

Les Glucides :

Introduction :

Les glucides (=carbohydrates) représentent **40 à 50 %** des nos calories. Ils sont stockés sous forme d'énergie dans le foie et le muscle. L'énergie apportée par les glucides va être **stockée sous forme de lipides** car **l'espace de stockage des glucides est limité**. Les glucides ont un rôle de **constituant moléculaire** (acide nucléique). Ce sont des **signaux de reconnaissance** au niveau des glycoprotéines et la partie **antigénique** de nombreuses molécules.

→ Rôle énergétique, structurel, de reconnaissance et de protection (déterminant antigénique) au niveau de la cellule.

I) Les Oses ou monosaccharides :

Oses : glucides simples solubles dans l'eau et non hydrolysables.

- 3 à 7 atomes de C
- Structure **(CH₂O)_n**
- Un carbone porteur d'un **aldéhyde ou cétone**
- Autres sont porteurs d'une **fonction alcool** → polyalcools aliphatiques
- Certains oses ont une **fonction réductrice** → réduction à la liqueur de Fehling

L'ose peut posséder :

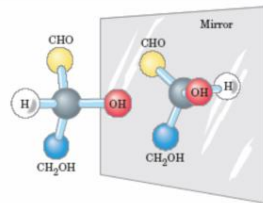
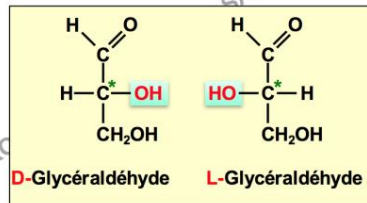
- un groupement **aldéhyde en C1** → série des aldoses
- un groupement **cétone en C2** → série des cétooses

Nbre de C		Nom générique	
		Série aldose	Série cétose
3	triose	aldotriose	cétotriose
4	tétrose	aldotétrose	cétotétrose
5	pentose	aldopentose	cétopentose
6	hexose	aldohexose	cétohexose

1) Les aldoses

Centre chiralité (carbone asymétrique) : isomérisie de configuration

- Tout objet qui ne peut pas être superposé à son image dans un miroir est un objet chiral
- Un atome de **carbone chiral (asymétrique)** se caractérise par 4 **groupements différents qui lui sont associés par liaisons covalentes**
- La présence d'un carbone asymétrique → **2 ENANTIOMERES (série D- et série L-)** c'est-à-dire 2 isomères de configuration, images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables



- C1 avec une **fonction aldéhyde** et les **autres C avec OH**
- **L'aldose le plus simple à 3C** → glycéraldéhyde
- Aldoses avec un C* ont un **pouvoir rotatoire** de la lumière
- Les **sucres sont surtout de la série D**

Série D ou L ???

Regarder le côté de la fonction alcool rattachée au carbone asymétrique.

Si la fonction alcool est à droite → D

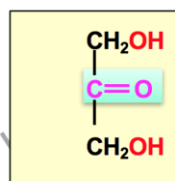
Si la fonction alcool est à gauche → L

*Mnémono : D pour Droite
L pour Left*

2) Les cétooses :

- En C2 c'est une fonction cétone
- Les autres carbones sont liés à des fonctions alcools

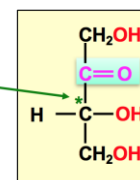
Attention : le premier cétoose à 3C est le cétotriase → il n'a pas de C* donc pas de formes énantiomères donc pas de L ni de D



fonction cétone

Pas de carbone asymétrique
= Pas de forme L-D

dihydroxyacétone



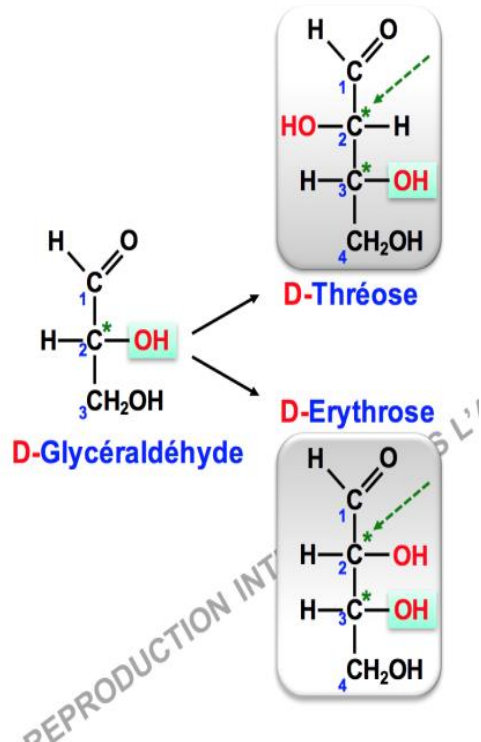
fonction cétone

fonction alcool

D-érythrose

Le premier cétoose à avoir une forme énantiomère est celui à 4C → le D-érythrose

Isomérisation	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 différents par la position dans l'espace du [-OH] du C anomérique	↺ D-glucopyranose et ↻ D-glucopyranose



L'ajout d'un C supplémentaire sur la structure donnera un autre C*, donc formera **un couple d'épimères**, càd dire qui diffère par la configuration d'un C* autre que celui dont dépend la série L ou D. Plus le sucre a de C*, plus il a d'épimères.

Le nombre de C* nous est donné par :

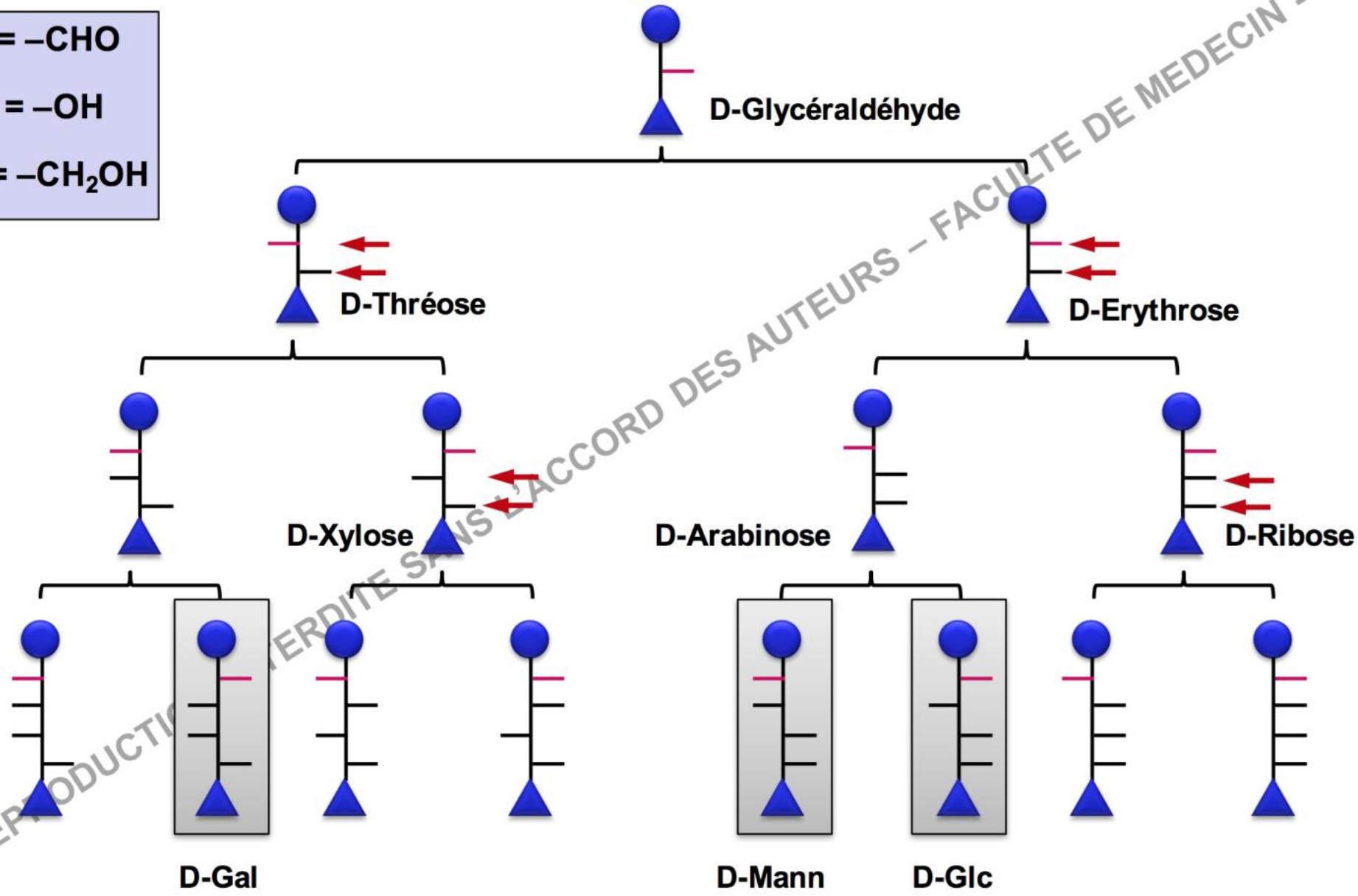
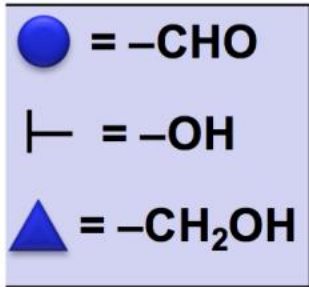
(n nombre de carbone - 2) pour les aldoses

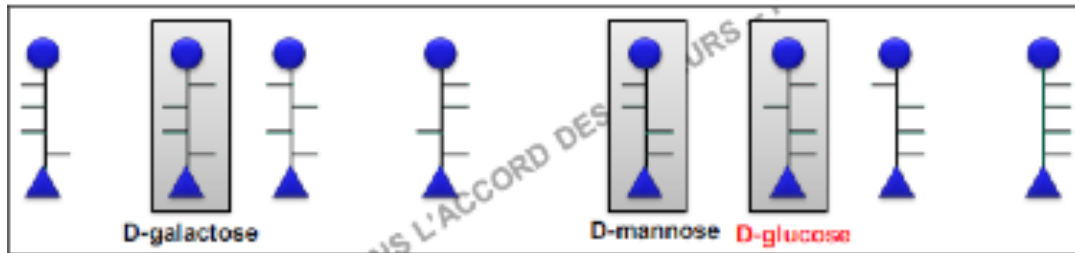
(n nombre de carbone - 3) pour les cétooses

Pour trouver le nombre de stéréoisomères, on utilise :

$2^{\text{nb de C}^*}$ (en calculant le nombre de C* grâce à la précédente formule, qui est bien différente pour les cétooses et les aldoses)

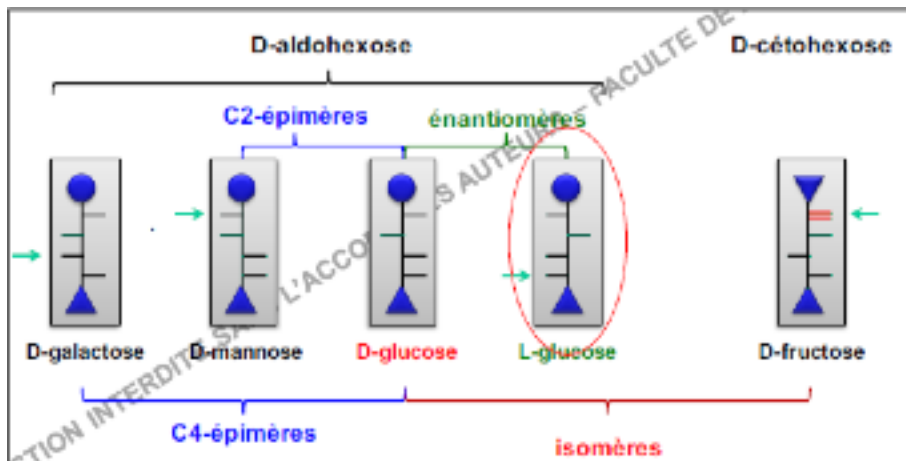
Filiation chimique des D-aldoses





Les 3 qui sont à retenir sont le **D-glucose**, le **D-mannose** et le **D-galactose**.

- **D-glucose** et **L-glucose** sont des **énantiomères** : « tout se retrouve de l'autre côté »
- **D-glucose** et **D-mannose** sont **épipères** en C2, **D-galactose** et **D-glucose** sont **épipères** en C4 : deux molécules qui diffèrent par un carbone asymétrique sont des épimères (un OH de l'autre côté)
- **D-fructose** et **D-glucose** sont des **isomères** (même composition mais structure différente)



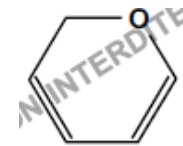
3) Structure cyclique des oses ou monosaccharides :

En solution les monosaccharides forment des structures cycliques. Cette cyclisation va créer une fonction hémiacétale.

a) Pour les aldoses :

Soit **C1** va réagir avec l'**hydroxyle en C5** è

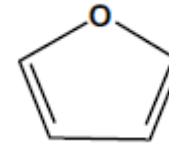
- Formation d'un **cycle pyranose** qui a 6 côtés avec 5 carbones et 1



oxygène

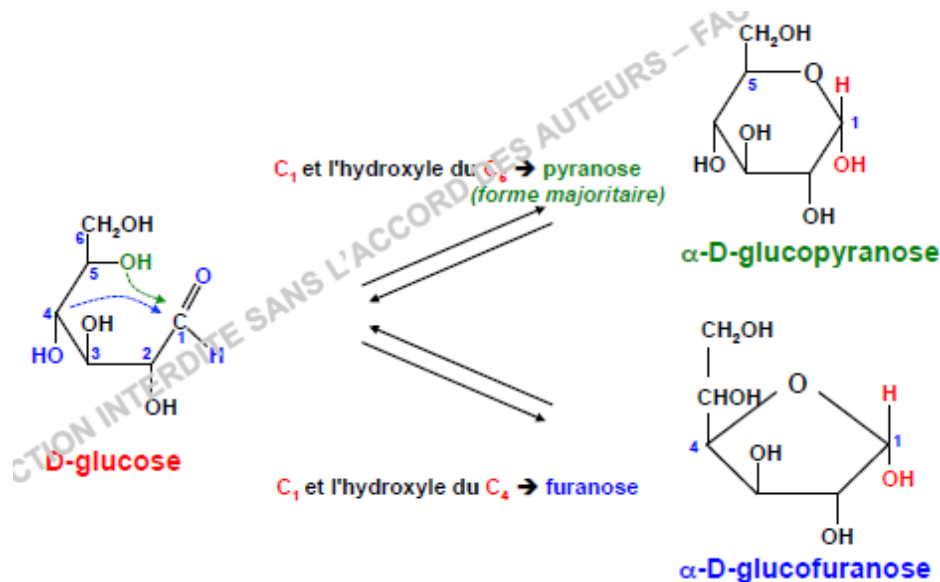
Soit **C1** va réagir avec l'**hydroxyle de C4**

- Formation d'un **cycle furanose** qui a 5 côtés avec 4 carbones et 1



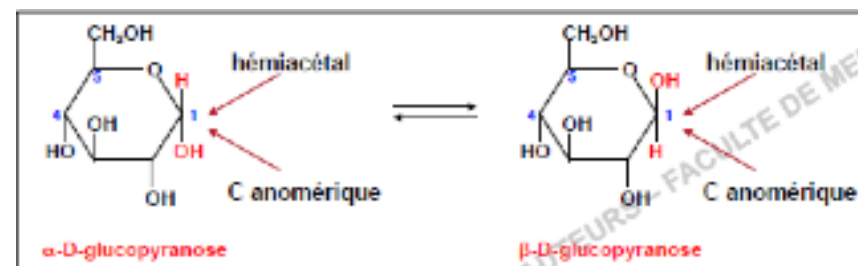
oxygène

La forme pyranose est la plus stable



Cette cyclisation crée un **nouveau carbone asymétrique, le C1**, car le OH porté par ce carbone peut soit se retrouver vers le haut, soit vers le bas.

Ce carbone asymétrique est appelé **carbone anomérique**. Si le OH du C1 est vers le **bas**, c'est un **α -D-glucopyranose** (OH du même côté que celui du C4), s'il est vers le **haut** c'est un **β -D-glucopyranose**



La forme β du D-glucopyranose est majoritaire car elle est plus stable.

α -D-glucopyranose et β -D-glucopyranose ne sont **pas des énantiomères**, ce sont des **anomères** (un **cas particulier d'épimères**) car ils diffèrent par la configuration d'un seul carbone asymétrique particulier, le carbone anomérique.

On peut **passer de la forme α à la forme β** par **l'intermédiaire de la formule linéaire**, ce n'est pas possible si la molécule reste sous forme cyclique. C'est une **réaction réversible** et elle donne lieu à un équilibre où la forme β est plus présente que la forme α .

b) Pour les cétooses :

Les cétooses peuvent aussi se cycliser. Leur **cyclisation d'un cétoose donne aussi lieu à une fonction hémiacétal** Comme pour les aldoses, il y a deux possibilités de cyclisation des cétooses :

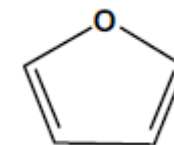
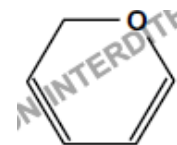
- Soit **C2** va réagir avec **l'hydroxyle en C6**

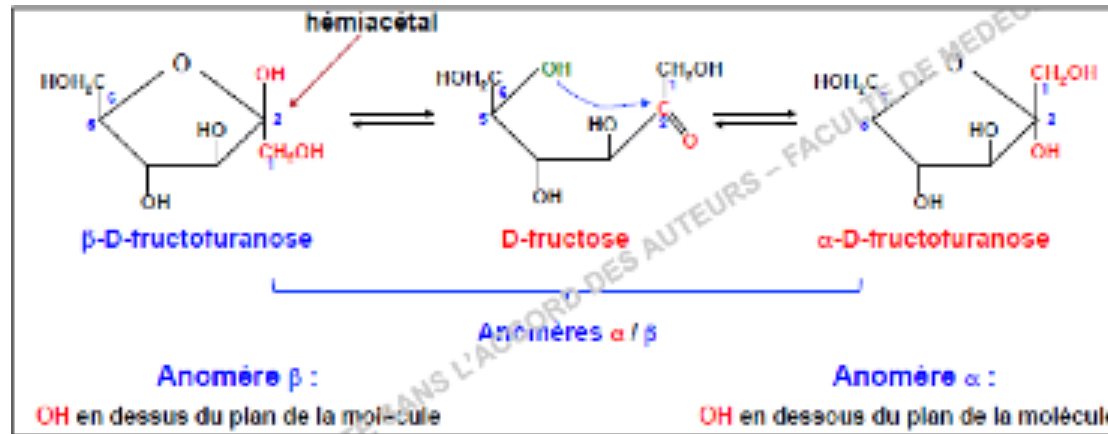
Formation d'un **cycle pyranose** qui a 6 côtés avec 5 carbones et 1 oxygène

- Soit **C2** va réagir avec **l'hydroxyle de C5**

Formation d'un **cycle furanose** qui a 5 côtés avec 4 carbones et 1 oxygène

La forme pyranose est la plus stable +++





Cette cyclisation crée ici aussi un **nouveau carbone asymétrique, un carbone anomérique, le C2**. Si le OH du C2 est vers le **bas**, c'est un **α -D-fructofuranose**, s'il est vers le **haut** c'est un **β -D-fructofuranose**

Tout comme pour les aldoses, le **passage des cétooses d'un anomère à l'autre nécessite le passage par la forme linéaire**.

Pour le fructose la forme la plus stable est le β -D-fructopyranose.

Bilan :

Pour les aldoses comme pour les cétooses, on a la possibilité de faire un **cycle pyrane** ou un **cycle furane**, et d'avoir l'anomère α ou β , il y a donc un **équilibre entre les différents types de cycles (pyrane/ furane) et les anomères (α / β)**

En général, pour les aldoses et les cétooses, les **cycles à 6 atomes sont plus stables** et pour la plupart des monosaccharides la **forme β est plus stable** que l' α (c'est pourquoi la forme β et pyrane est majoritaire pour le glucose et le fructose)

4) **Propriétés associées au carbone anomérique :**

Le **carbone anomérique** (qui se trouve dans la structure hémiacétal) des aldoses présente une **fonction aldéhyde libre** qui lui confère une propriété très importante : elle a un **pouvoir réducteur**.

La fonction réductrice est exprimée si le C anomérique n'est pas impliqué dans une liaison et s'exprime uniquement **sous forme linéaire de l'ose**, quand la chaîne est ouverte.

Cette propriété n'est **pas présente d'emblée chez les cétooses** au niveau du C2 qui est le C anomérique, mais peut être obtenue par **énolisation** (revu plus tard).

On peut démontrer grâce à une réaction, celle du **test à la liqueur de Fehling**, que le **glucose a une fonction réductrice**. Ce test permet de caractériser les **aldoses**.

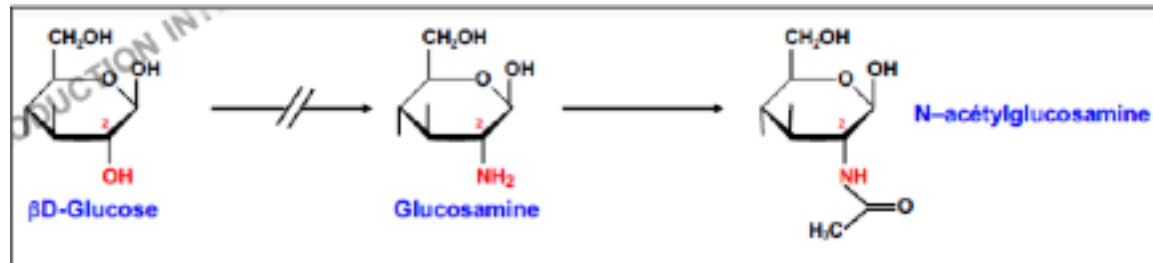
Remarque :

*Avec le **glucose** l'ajout de l'amine se fait en C2 :*

*On part du **glucose** qui donne ensuite du **G6P**, qui s'isomérisent en **F6P** et c'est cette molécule là (donc pas le glucose (le prof insiste sur cette nouveauté +++)) qui va recevoir un des groupements **NH₂** sur son C2 de la glutamine qui va devenir un glutamate grâce à l'amidotransférase ce qui donne du **glucosamine 6-P** qui va donner à son tour du **glucosamine 1-P**, puis par différentes réactions va aboutir au **glucosamine** qui va très généralement devenir un **N-acétylglucosamine** par l'ajout d'un groupement N-acétyl. **L'ajout de l'amine sur le C2 du glucose se fait par l'intermédiaire du fructose.***

Les **monosaccharides** peuvent tout comme les acides aminés former des structures plus complexes grâce à l'équivalent des liaisons peptidiques, c'est les **liaisons osidiques ou glycosidiques**. Cette liaison est le résultat de la **condensation de la fonction hémiacétal d'un ose avec la fonction hydroxyle d'un autre ose**, ce qui permet la **libération d'une molécule d'eau**.

Au moins un de deux hydroxyles doit appartenir au carbone anomérique.

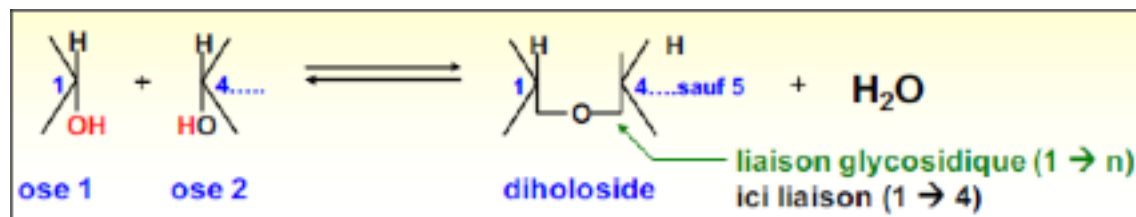


5) Les polysaccharides et liaisons osidiques :

Les **monosaccharides** peuvent tout comme les acides aminés former des structures plus complexes grâce à l'équivalent des liaisons peptidiques, c'est les **liaisons osidiques ou glycosidiques**. Cette liaison est le résultat de la **condensation de la fonction hémiacétal** d'un ose **avec la fonction hydroxyle** d'un autre ose, ce qui permet la **libération d'une molécule d'eau**.

Au moins un de deux hydroxyles doit appartenir au carbone anomérique.

Cette liaison se fait entre l'hydroxyle du C1 de l'ose 1 et le OH d'un ose (ici en C4). Cela permet la **formation d'un diholoside et la libération d'une molécule d'eau**.



Note de fin : Cette fiche a été faite en prenant la ronéo de l'année dernière comme appui. Il est fort possible que des points n'aient pas été abordés à la TTR. Ne vous inquiétez pas pour les QCM ce ne sera que sur le programme fait durant la tut.

Lisez cette fiche pour apprendre d'autres détails ou pour avoir une vision plus globale du chapitre.

Bon courage à vous !!