



Les Glucides

I/Introduction

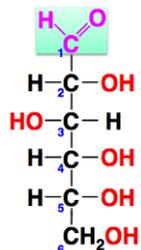
Les Glucides sont d'une importance cruciale pour l'organisme :

- Rôle énergétique, **40 à 50%** des calories de l'organisme
- Rôle de réserve énergétique (foie et muscle surtout) sous forme de **glycogène**
- Éléments de soutiens de protection des cellules et de reconnaissance (communication cellulaire via glucides)
- Constituant de molécules comme les **acides nucléiques**, les coenzymes...

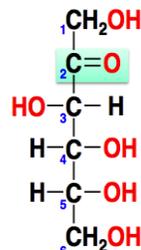
II/Les oses ou monosaccharides

Oses = Monosaccharides = glucides simples **solubles dans l'eau** et **non hydrolysables** composés de **3 à 7 atomes de carbones**

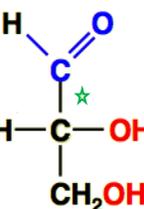
- 1 carbone porteur d'une **fonction aldéhyde ou cétone**
- 1 **fonction alcool** sur tous les autres carbones
- 1 **fonction réductrice** pour certains oses
- Formule chimique **(CH₂O)_n**



Aldoses : fonction
Aldéhyde sur le
Premier carbone
(C1)



Cétose : fonction Cétone
sur le deuxième carbone
(C2)



D-glycéraldéhyde

- Les Aldoses possèdent une **fonction aldéhyde**
- L'aldose le plus simple est le **glycéraldéhyde** (3C) (il possède déjà un carbone asymétrique)
- Ils possèdent tous au moins un **carbone asymétrique** (pouvoir rotatoire de la lumière)

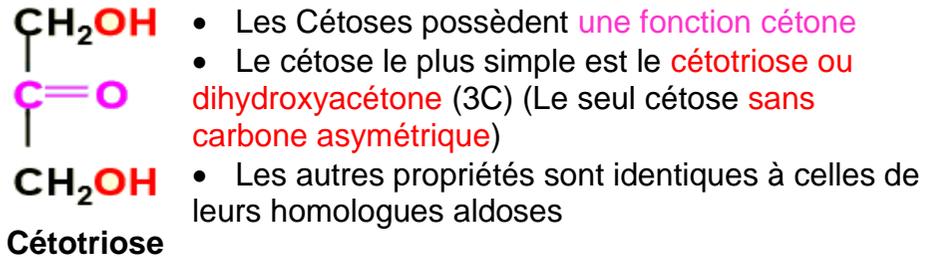
a) Classification des oses

Les oses sont classés selon leur **nombre de carbones** et selon leur **fonction** aldéhyde ou cétone

Nbre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	triose	aldotriose	cétotriose
4	térose	aldotérose	cétotérose
5	pentose	aldopentose	cétopentose
6	hexose	aldohexose	cétohexose

b) Les Aldoses

c) Les Cétoses



Pas de carbone asymétrique pour le **cétotriose** donc pas de série L ou D

III/Isomérisie et Filiation chimique des oses

Définitions (à bien connaître) :

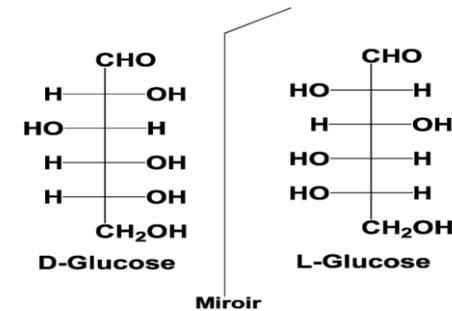
Isomérisie	Cause	Exemple
Isomères	Composés de même formule chimique mais possédant une structure différente	Glucose, fructose, mannose, galactose
Isomères de fonction	Composés de même formule chimique avec des fonctions différentes (aldéhyde/ cétone)	Glucose et fructose
Énantiomères	2 stéréoisomères image l'une de l'autre dans un miroir et non superposables. Les deux membres sont associés soit série D ou série L	D-glucose et L-glucose
Épimères	Composés de même formule chimique mais qui diffèrent par la configuration d'un C asymétrique	Glucose et galactose (épimères en C4)
Anomères	Composés de même formule chimique mais différent par la position dans l'espace du [-OH] du C anomérique	β -D-glucopyranose et α -D-glucopyranose

a) Les énantiomères

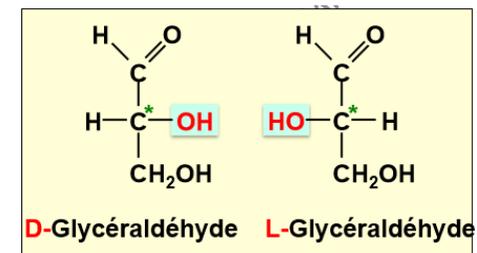
Un carbone asymétrique (C*) est un carbone relié à **4 résidus différents** :

- Les Aldoses possèdent **N-2 carbones asymétriques**
 - Les Cétoses possèdent **N-3 carbones asymétriques**
- Avec N le nombre d'atomes de carbones de la molécule

Les carbones asymétriques permettent de différencier des **énantiomères** de séries L et D (comme pour les Acides Aminés)



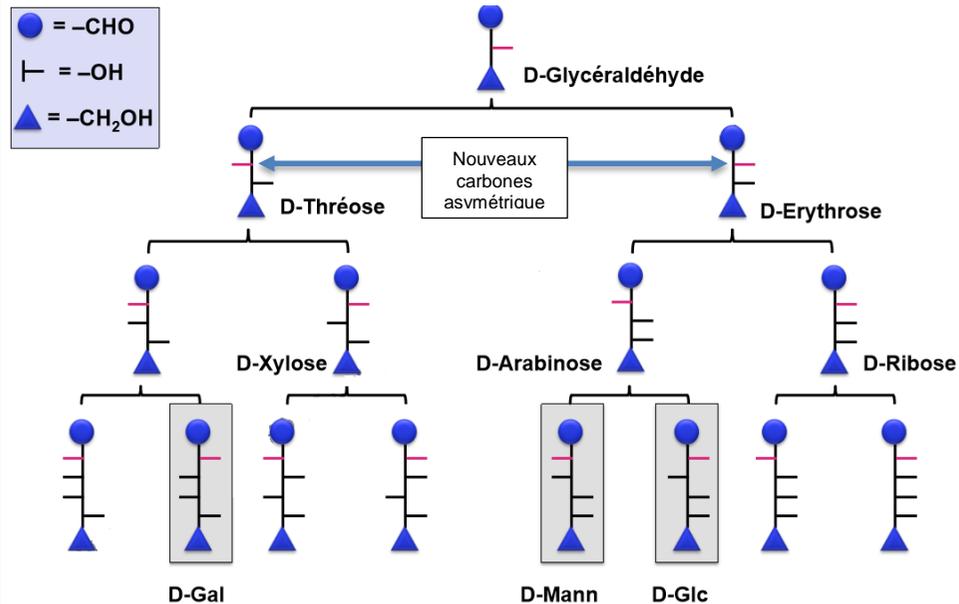
Pour différencier les séries L et D on fait appel à la **représentation de Fisher**. C'est le **dernier carbone asymétrique** qui définit la série :
 Groupement hydroxyle à **droite** > **série D**
 Groupement hydroxyle à **gauche** > **série L**



Chez l'homme les sucres naturels sont majoritairement de la **série D** (\neq Acides Aminées ou c'est l'inverse)

b) Filiation et épimères

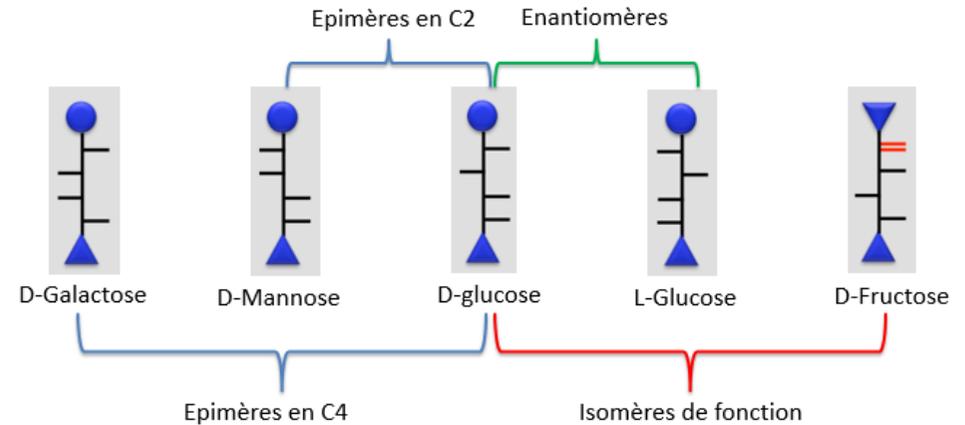
- Lorsque l'on ajoute un carbone après la fonction réductrice (C1) du glycéraldéhyde, on obtient un **nouveau carbone asymétrique** qui donne naissance à deux **épimères** et ainsi de suite
- Les épimères ne diffèrent que par la **configuration d'un seul C***, ce sont des **isomères mais pas des énantiomères** (ils ont la même formule chimique)



Nombre de stéréoisomères : 2^n avec n le nombre C* :

- Pour les hexoaldoses 4C* (6-2) donc 2^4 isomères (8L et 8D)
- Pour les hexocétoses 3C* (6-3) donc 2^3 isomères (4L et 4D)

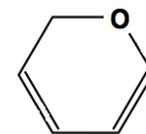
c) Exemples (à connaître)



IV/Structure cyclique des oses

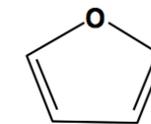
- La structure linéaire des oses n'est **pas thermodynamiquement favorable** c'est pourquoi les oses à partir de **5 carbones** vont former des cycles grâce à la réactivité entre **l'hydroxyle et le carbonyle**.
- Moins de 1%** des oses (de plus de 5 C) dans la nature gardent une conformation linéaire

On retrouve deux formes de cycles différentes :



pyrane

Cycle à 5 C



furanose

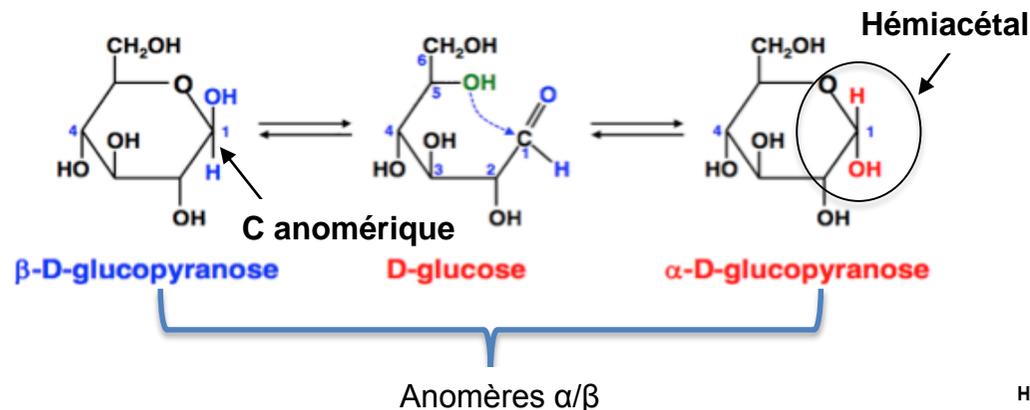
Cycle à 4 C

La cyclisation entraîne (Pour les cétooses et les aldoses):

- la formation d'une fonction **hémiacétal**, condensation des groupements **carbonyles et hydroxyles** on ne parle plus alors de fonction alcool
- un changement de nom par exemple, le D-glucose devient le **D-glucopyranose** ou le **D-glucofuranose**
- la formation d'un **nouveau carbone asymétrique** : le carbone **anomérique** qui donne naissance à deux **anomères α et β** l'anomère **α** qui exprime le **OH** de l'hémiacétal vers le **bas**, le **β** vers le **haut**.

L'anomérisation est un cas particulier de l'épimérisation par une différence de **conformation du carbone anomérique**

Lors de la cyclisation, les propriétés d'énantiomères ne sont pas modifiées (séries L et D)



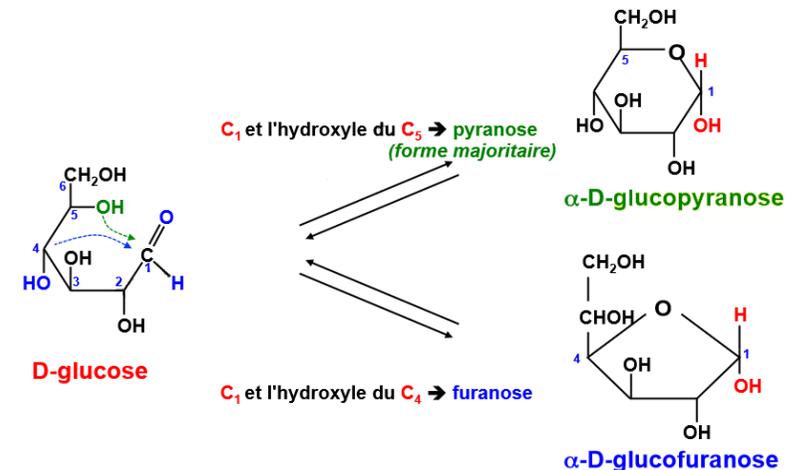
- Le passage d'un anomère à l'autre est permis par le phénomène de **mutarotation** et requiert un passage par la **forme linéaire** du sucre

- En solution : **équilibre chimique** entre les deux anomères (mutarotation). Ainsi, à pH=7,1 pour le glucose **1/3 α et 2/3 β** (99% du glucose sous forme de cycle)

Cyclisation des Aldoses : (C anomérique : C1)

C1 et C5 réagissent : **glucopyranose** (forme la plus stable)

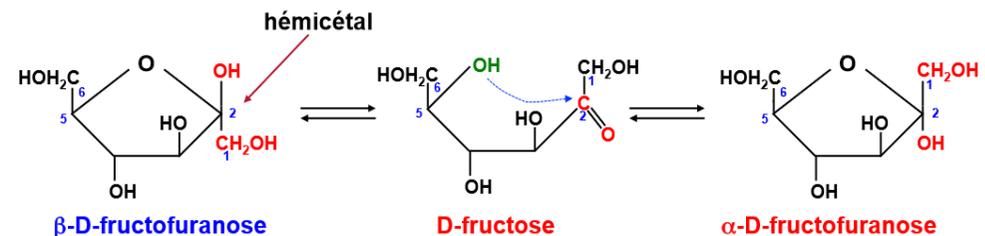
C1 et C4 réagissent : **glucofuranose**



Cyclisation des Cétooses : (C anomérique C2)

C2 et C5 réagissent : **fructofuranose**

C2 et C6 réagissent : **fructopyranose**



V/Réactivité des oses

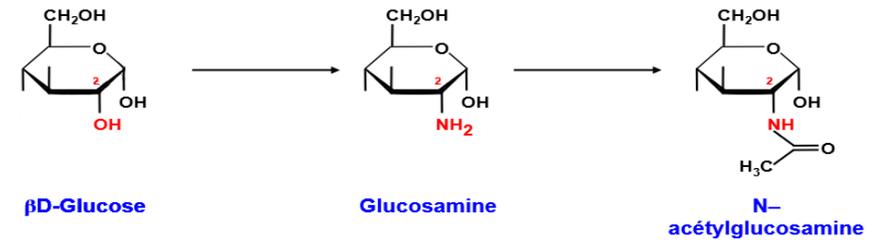
a) Propriétés associées au carbone anomérique **Non vu en cours**

- La fonction aldéhyde des oses confèrent aux sucres des **propriétés de réducteur**, cette propriété s'exprime seulement si le carbone anomérique n'est déjà **pas engagé dans une liaison**.
- En effet l'ose doit pouvoir se **linéariser** pour faire office de réducteur ce qui n'est pas possible si une liaison est engagée
- Les cétooses de base ne sont **pas réducteurs**, mais le phénomène d'**énolisation** permet à l'hydroxyle de **C1** d'être oxydé.

Le test à la **liqueur de Fehling** permet de caractériser **les aldoses** par leurs **propriétés réductrices**

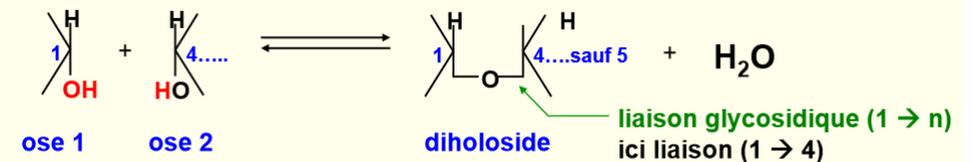
b) Réaction des monosaccharides

- Les oses peuvent s'engager dans de **nombreuses réactions** différentes : l'estérification, la réduction, l'oxydation, l'isomérisation, la mutarotation... (cf. diapo)
- Ils réagissent aussi avec des groupements **amines** sur le **C1** et le **C2** des aldoses, **C2** des cétooses. Liaison de type **N-glycosidique** (OH remplacé par NH₂) avec possible **acétylation**.
- On forme des **osamines**, constituants des hétérosides, le **glucosamine** et le **galactosamine** sont essentiels et peuvent s'acétyler (ex : N-acétylglucosamine)



c) Liaison osidique ou glycosidique

- Condensation de la fonction **hémiacétal** d'un ose avec la fonction alcool ou la fonction hémiacétal d'un autre ose aboutissant à un diholoside ou disaccharide.
- Au moins un des 2 carbones anomérique** doit être impliqué dans la liaison par son hydroxyle (fonction hémiacétal).



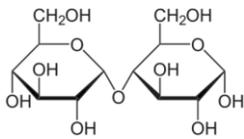
- Si les fonctions réductrices (hémiacétals) des 2 oses sont engagées dans une **liaison osidique** : le diholoside n'est pas réducteur
- Si l'une des fonctions réductrices est **disponible** : le diholoside est réducteur
- Etat du 1^{er} carbone anomérique de la liaison signalé par α ou β

La liaison osidique est aux glucides ce que la liaison peptidique est aux protéines.

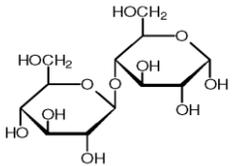
VI/Les Holosides

a) Les Disaccharides : Non vu en cours

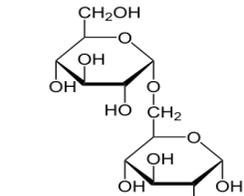
Les principaux diholosides réducteurs :



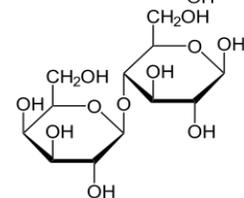
Maltose : glucose-(α 1→4)-glucose
Résultat de l'hydrolyse de l'amidon par l'amylase, hydrolysé en 2 molécules de glucose par la maltase



Cellobiose : glucose-(β 1→4)-glucose
Diholosite réducteur : C1 du second glucose est libre

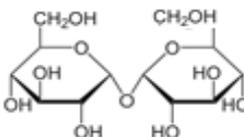


Isomaltose : glucose-(α 1→6)-glucose
Diholosite réducteur : C1 du second glucose es libre

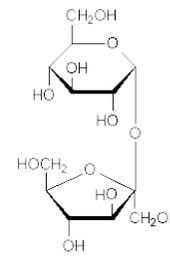


Lactose : galactose-(β 1→4)-glucose
Diholosite présent dans le lait de tous les mammifères, hydrolysé en glucose et galactose par la lactase. Réducteur

Les principaux diholosides non réducteurs :



Tréhalose : glucose-(α 1→1)-glucose
Non réducteur : les deux carbones anomériques impliqués dans la liaison



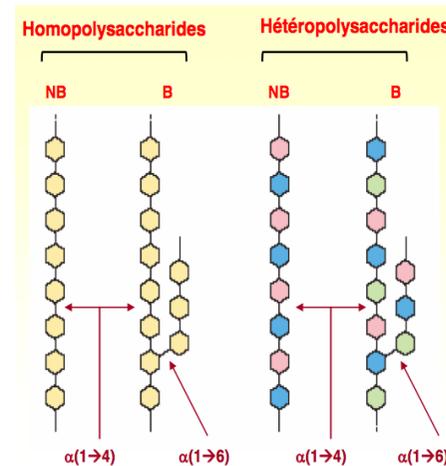
Saccharose: glucose-(α 1→2)-fructose

Sucre alimentaire issu de la betterave et de la canne à sucre. Non réducteur car pas de carbone anomérique libre (C2 fructose)

b) Les Polyholosides ou Polysaccharides

Les sucres se retrouvent majoritairement sous forme polymérique à l'état naturel ce sont les polysaccharides, strictement glucidique.

2 formes possibles :



- Les **homopolysaccharides** : un seul **monomère** répété n fois (ex : amidon/glycogène)
- Les **hétéropolysaccharides** : deux ou plusieurs sortes de **monomères**
- Lorsque les monomères sont toujours associés par la même liaison osidique: **structure non branchée** : (α 1→4)
- Si plusieurs types de liaison : **structure branchée** (α 1→4)+(α 1→6)

Les polysaccarides ou glycanes diffèrent par :

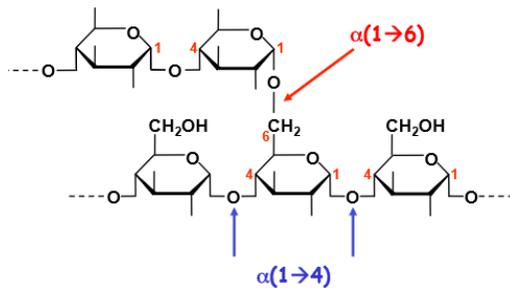
- la **nature** des monomères
- les liaisons qui les unissent
- la **longueur de la chaîne**
- le degré de **ramification**

L'ensemble ne **dépend pas directement** du code génétique (\neq protéines) mais des **enzymes et de leur régulation**

Certains polysaccharides servent de **réserve énergétique** :

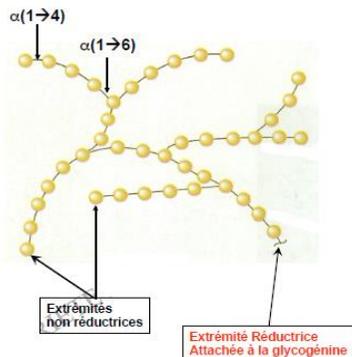
L'**amidon** : Polyholoside végétal variable selon l'espèce :

- Amylose (Linéaire): résidus de glucose unis par des liaisons (α 1 \rightarrow 4)
- Amylopectine (Ramifiée) : résidu glucose (α 1 \rightarrow 4) + ramification glucose (α 1 \rightarrow 6) tous les 24 à 30 résidus



Le **glycogène** : Forme de stockage du glucose chez l'homme (foie et muscles) :

- Résidus de glucose liés par des liaisons (α 1 \rightarrow 4) + ramification glucose (α 1 \rightarrow 6) tous les 8 à 10 oses



Le glycogène ne possède qu'une seule extrémité réductrice, rattachée à la glycogénine. 1 seul carbone anomérique libre pour toute la molécule

VII/ Les Hétérosides

a) Les Glycoprotéines

Résidu glycane = polyholoside ramifié assez court très diversifiés (20 oses) constituant jusqu'à 5% de la structure des glycoprotéines.

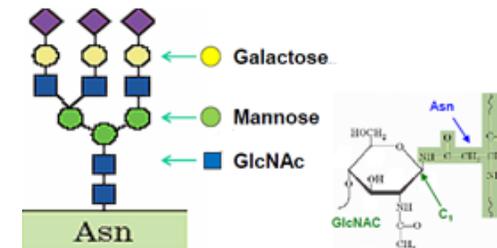
Hétéroprotéine résultant de la fixation d'un résidu glycane au niveau d'une **séquence consensus** jouant un rôle dans rôles :

- Configuration tridimensionnelle
- Spécificité antigène anticorps
- Protection de la protéine
- Communication inter cellulaire
- Maturation **post-traductionnelle et irréversible** de la protéine permettant entre autre la mise en place d'une cupule glucidique conférant un environnement **hydrophile**.

La liaison covalente glycane/protéine se fait au niveau de **séquences d'AA spécifiques (séquences consensus)**

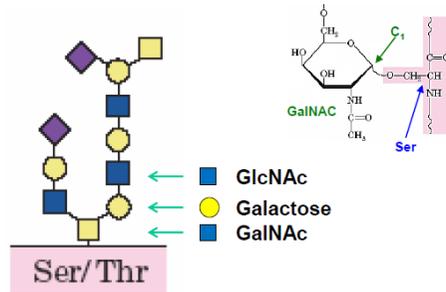
Structure N-glycosylée:

Le 1^{er} sucre qui se fixe sur une asparagine (séqu.consensus) est un **N-acétyl-glucosamine**, suivi d'un autre **N-acétyl-glucosamine** d'une ramification de **3 mannoses**.



Structure O-glycosylée :

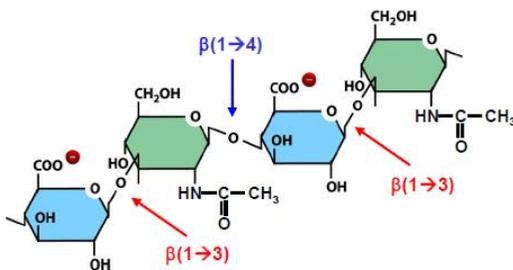
Liaison osidique entre une **sérine** ou une **thréonine** (séq consensus) et le -OH porté par le C1 d'un **N-acétylgalactosamine**, avec le -OH porté par l'acide aminé.



b) Les Protéoglycanes

Les **protéoglycanes** se composent d'une protéine de base liée au niveau d'une sérine de façon covalente à un glycosaminoglycane (GAG).

Les mammifères peuvent produire 40 types de protéoglycanes



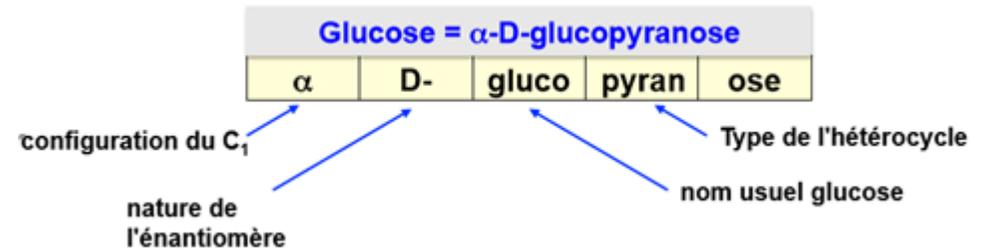
Exemple de GAG : l'acide hyaluronique, constitué d'une succession répétitive d'**acide glucuronique** et de **N-acétylglucosamine**

Les glycolipides sont abordés avec les lipides

Précisions et détails :

Le carbone C5 des hexoaldoses ne peut pas s'engager dans une liaison osidique puisque son hydroxyle est condensé dans la fonction hémiacétal

Nomenclature :



Voilà pour cette fiche qui est assez complète l'ensemble du cours y est, avec certains détails en plus par rapports aux diapos. Ces détails ne sont pas très importants pour le concours blanc !

Cette fiche pourra aussi servir de support durant l'année !

Bon courage à tous !

