Thoraxel

Les glucides

Le Plan

I. Les oses (ou monosaccharides)

1. Structure des oses

1.1. structure linéaire : aldose et cétoses

1.2. structure cyclique : exemple des aldohexoses et cétohexoses

II. Les sucres complexes

1. Les holosies :

- liaison osidique = glycosidique

2. Les polyholosides/polysaccharides (+ de 10 unités de monosaccharides)
3. Les hétérosides :

- glycoprotéines
- protéoglycanes
- glycolipides

L'Intro

- Sucre
  - structure
    - sucre simple — oses/monosaccharides
    - sucre complexe
      - holosides — diholosides + polyholosides
      - hétérosides — glycoprotéines + protéoglycanes + glycolipides
  - rôles
    - énergétique → glycogène
    - structure et protection → tissus
    - d'addressage
    - constituants → acides nucléiques
    - déterminants antigéniques
    - signaux de reconnaissances et d'adhésions

1.Structure des oses : Caractéristiques et structures :

- Très soluble dans l'eau
- Non hydrolysables
- Comportent 3 à 7 atomes de carbones (C)
- Répondent à la formule : $(CH_2O)_n$

D'un point de vue structural, ils possèdent :

- 1 C porteur = aldéhyde ou cétone
- fonctions alcool (OH) = polyalcools aliphatiques (hydrophile)
- dans certains cas, C porteur d'une fonction acide, amine, phosphate ou sulfate
- certains oses ont une fonction réductrice

1.Strcuture des oses : classification :

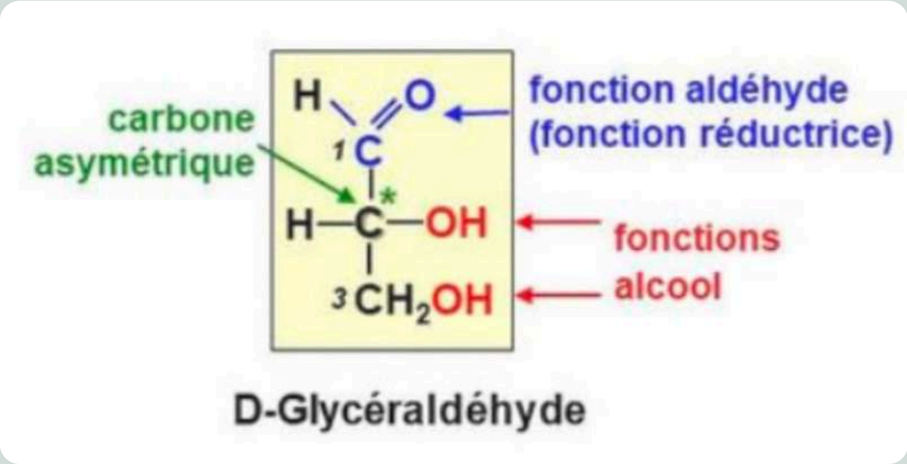
On les classes en fonction de deux critères :

- la nature du groupement carbonyle : aldéhyde sur C1 → série des aldoses ou cétone sur C2 → série des cétoses.
- du nombre de carbones

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

Structure linéaire des aldoses :

- Fonction aldéhyde sur le C1 = carbonyle en fin de chaîne
- Les autres carbones ont une fonction alcool
- Au minimum 1 carbone asymétrique qui confère à la molécule un pouvoir rotatoire de la lumière. Ce C asymétrique contient 4 groupements différents par le biais de liaisons covalentes.
- L'aldose le plus simple est le Glycéraldéhyde (3C)



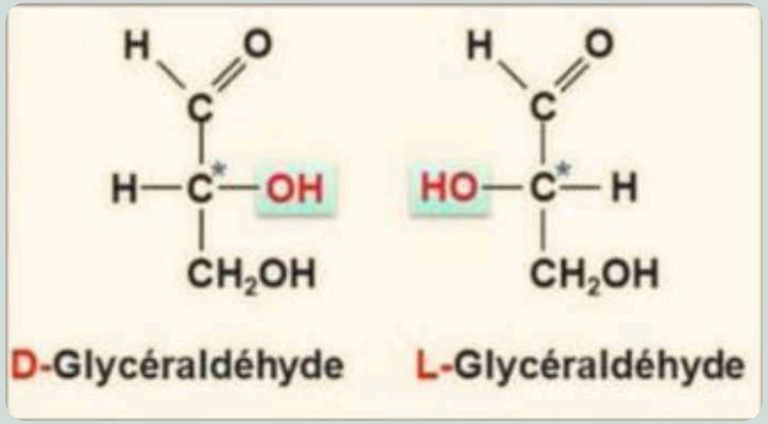
La présence d'un C asymétrique (= chiral) crée 2 isomères de configuration.

- Isomère de configuration = molécules chimiquement semblables mais dont la configuration dans l'espace est différente

Ces molécules sont des énantiomères soit :

- de la série L (lévogyre)
- de la série D (dextrogyre)

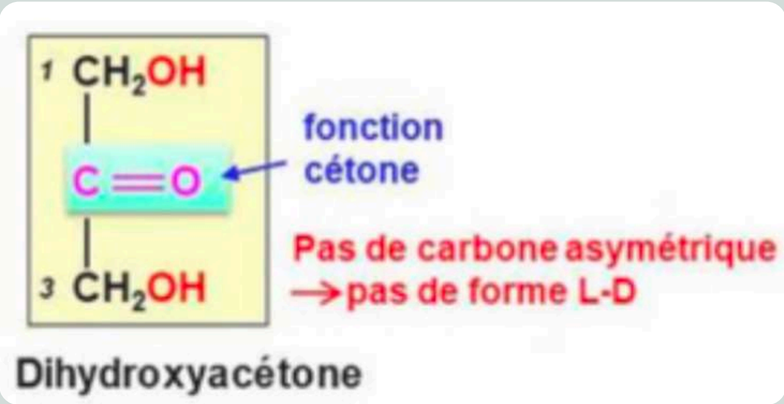
Ce sont des images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables.

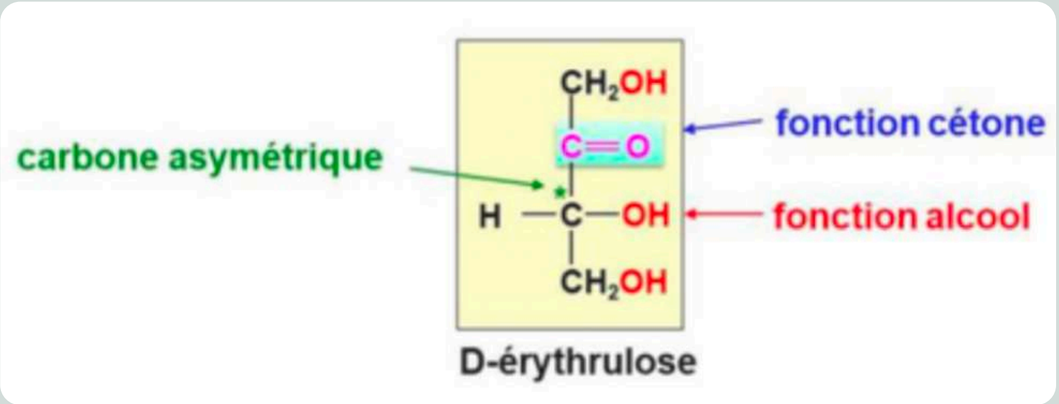


Attention ! La plupart des sucres naturels sont de la série D.

Structure linéaire des cétoses :

- Fonction cétone = carbonyle sur un autre C que C1
- Les autres carbones ont une fonction alcool
- Le cétose le plus simple est le cétotriose (3C) = dihydroxyacétone = pas de C asymétrique donc pas de D ou L
- Le cétotétrose (4C) = érythrulose, permet de déterminer le type d'énantiomère auquel appartient le cétose.





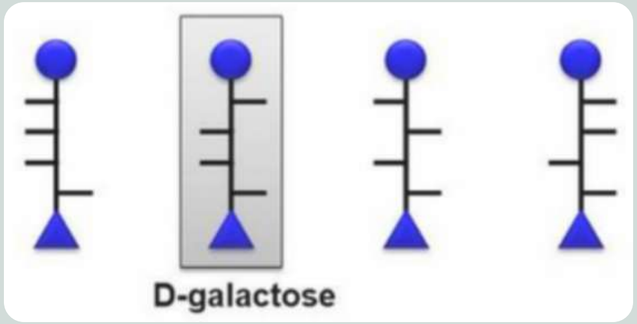
Aldohexose et cétohexose :

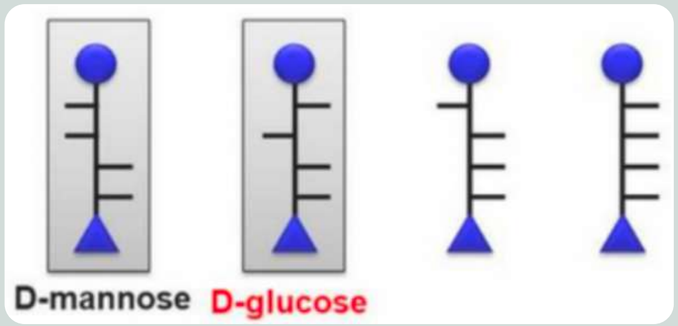
- Les monosaccharides les plus importants pour nous sont les hexoses (6C) : aldohexose et cétohexose.

Légende :

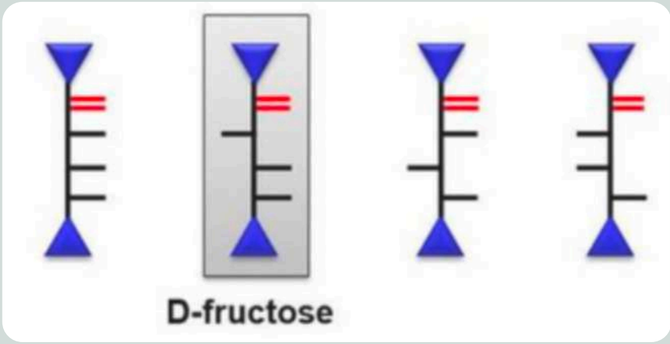
- cercle = groupe CHO (aldéhyde) :  / - trait noir = groupe OH (hydroxyle) : 
- double trait = groupe CO (cétone) :  / - triangle = groupe CH2OH : 

Parmi les aldohexoses, ceux qui nous intéressent sont le D-galactose, le D-mannose et la D-glucose.





Parmi les cétohexoses, celui qui nous intéresse est le D-fructose.



Ces hexoses sont des stéréoisomères.
Stéréoisomères : molécules chimiquement semblables mais dont la configuration dans l'espace est différente.

Pour savoir combien de stéréoisomères existent, la règle pour calculer ce nombre est :

2^n (n=nombre de carbones asymétriques)

Pour connaître le nombre de C asymétriques on fait :
Pour les aldoses : n = nombre de C moins 2
Pour les cétoses : n =nombre de C mois 3

Exemple : les Aldohexoses (6C) → 6 - 2 = 4 C asymétriques → 2^4 = 16 stéréoisomères dont 8 D et 8 L

Exemple : les Cétohexoses (6C) → 6 - 3 = 3 C asymétriques → 2^3 = 8 stéréoisomères dont 4 D et 4 L

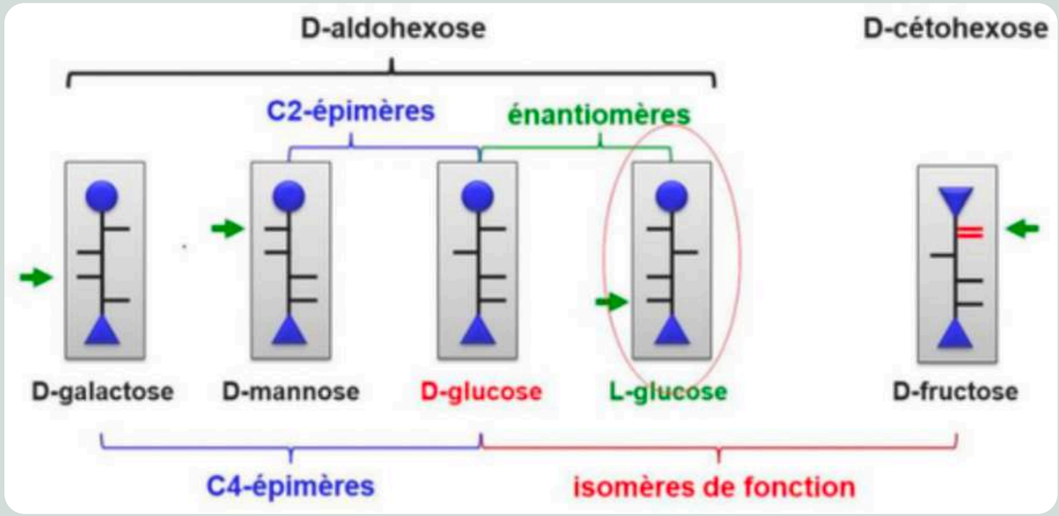
À vous de jouer ! Trouver combien de stéréoisomères ont l'aldotétrose et le cétopentose ?

Les Réponses

- aldotétrose = 4 - 2 = 2 C asymétriques soit 2^2 = 4 → 2D et 2L
- cétopentose = 5 - 3 =2 C asymétrique soit 2^2 = 4 → 2D et 2L

Les différents types de stéréoisomères concernant les D-aldohexoses et les D-cétohexoses :

- D-galactose = épimère en C4 avec le D-glucose / - D-mannose = épimère en C2 avec le D-glucose / - D-glucose = énantiomère avec le L-glucose / - D-glucose = isomère de fonction avec le D-fructose



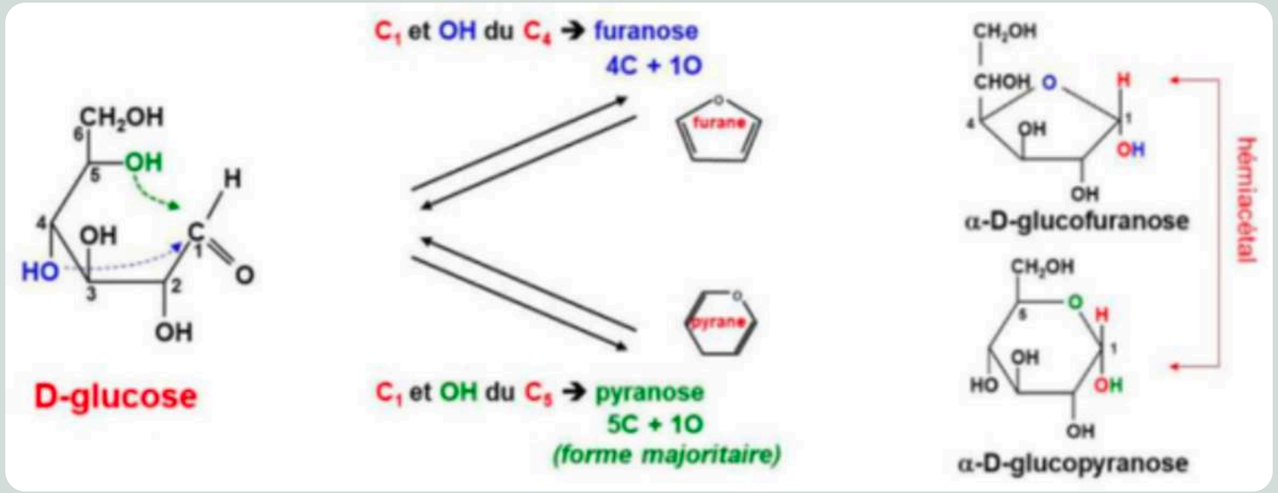
Les épimères = même formule chimique mais configuration différente, ainsi la position de l'OH d'un C-asymétrique, hors avant dernier C, est différente (D ou G).

Les stéréoisomères de fonction = composés de même formule chimique mais ayant des fonctions différentes

Structure cyclique des aldoses :

La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle en C1.
2 scénarios existent :

- le carbonyle du C1 réagit avec l'hydroxyle du C4 → cycle Furanose (5 côtés)
- le carbonyle du C1 réagit avec l'hydroxyle du C5 → cycle Pyranose (6 côtés)



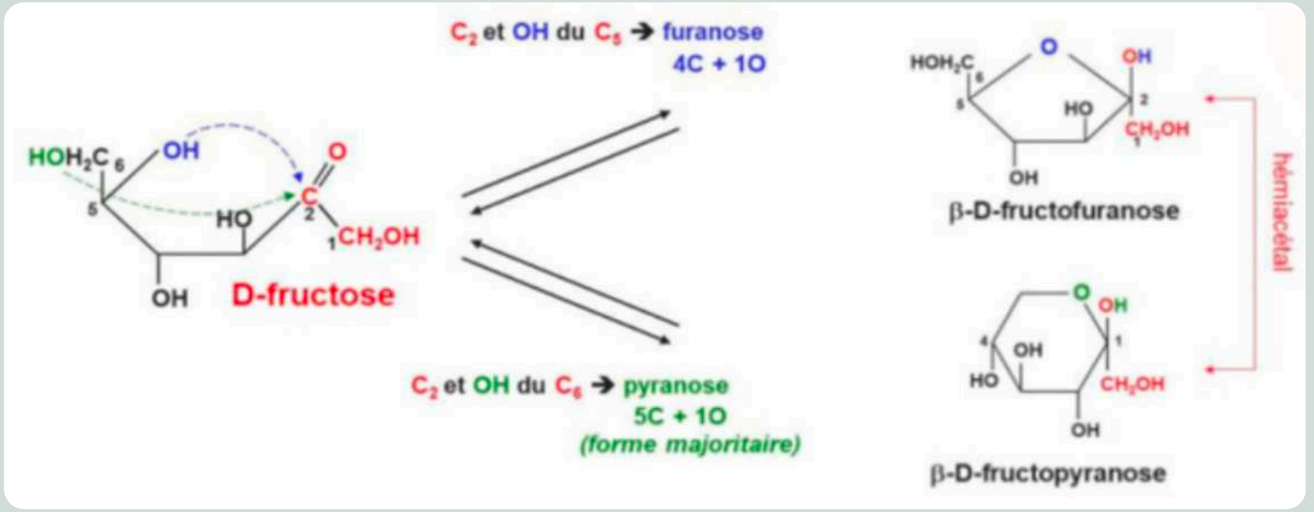
La cyclisation crée un C asymétrique en plus, nommé le C anomérique = les anomères α et β :

- L'anomère α a le OH dirigé vers le bas
- L'anomère β a le OH vers le haut

Structure cyclique des cétoses :

La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle en C2.
2 scénarios existent :

- le carbonyle du C2 réagit avec l'hydroxyle du C5 → cycle Furanose (5 côtés)
- le carbonyle du C2 réagit avec l'hydroxyle du C6 → cycle Pyranose (6 côtés)



La cyclisation crée un C asymétrique en plus, nommé le C anomérique = les anomères α et β:

- L'anomère α a le OH dirigé vers le bas
- L'anomère β a le OH vers le haut

Structure cyclique :

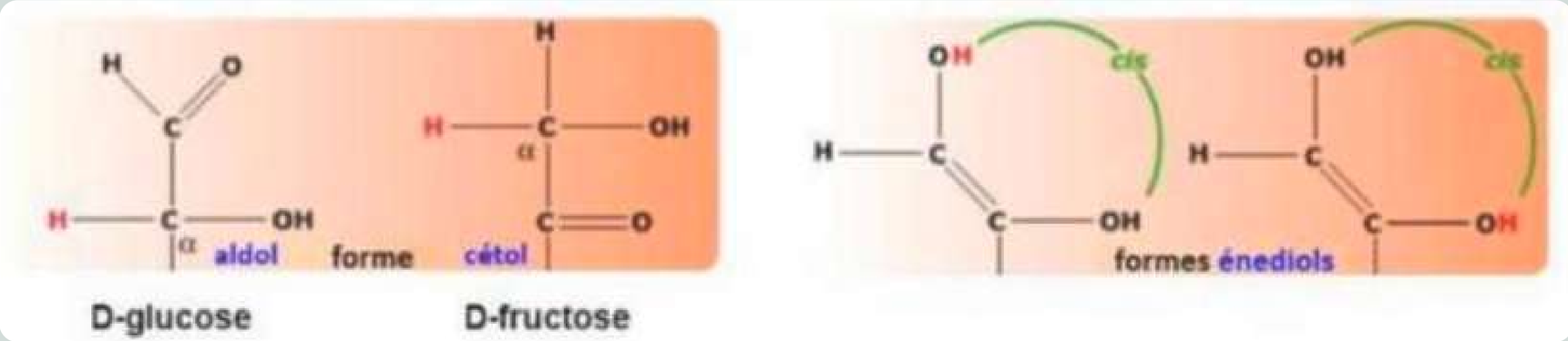
- forme béta = plus stable que forme alpha
- forme pyranose = majoritaire car plus stable thermodynamiquement comparé aux formes furanoses
- Les α- et β-glucopyranoses sont des anomères et non PAS des énantiomères; formes les plus stables = béta-D-glucopyranose et béta-D-fructopyranose
- En solution il existe un équilibre entre l'anomère α et β
- L'interconversion entre alpha et béta (mutarotation) passe par la forme linéairede l'ose



Propriétés associées au carbone (C) anomérique :

- Aldoses → les aldoses sont réducteurs car on peut passer de la forme H-C=O à la forme COOH par une oxydation = on a eu un gain d'oxygène. Cette fonction réductrice est exprimée uniquement si le C anomérique n'est pas impliqué dans une liaison et si l'aldose est sous sa forme linéaire.

- Cétoses → certains cétoses peuvent par énolisation du carbonyle en C2, devenir réducteurs.



+++ Le glucose (aldose) est donc réducteur et le fructose (cétose) l'est indirectement par isomèrisation/énolisation en glucose +++

QCM

A) Les glucides sont hydrosolubles
B) Les oses ont tous une fonction réductrice
C) On classe les oses en fonction de deux critères : la nature du groupement carbonyle et leur nombre d'hydrogène
D) L'aldose le plus simple est le Glycéraldéhyde
E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

Les Réponses

A) Vrai

B) Faux : Attention pas tous, certains

C) Faux : La première partie est vraie mais pas la deuxième, c'est en fonction du nombre de carbone

D) Vrai

E) Faux : A et D sont vraies

QCM

A) D-galactose est épimère en C4 avec le D-mannose
B) Le cétose le plus simple est le cétotriose (L ou D-cétotriose)
C) La plupart des sucres sont de la série D
D) Le glucose (aldose) est donc réducteur et le fructose (cétose) l'est indirectement par isomèrisation en glucose
E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

Les Réponses

A) Faux : Avec le D-glucose

B) Faux : Le cétotriose n'as pas de C anomérique donc pas de D ou L

C) Vrai

D) Vrai

E) Faux : C et D sont vraies



FIN