

LES GLUCIDES



Hello les P1 ! On va attaquer notre dernier cours de structu (bon en vrai je ne sais pas dans quel ordre vous avez fait les cours mais je fais en fonction de quand on les a vu à la TTR. Vous allez voir il reprend plein de notions que vous avez déjà vu dans les autres cours et qui sont expliquées beaucoup plus simplement. N'oubliez pas que si vous avez des questions posez-les sur le forum je suis là pour ça. Tout le long de cette fiche mes annotations seront de cette couleur. Pour l'instant pour la TTR on va s'occuper uniquement de la partie sur les glucides simples.

Allez, on va commencer c'est partiiii !!!

Introduction

Les **glucides** qui sont également appelés **sucres** sont des composants importants des organismes vivants.

-STRUCTURES: Ils existent sous différentes formes :

- structure très simple = monosaccharides /oses *c'est la même chose*
- structure plus complexe = -holosides (disaccharides =2 monosaccharides ou polysaccharides (plus de 10 monosaccharides)

  -hétérosides (incluant les glycoprotéines (GP), les protéoglycanes (PG) et les glycolipides (GL))

-FONCTIONS: Les **glucides** ont des rôles très variés:

- **Rôle énergétique** : 40 à 50% des calories fournies par l'alimentation sont des glucides *vous verrez que pour les lipides et les protéines c'est moins.* Chez l'homme les glucides sont stockés sous forme de glycogène principalement dans le foie et les muscles *(vous le reverrez avec ma co-tut Valactine)*.

  Malgré tout, cette réserve énergétique est limitée c'est pourquoi les glucides se transforment en lipides qui eux vont pouvoir être stockés en plus grande quantité.

  stockage glucides chez animaux = glycogène

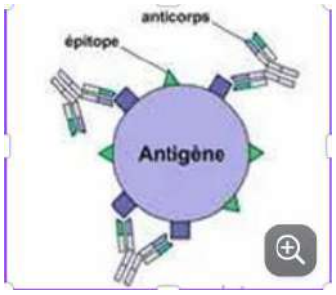
  stockage glucides chez végétaux = amidon

- Élément de **structure** et de **protection** des cellules et des tissus

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

- Signaux de **reconnaissance** et d'**adhésion** entre cellules
- Rôle d'**adressage** des protéines dans les cellules
- Constituants des molécules fondamentales : **acides nucléiques** (ADN/ ARN) certains **coenzymes** (FAD/NAD+)
- Forment des **déterminants antigéniques.** *(c'est ce qui va permettre à l'anticorps de reconnaître son antigène regarde l'image d'en dessous. C'est juste pour ta compréhension mais ce n'est pas à apprendre.*

Sur le schéma épitope = déterminant antigénique.)



On a fini avec l'intro ça va pour l'instant non ?
Maintenant on attaque les choses un poil plus compliqués.

I- Les oses = monosaccharides

CARACTERISTIQUES :

- glucides **simples**
- très **solubles** dans l'eau
- **non** hydrolysables *(on ne peut pas les couper avec une molécule d'eau)*
- **3 à 7** atomes de carbones
- répondent à la formule **(CH2O)n++**

STRUCTURE :

- Forcément un carbone porteur soit d'un **groupement aldéhyde** soit d'un **groupement cétone**.

> **TUT'aide:**
>
> **Groupement aldéhyde : = O (carbonyle) relié au premier carbone (extrémité de la chaîne).**
>
> **Groupement cétone: =O à l'intérieur de la chaîne .**

- Les autres atomes de carbones portent **une fonction alcool (-OH)** (on parle de polyalcools aliphatique) c'est ce qui rend l'ose **hydrophile** (soluble dans l'eau).
- Certains carbones peuvent parfois avoir **d'autres fonctions** particulières tel que la fonction acide, amine, phosphate, ou sulfate.

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

- Certains oses sont porteurs d'une **fonction réductrice**. (cela signifie qu'il peut réduire une autre espèce en s'oxydant. Quand il s'oxyde il va transformer son groupement carbonyle (C=O en COOH)

CLASSIFICATION :

On appelle un ose avec une fonction **aldéhyde**, un **aldose** et un ose avec une fonction **cétone**, un **cétose.**

On appelle un ose à **trois** carbones un **triose** à **4** carbones un **tétrose** à **5** carbones un **pentose**. (et ainsi de suite)

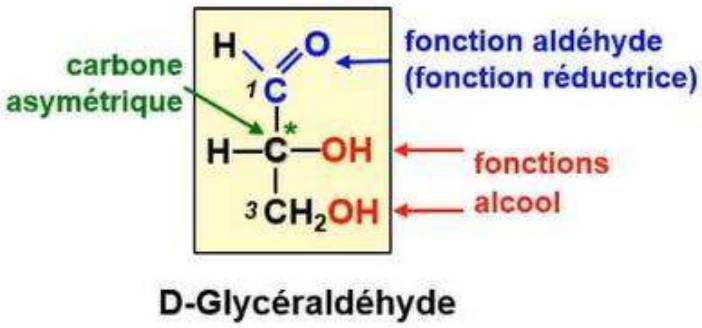
Selon ces deux critères (fonction et nombre de carbone) on peut classer les oses selon le tableau suivant :

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

Assez logique non? Pour aldotriose: aldo (porteur d'une fonction aldéhyde) triose (contient trois carbones)

a- Structure linéaire des aldoses

On va représenter l'aldose le plus simple qui a donc 3 carbones : le **glycéraldéhyde** *(oui si tu as bien suivi c'est bien un aldotriose) pourquoi c'est le plus simple ? Vous vous rappelez bien qu'on a dit que les oses ont entre 3 et 7 carbones.*



D-Glycéraldéhyde

- Fonction aldéhyde sur C1 (*groupement carbonyle (C=O) en bout/ fin de chaîne*) responsable **du pouvoir réducteur**.
- Fonctions alcool sur les autres carbones.
- Le deuxième carbone est un **carbone asymétrique** (c'est à dire qui est relié à 4 groupements différents par le biais de liaison covalentes) ++ qui confère un **pouvoir rotatoire de lumière** à l'aldose.

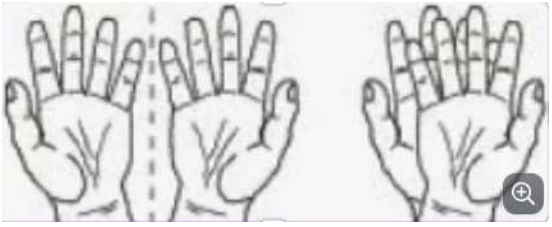
Grâce à ce carbone asymétrique un même aldose peut posséder plusieurs **isomères de configurations** et plus précisément plusieurs **énantiomères.**

Isomère de configuration: molécules chimiquement semblables mais dont la configuration dans l'espace est différente.

Enantiomères: molécules images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables.+++

Donc vous l'avez compris les énantiomères sont un type d'isomère de configuration.

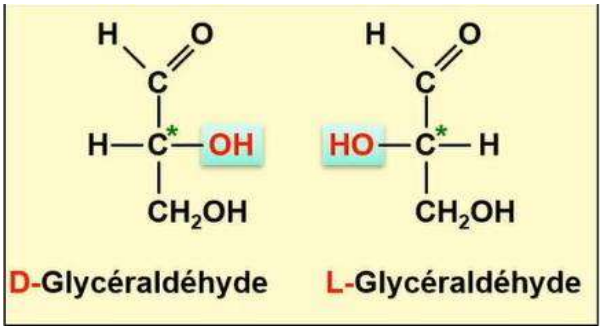
Pour mieux comprendre cette idée d'énantiomères on va prendre l'exemple de nos mains qui sont images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables.



On représente les **énantiomères** grâce à la projection de Fisher *(vous le verrez en chimie)* avec la fonction aldéhyde en haut et la chaîne carbonée qui suit avec les groupements alcool soit à gauche soit à droite. Les aldoses peuvent être de série L (lévogyre) avec le groupement alcool de **l'avant dernier carbone** à gauche ou D (dextrogyre) avec le groupement alcool de l'**avant dernier carbone** à droite. ++++

D = droite tout est logique

L= gauche (left) 😀



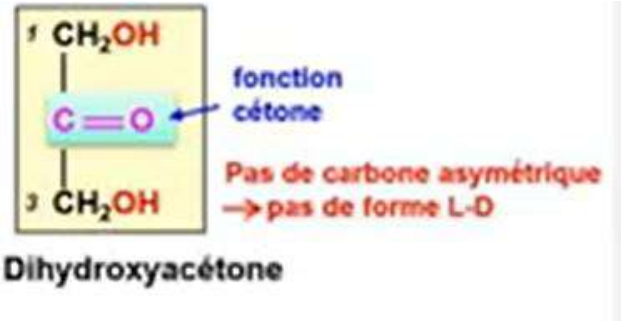
Les aldoses de séries L et ceux de série D sont donc des **énantiomères.**

La plupart des sucres naturels sont de la série D++++++

Tut'mnémo
le sucre c'est Délicieux

b- La structure linéaire des cétoses

Le cétose le plus simple à trois carbones est le **dihydroxyacétone** *(qui est un cétotriose)* représenté ci-dessous:



Il possède donc:

- une fonction cétone *(un carbonyle située ailleurs que sur le premier carbone et donc pas en bout de chaîne)*

  Vous allez sûrement vous demander « mais la fonction cétone peut donc se retrouver sur le carbone 3 qui est en bout de chaîne (mais qui reste quand même ailleurs que sur le premier carbone).» mais en réalité on nomme le premier carbone de tel sorte à ce que la fonction principale (=O) soit sur un carbone ayant le plus petit numéro possible ainsi si cette fonction était sur le carbone 3 (carbone du bas sur le schéma) ce carbone s'appellerai carbone 1.

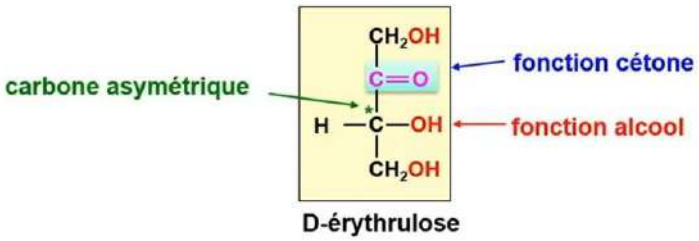
  Si tu n'as pas bien compris cette notion ce n'est pas grave retiens juste :

  Cétone : dans la chaîne

  ***Aldéhydes : sur une des deux extrémités de la chaîne**.*

- des fonctions alcool sur les autres carbones
- **PAS** de carbone asymétrique *(on voit sur le schéma que le deuxième carbone est relié à deux **mêmes** groupements (CH2OH) et donc pas à quatre groupements différents).*

On ne peut donc PAS déterminer le type d'énantiomère pour le **dihydroxyacétone**. On pourra déterminer le type d'énantiomères qu'à partir du cétotétrose (4C) **l'érythrulose** représenté ci-dessous.

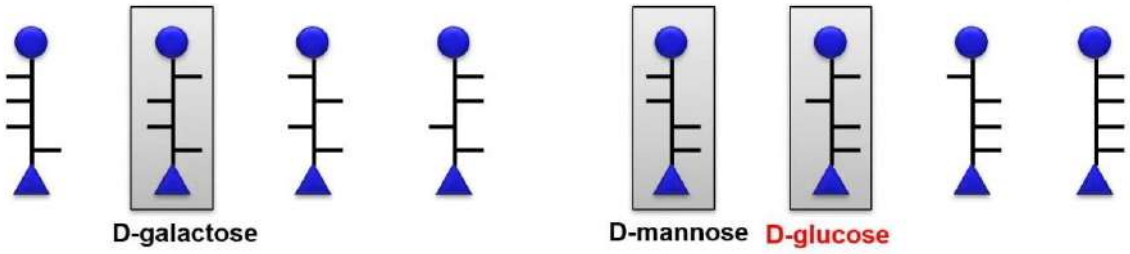


(La fonction OH de l'avant dernier carbone est à droite c'est donc un D-érythrulose).

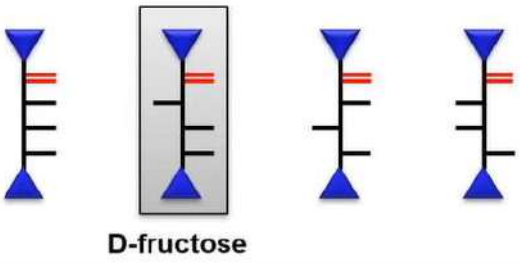
c- Aldohexoses et cétohexoses

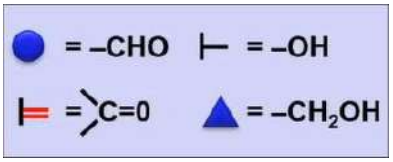
Les oses les plus importants pour nous ont 6 carbones ce sont des **hexoses** (aldohexoses ou cétohexoses).

Les aldohexoses qui nous intéressent sont le **D-mannose,** le **D-glucose**, et le **D-galactose** représentés. Ci-dessous ici on a représenté les alhexoses de la série D(vous voyez que l'OH de l'avant dernier carbone est à droite.)



Le cétohexose qui nous intéresse est le **D-fructose.** Pareil ici on a représenté que les cétohexoses de la série D.





Ces différents hexoses sont des **stéréoisomères**.

Tut'def:
stéréoisomère =isomère de configuration =molécules chimiquement semblables mais dont la configuration dans l'espace est différente (voir def page 3)

Combien de stéréoisomère existe-t-il ?

Tut'formule:
nombre de stéréoisomère= 2**n avec n le nombre de carbones asymétrique du monosaccharide.

nbr de carbone asymétrique= nombre de carbone-2 pour les aldoses

= nombre de carbone-3 pour les cétoses

Exemple:

Calcul du nombre de stéréoisomère pour les aldohexoses:

2 ** (6-2)= 2**4 = 16 (donc 8 de la série D et 4 de la série L)

Pour les cétohexoses:

2**(6-3)=2**3 = 8 (donc 4 de la série D et 4 de la série L)

-Les différents types de stéréoisomères des hexoses: partie par coeur !!

-D-galactose = épimère en C4 avec le D-glucose++

Tut'mnémo
On fait un gala un de C4 ?

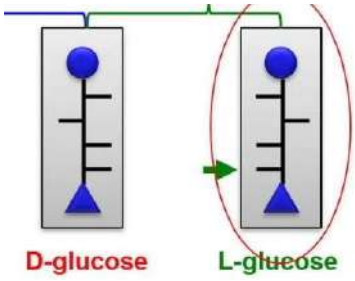
-D-mannose épimère en C2 avec le D-glucose ++

Tut'mnémo
Dans ma**nn**ose 2 N donc en C2

épimères : même formule chimique mais configuration différente, ainsi la position de l'OH d'un C-asymétrique, hors avant dernier C, est différente. Pourquoi hors avant dernier carbone ? Tout simplement parce que deux épimères doivent avoir la même configuration L ou D vous voyez bien que le **D** glucose est épimère avec le **D** mannose et pas avec le **L** mannose. Alors que si on change la position de l'avant dernier carbone ça change cette configuration. On se souvient OH de l'avant dernier carbone à droite =D à gauche =L

-Le D-glucose est énantiomère avec le L-glucose.+++

c'est ce qu'on a vu tt l'heure : un ose de la série L est énantiomère avec ce même ose de série D.



-D- glucose = isomère de fonction avec le D-fructose+++

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

En effet le fructose a une fonction cétone (c'est un cétose) alors que le glucose a une fonction aldéhyde (c'est un aldose).

d) Structure cyclique des aldoses

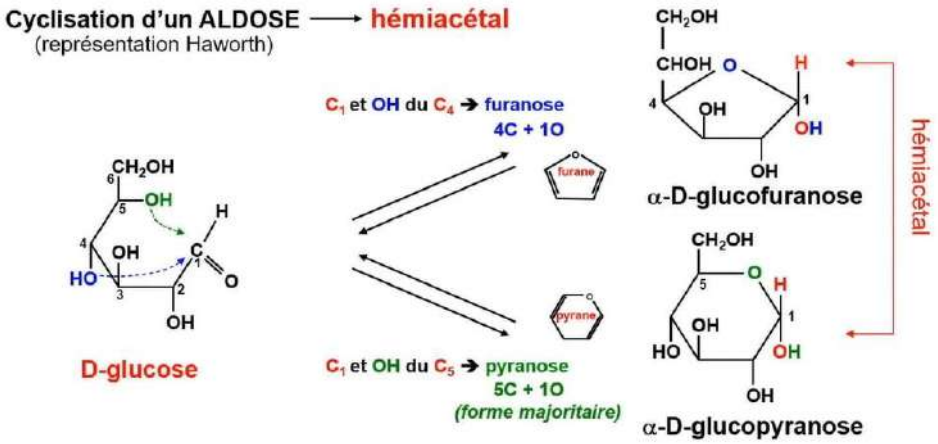
Moins de 1% des monosaccharides avec plus de 5C existent en structure linéaire. En solution aqueuse, **l'essentiel des monosaccharides sont sous formes cycliques. ++**

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

-le carbonyle(C=O) du **C1** réagit avec l'hydroxyle (OH) du **C4** -> cycle **Furanose** (cyclisation à 5 côtés avec 4 carbones et 1 oxygène) =α-Dglucofuranose **+++**

-le carbonyle (C=O) du **C1** réagit avec l'hydroxyle (OH) du **C5** -> cycle **Pyranose** (cyclisation a 6 côtés avec 5 carbones et 1 oxygène) = α-Dglucopyranose **+++**

Pour les plus visuels vous pouvez comprendre cette cyclisation grâce au schéma ci dessous.



La cyclisation crée 1 C asymétrique en plus, nommé **C anomérique** = le **C1 sur les aldoses.**

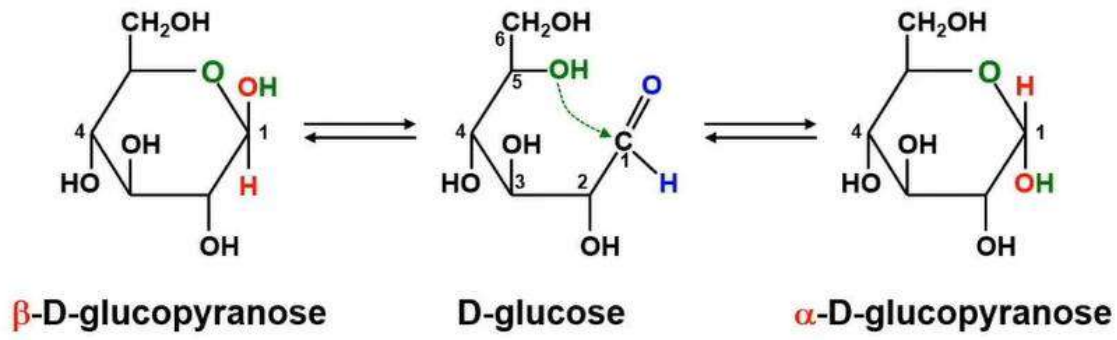
on se souvient C asymétrique = relié à 4 groupements différents. Sur le schéma C1 après cyclisation est bien relié à 4 groupements différents (O, H, OH et COH). Si vous ne comprenez pas c'est pas grave passez apprenez juste la phrase d'au-dessus.

Cette cyclisation donne lieu à 2 configurations possibles : les **anomères α et β.**

Pour le glucopyranose :

- L'anomère α a le OH hémiacétal (OH relié à C1 qui résulte de la réaction de l'hydroxyle avec le carbonyle) du **même** côté que le OH du C4. (Anomère α : OH dirigé vers le **bas**)**+++**

- L'anomère β a le OH hémiacétal (OH relié à C1) de l'**autre** côté que le OH du C4. (Anomère β : OH dirigé vers le **haut**)**+++**



Tut'mnémo:
Les bêtas sont têtes en l'air (donc vers le haut)

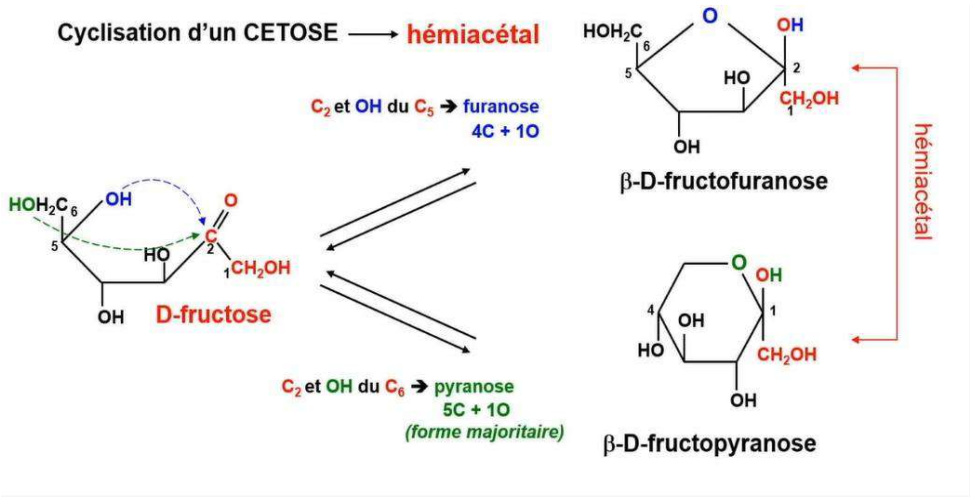
e) Structure cyclique des cétoses

La cyclisation résulte de la forte réactivité du groupement carbonyle en **C2**. *(attention pour les aldoses c'etait C1)*

Pour la cyclisation, 2 scénarios existent :

-carbonyle du **C2** réagit avec l'hydroxyle de **C5** -> cycle **Furanose** (5 côtés avec 4 C 1O) = β-D-fructofuranose

-carbonyle du **C2** réagit avec l'hydroxyle de **C6** -> cycle **Pyranose** (6 cotés avec 5C 1O) = β-D-fructopyranose



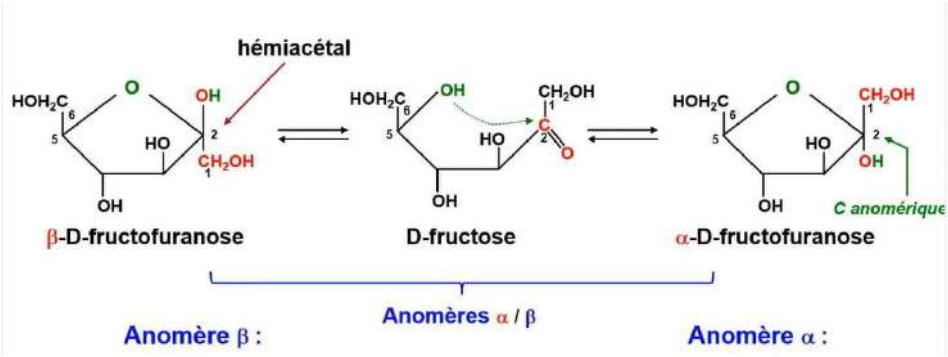
La cyclisation crée 1 C asymétrique supplémentaire, nommé C anomérique = **C2 sur les cétoses.** *(encore C2 faites attention)*

Ceci donne lieu à 2 configurations possibles, les **anomères α et β**

- L'anomère α = OH hémiacétal *(OH relié au C2 résultant de la réaction entre le carbonyle et l'hydroxyle*) dirigé vers le **bas**

- L'anomère β = OH *hémiacétal (OH relié au **C2**)* dirigé vers le **haut**

C'est pareil que tout à l'heure mais là le professeur ne parle pas du carbone 4 donc on ne s'en préoccupe pas le plus important c'est anomère beta =vers le haut anomère alpha =vers le bas.



Sur ce schéma vous pouvez bien voir la différence entre l'anomère alpha et bêta qui dépend de la position du OH relié au carbone (si il est vers le haut ou vers le bas.)

Une petite définition pas très importante :

hémiacétal : structure due à la réaction entre un groupement alcool et un groupement aldéhyde ou cétone. *Donc le OH hémiacétal est le OH due à cette réaction une fois que la cyclisation est finie.*

Récap formation des cycles	Aldose	Cétose
Furanose	C1 + C4	C2 + C5
Pyranose	C1 + C5	C2 + C6

Petit schéma récap des différentes cyclisations merci à ma vieillie vieille pour ce tableau.

Ce qui suit c'est par coeur:++

- ***forme béta = plus stable que la forme alpha***
- ***forme pyranose = majoritaire car plus stables thermodynamiquement comparé aux furanoses***
- ***Les α- et β-glucopyranose sont des anomères*** *(et non PAS énantiomères faites attention)*
- ***les formes les + stables = béta-D-glucopyranose et béta-D-fructopyranose***
- ***En solution = il y a un équilibre entre l'anomère α et β par le biais d'une mutarotation nécessitant le passage par la forme linéaire.***

f) Propriétés associées au carbone anomérique

(On attaque la dernière partie de ce cours TTR courage !!)

- Le carbone anomérique au niveau des oses (surtout C1 pour les aldoses, C2 pour les cétoses) est réactif vis-à-vis de nombreuses fonctions, entre autres :

-les amines donnent une **liaison N-glycosidique**

-les hydroxyles (alcools OH) donnent une **liaison O-glycosidique**

-les groupements phosphates donnent des **oses phosphorylés**

- Autre aspect important de la réactivité du C anomérique: **son pouvoir de réduction**.

Pour les aldoses, la présence d'une fonction aldéhyde libre rend les oses réducteurs par l'oxydation de leur carbonyle en carboxyle (C=O en COOH). *je sais ce que tu te dis pourquoi on dit qu'il a un pouvoir réducteur si sa fonction aldéhyde s'oxyde ? C'est parce qu'en s'oxydant elle permet la réduction de l'espèce chimique à côté.*

Cette fonction réductrice est exprimée uniquement **si le C anomérique n'est pas impliqué dans une liaison osidique** et si l'**aldose est sous sa forme linéaire.** *pour retenir je me disais qu'il fallait que la fonction aldéhyde soit être accessible pour qu'elle puisse s'oxyder. Elle se situe en bout de chaîne pour la forme linéaire de l'aldose et est donc accessible. Ainsi il faut que l'aldose puisse repasser sous sa forme linéaire pour pouvoir s'oxyder cela est possible que si le carbone anomérique n'est pas relié à un*

autre sucre sinon il ne peut pas s'ouvrir (et reformer l'aldéhyde) donc il ne faut pas qu'il soit impliqué dans une liaison osidique (c'est à dire une liaison avec un autre sucre.)

Par conséquent, sont **réducteurs**:

-les aldoses dans le cas où la fonction aldéhyde en C1 dans leur chaine ouverte peut être oxydée et donc induire une réduction (ex : glucose, galactose et mannose). *pour les cétoses c'est plus compliqué car le carbonyle (=O)(la fonction cétone) est à l'intérieur de la chaîne même quand le cétose est sous sa forme linéaire il est donc plus difficile de l'oxyder.*

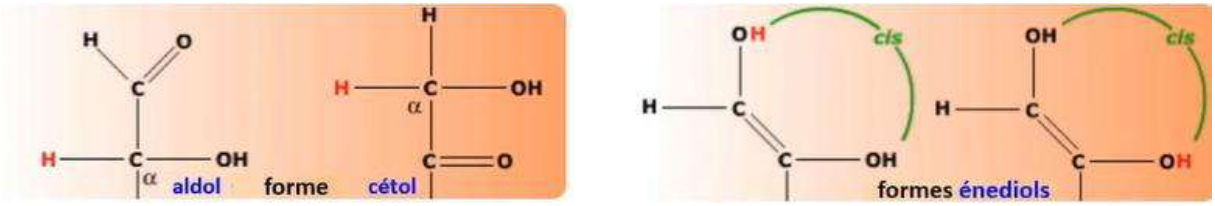
-Mais certains cétoses peuvent par, énolisation du carbonyle en C2, devenir réducteurs. *c'est à dire qu'ils sont transformés en aldose* (ex: le D-fructose transformé en D-glucose).

Je vais vous expliquer ce phénomène d'énolisation :

Par exemple pour le fructose, l'hydrogène du C1 interagit avec l'oxygène du groupement cétone en C2, couplé à un changement de double liaison qui se crée entre le C1 et C2 = ça donne une structure = énediol.

De façon similaire, pour le glucose, l'hydrogène du C2 interagit avec l'oxygène du groupement aldéhyde en C1, couplé à un changement de double liaison qui se crée entre C1 et C2 = ça donne lieu à un énediol identique que celui formé à partir du fructose.

Ayant en commun cette forme énediol, une partie du fructose est transformée en glucose qui lui est réducteur.



D-glucose D-fructose

++Le fructose devient alors réducteur suite à l'isomérisation /énolisation en glucose. ++ ++

Le glucose (aldose) est donc réducteur et le fructose (cétose) l'est indirectement par l'isomérisation en glucose.

C'est terminéééé !! Les dédis quand on aura la fiche complète.

A suivre les polysaccharides…

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.