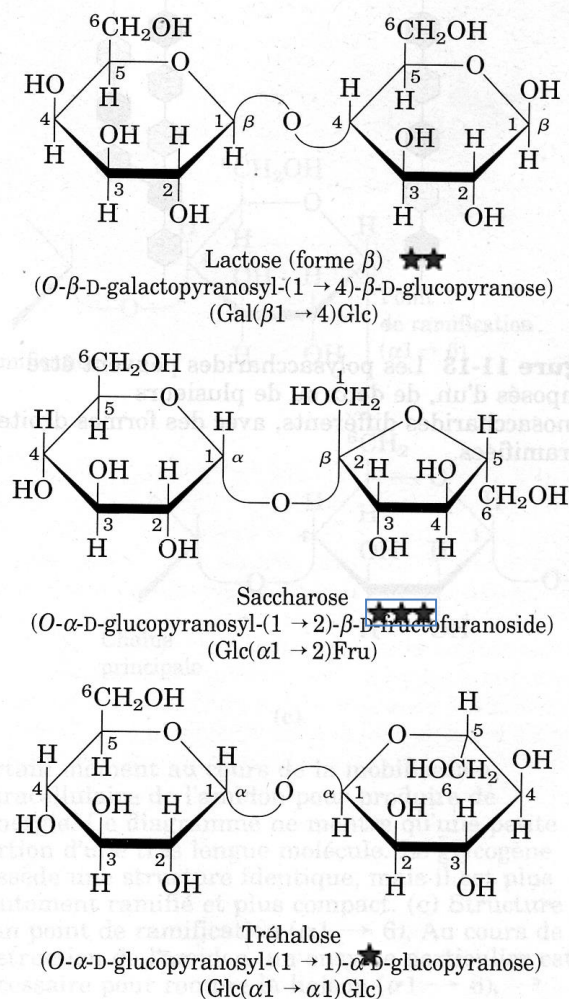


Fig. 14. Trois di-osides courants.

Lactose : un glucide du lait. **Saccharose** : « sucre », forme de transport dans la sève élaborée des végétaux. **Tréhalose** : forme de transport dans le sang des Insectes.

L'amidon, un glucide de réserve végétal

Fig. 15. L'amidon est localisé dans des plastes. ★★

[à gauche] Réserves à long terme : Observation d'un amyloplaste et dessins de différents grains d'amidon (à droite).

[ci-dessous] Réserves temporaires : grains d'amidons dans un chloroplaste

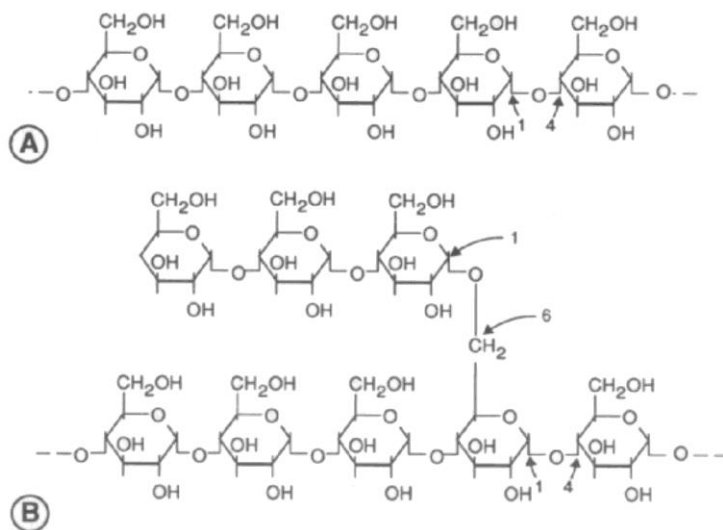
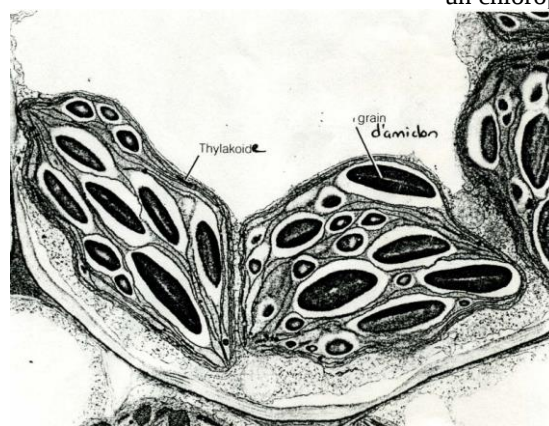
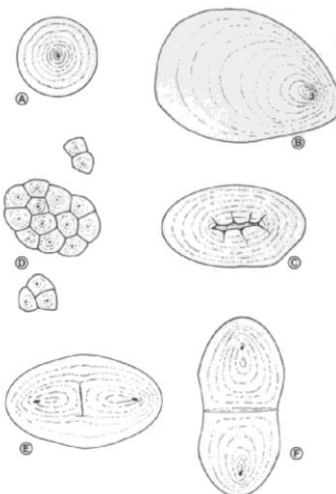
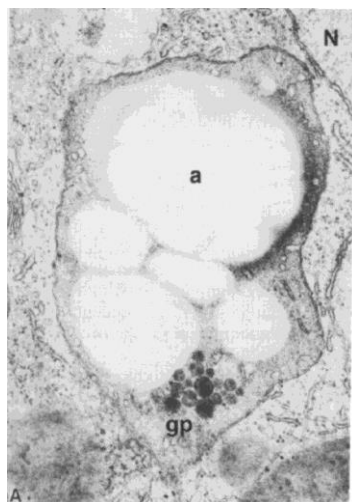
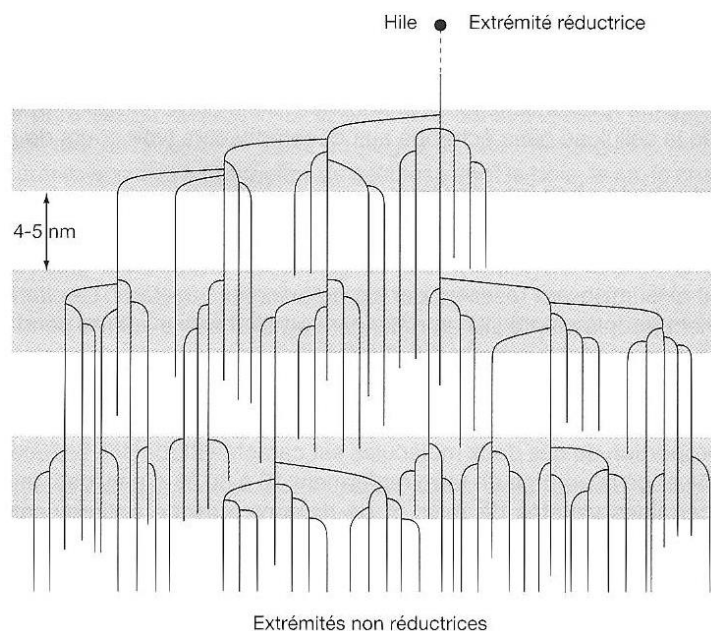


Fig. 16. L'association des glucoses dans l'amylose (A ; absence de ramification) et dans l'amylopectine (B ; ramifications). ★★★

Fig. 17. Structure ramifiée de l'amylopectine dans un grain d'amidon. ★★

L'amylopectine se forme à partir du point de nucléation, le hile (extrémité réductrice). Les zones contenant des chaînes parallèles non ramifiées apparaissent sous forme de bandes sombres et les zones riches en points de ramifications sous forme de bandes claires. L'alternance de ces zones plus ou moins denses correspond aux stries observées au microscope dans un grain d'amidon.



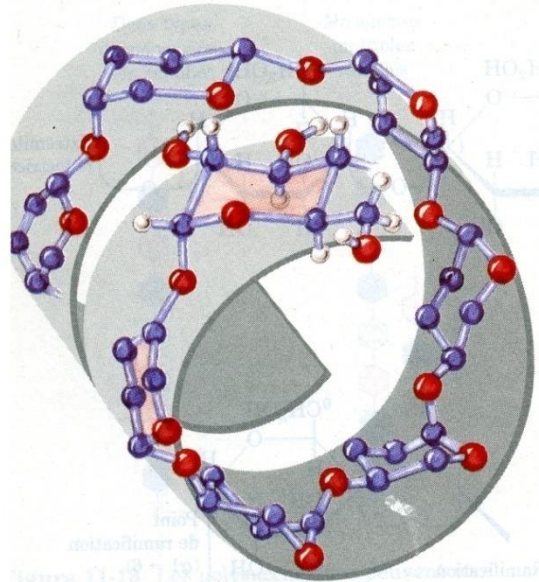
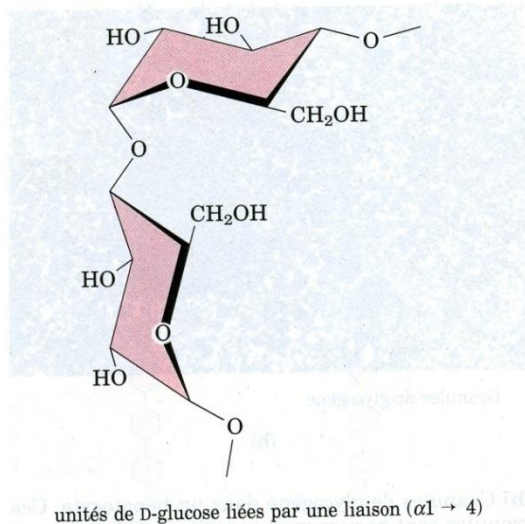


Fig. 18. L'enchaînement des liaisons $\alpha(1-4)$ conduit à une forme hélicoïdale. ★★

Le glycogène, un glucide de réserve animal

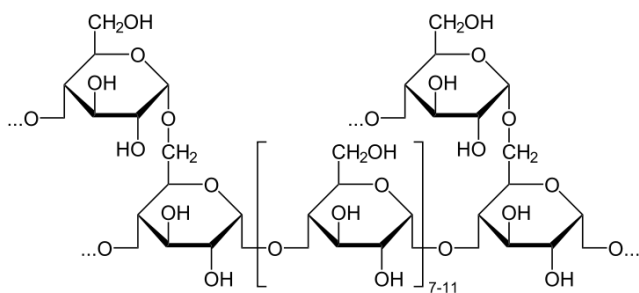


Fig. 19. Structure du glycogène. ★★★
Repérer les liaisons $\alpha(1-4)$ et les liaisons $\alpha(1-6)$

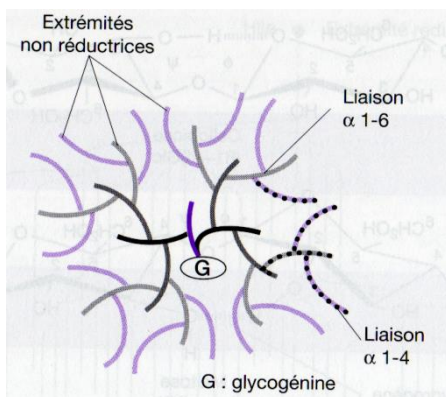
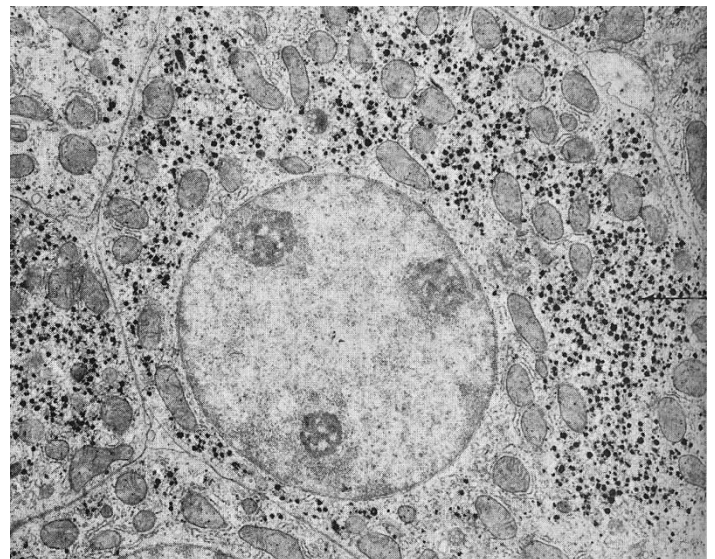


Fig. 20. Structure générale d'un granule de glycogène. ★★

Fig. 21. Grains de glycogène dans un hépatocyte. ★



La cellulose, glucide de structure

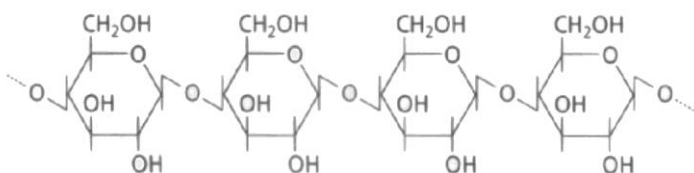


Fig. 22. La cellulose est un polymère linéaire de glucoses en liaison $\beta(1-4)$. ★★★

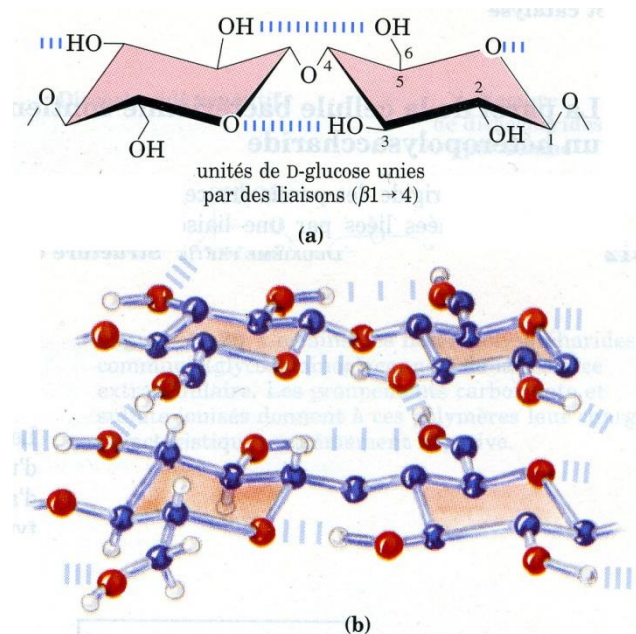


Fig. 23. Liaisons hydrogènes intrachaîne et interchaîne dans une molécule de cellulose. ★★

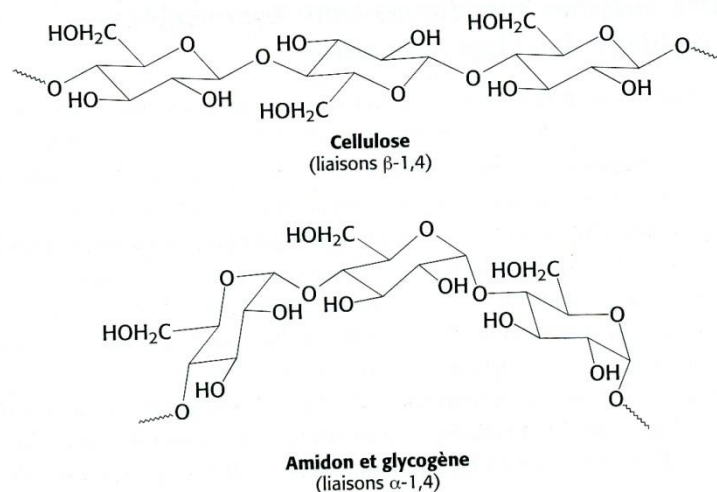


Fig. 24. Comparaison de la forme de la chaîne glucidique entre la cellulose (liaisons β) et les polymère d' α -D-glucopyranose. ★★

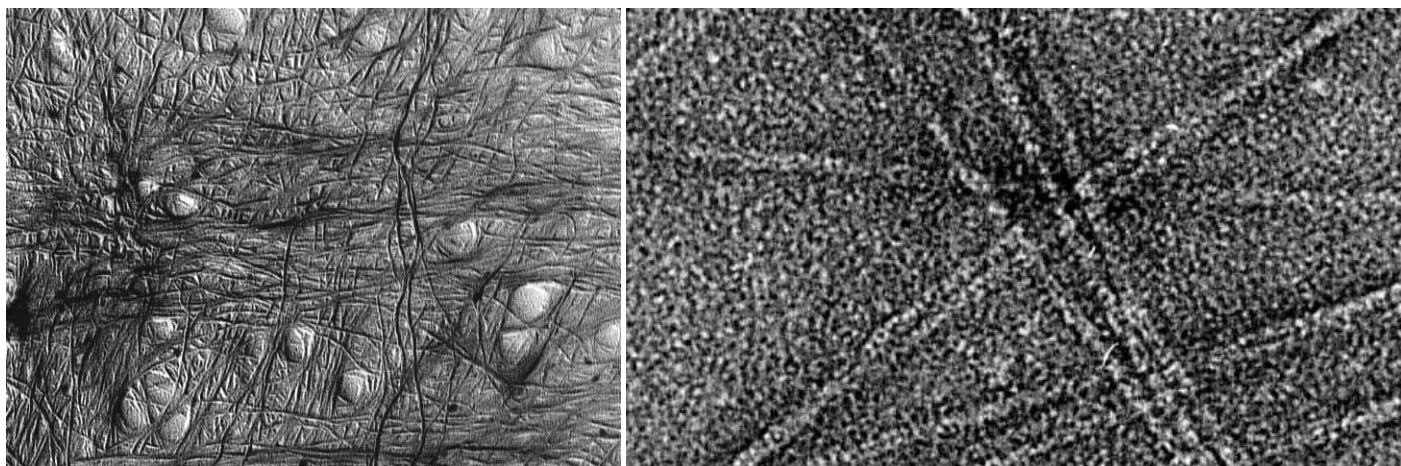


Fig. 25. Observations de la cellulose au sein de parois végétales : à gauche, ombrage métallique observé au MEB dans une paroi primaire ; à droite, microfibrilles de cellulose observées au MET. ★

Fig. 26. Le N-acétylglucosamine, unité de base de la chitine. ★★

La chitine est formée de longues chaînes linéaires de N-acétylglucosamine reliés en liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$. On la trouve en particulier dans les parois des champignons, dans la cuticule (exosquelette) des Arthropodes (Insectes, Crustacés...).

Le N-acétyl-glucosamine est un glucose portant un groupement acétyl-amine ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) relié au carbone 2 par une liaison N-osidique.

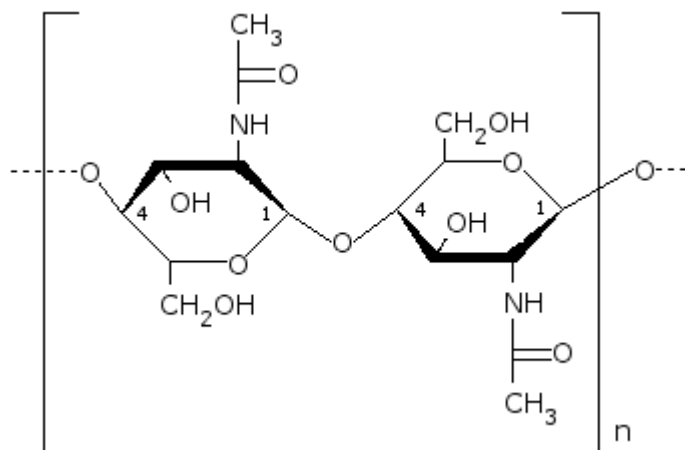


Fig. 27. La callose est formé de glucopyranoses en liaison $\beta(1-3)$. ★

On trouve la callose dans certaines parois végétales, de champignons. Les dépôts de callose permettent en particulier d'obstruer les tubes criblés du phloème en hiver, et donc de bloquer la circulation de la sève élaborée.

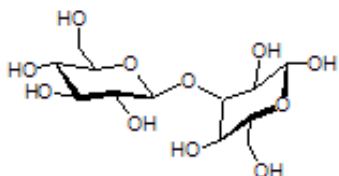
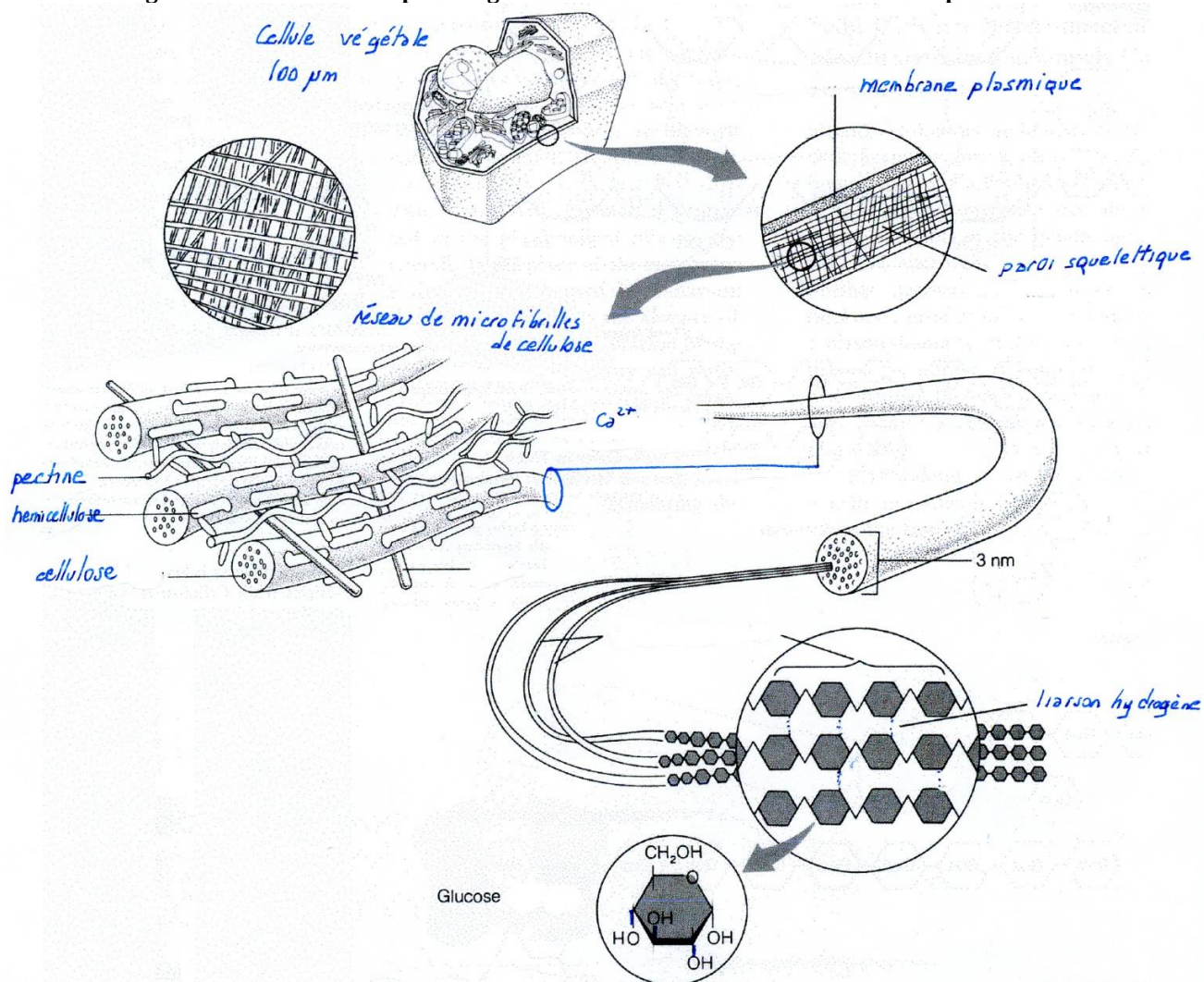
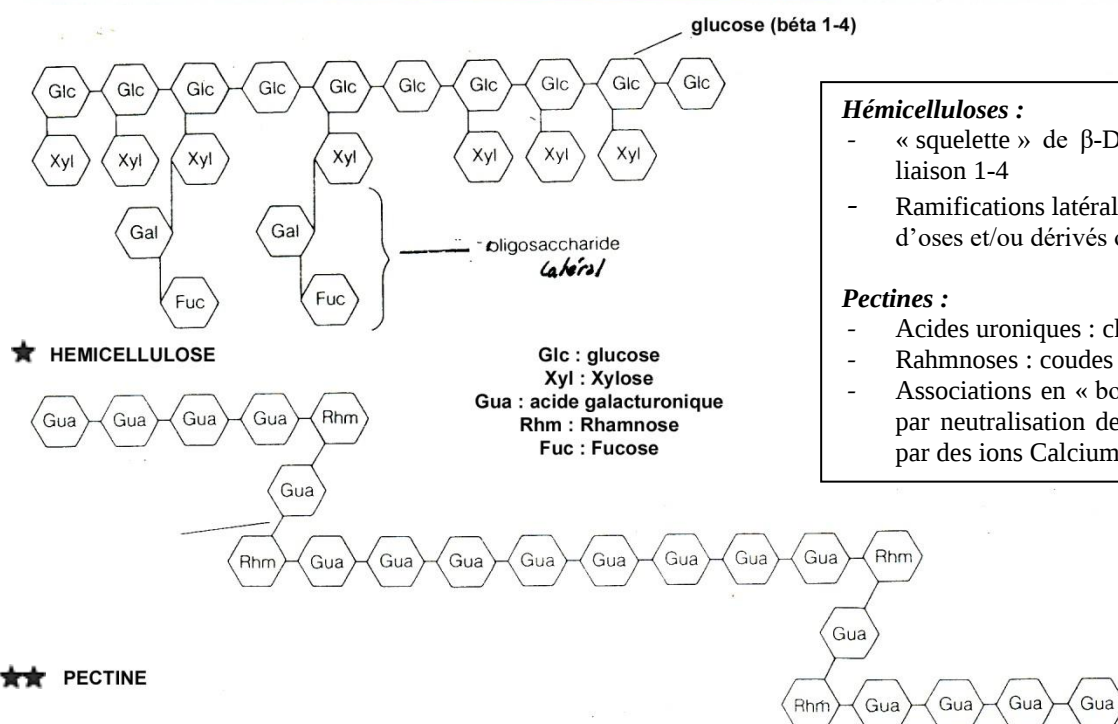


Fig. 28. La structure de la paroi végétale : une architecture basée sur une charpente de cellulose. ★★★



Cellulose microfibrils in the cell wall are made up of crystalline arrays of β -1, 4-linked glucan chains held together by intermolecular hydrogen bonds.

Les différentes échelles d'organisation de la paroi ★★★



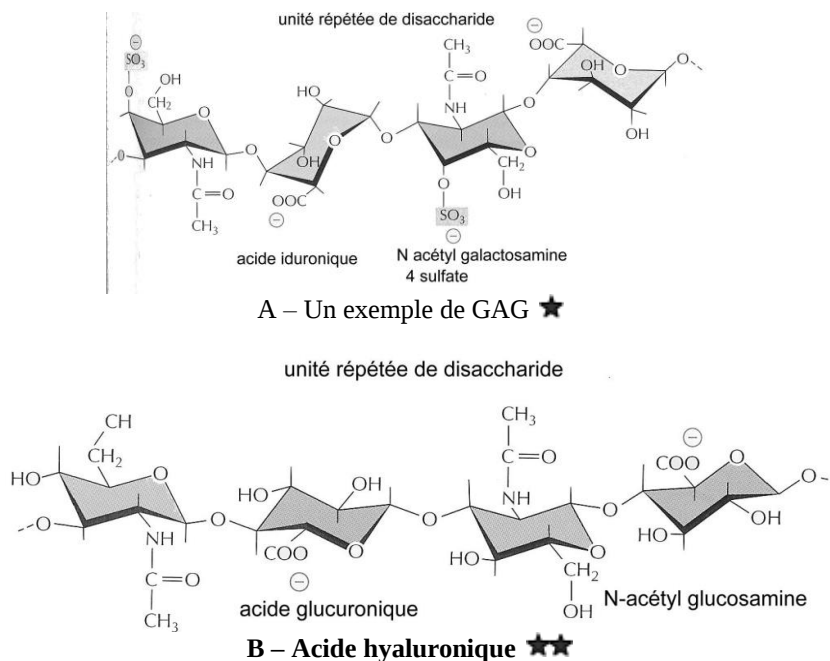


Fig. 29. Deux glucosaminoglycanes (GAG). ★★

Les GAG sont polymères linéaires d'oses aminés, acides, parfois sulfatés.

La figure du bas représente de l'acide hyaluronique.

L'acide hyaluronique ★★ est formé de la répétition d'un dioside : **acide glucuronique** – **acétylglucosamine**. Il prend la forme de gros polymères rectilignes très acides, éléments structuraux des matrices extracellulaires animales.

Acide glucuronique = glucose portant une fonction acide carboxylique en C₆
 Acétylglucosamine = glucose portant un groupement acétyl-amine sur le carbone 2.

Un autre GAG est présenté en haut ★. Les GAG autres que l'acide hyaluronique sont de petite taille ($n < 200$) et sulfatés.

Fig. 30. Les protéoglycanes. ★★

Un protéoglycane est l'association covalente d'une protéine et de plusieurs (rarement un seul) glycanes.

A, B : deux exemples de protéoglycanes (A : décorine. B : aggrécane).
 C, D : un agrégat d'aggrécanes (D : détail).

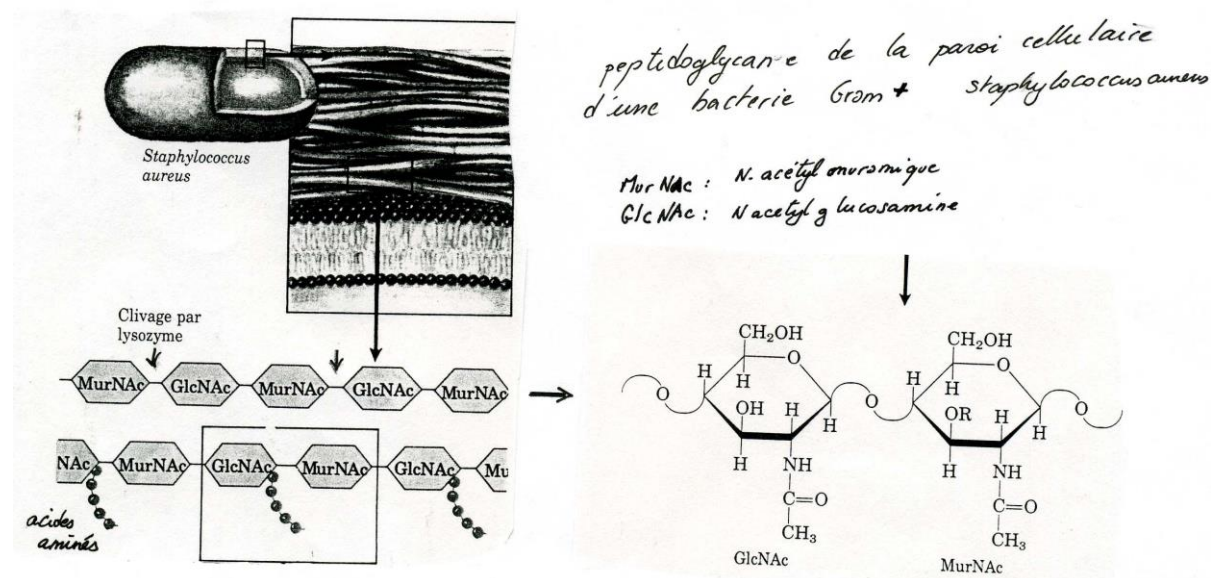
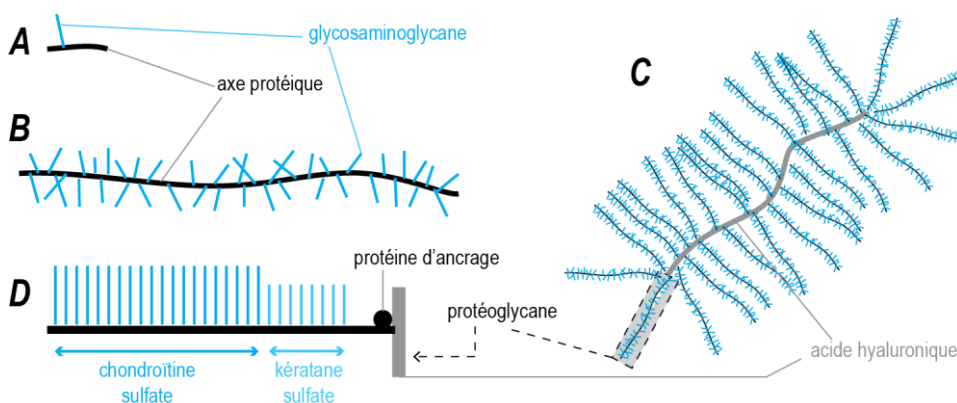


Fig. 31.

Pour Information :

Un exemple de peptidoglycane, composant des parois bactériennes.

R = courte chaîne peptidique.