

Les glucides

COURS

I. Les glucides simples

Les glucides sont les constituants organiques les plus abondants dans la matière vivante. Ils se forment principalement grâce à la photosynthèse des végétaux chlorophylliens. Chez les animaux, la majeure partie est apportée par l'alimentation d'origine végétale.

Attention, certains glucides peuvent être synthétisés à partir de molécules non glucidiques (voir **néoglucogénèse**).

Les glucides sont des composés ternaires (composés de C, H et O) dont la formule brute, $C_n(H_2O)_n$, est à l'origine de leur dénomination « d'**hydrates de carbone** » par les diététiciens et de « carbohydrates » par les Anglo-Saxons.

Attention, cette formule présente de nombreuses exceptions.

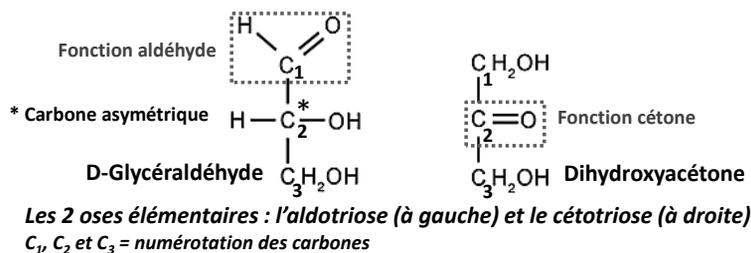
1. Les trioses : des oses élémentaires

Ce sont les plus petits oses (il n'existe pas d'ose à deux atomes de carbone). Leur formule générale est $C_3H_6O_3$. Tous leurs carbones, sauf un, portent une fonction alcool. Celui qui n'en porte pas présente :

- soit une fonction aldéhyde : c'est un **aldose** ;
- soit une fonction cétone : c'est un **cétose**.

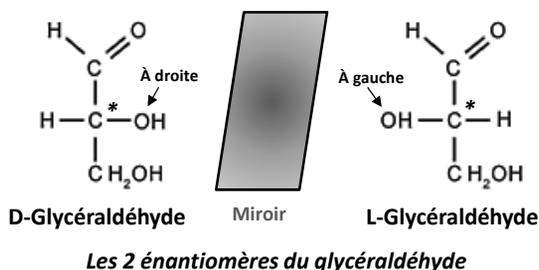
L'aldose le plus simple est le **glycéraldéhyde** (= **aldotriose**). Il renferme un C2 **asymétrique** (noté C*) : les 4 valences du C2 sont saturées par des atomes ou des radicaux différents. Le C2* est dit **chiral** (de « *chiro* » en grec = main).

Le cétose le plus simple est le **dihydroxyacétone** (= **cétotriose**). Ce dernier ne présente pas de carbone asymétrique.



Le glycéraldéhyde existe sous 2 formes qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir. Elles sont nommées **isomères optiques** (= **énantiomères**).

On appelle **D-Glycéraldéhyde**, l'énantiomère dont le C* porte la fonction –OH à droite en **projection de Fischer**. *In vivo*, on n'observe que du D-Glycéraldéhyde.



2. Le pouvoir rotatoire des molécules chirales

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés chimiques et physiques, mais la présence de un ou de plusieurs C* confère aux glycéraldéhydes (et aux autres oses), lorsqu'ils sont en solution aqueuse, une activité optique différente, appelée **pouvoir rotatoire**. Si on place sur le trajet de la lumière polarisée une petite cuve remplie de glycéraldéhyde, on observe que le **plan de polarisation** de la lumière est dévié. Si ce plan est dévié vers la droite l'ose est qualifié de **dextrogyre** et noté +. S'il est dévié vers la gauche, il est qualifié de **lévogyre** et noté –.

In vivo, la majorité du D-glycéraldéhyde est dextrogyre et noté D- glycéraldéhyde (+).

Remarque

Du point de vue de l'activité optique, une substance **chirale** forme deux **antipodes optiques** qui tournent le plan de polarisation de la lumière d'un même angle, mais en sens inverse (dextrogyre et lévogyre). Chaque antipode correspond à un **énantiomère**.

Le mélange à parts égales des deux antipodes est appelé **mélange racémique** ; il est optiquement inactif.

3. Du triose aux hexoses : cas des aldoses

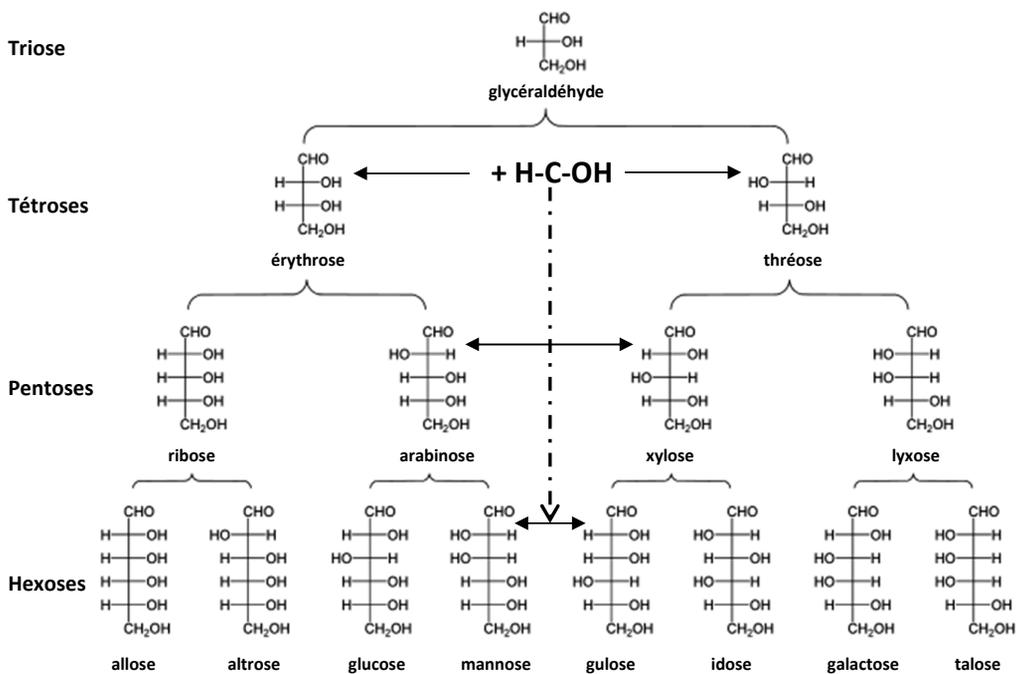
À partir du **glycéraldéhyde** on passe aux autres aldoses en partant du C1 portant la fonction aldéhyde et en ajoutant **H-C-OH** en dessous de ce carbone. Puisque les aldoses sont synthétisés à partir du D-glycéraldéhyde par photosynthèse, tous les autres aldoses sont de type D.

Parmi les aldoses on retient :

Le **glucose** : $C_6H_{12}O_6$: hexose à l'origine du nom de la famille des glucides, formant une poudre blanche très soluble dans l'eau, à saveur sucrée ; c'est le sucre de circulation chez de nombreux animaux.

Le **galactose** : $C_6H_{12}O_6$: hexose très rarement libre (cas du lait), il est le plus souvent associé à des lipides, des protéines ou à d'autres glucides (par exemple dans les hémicelluloses de la paroi végétale).

Le **ribose** (et **désoxyribose**) : voir acides nucléiques.



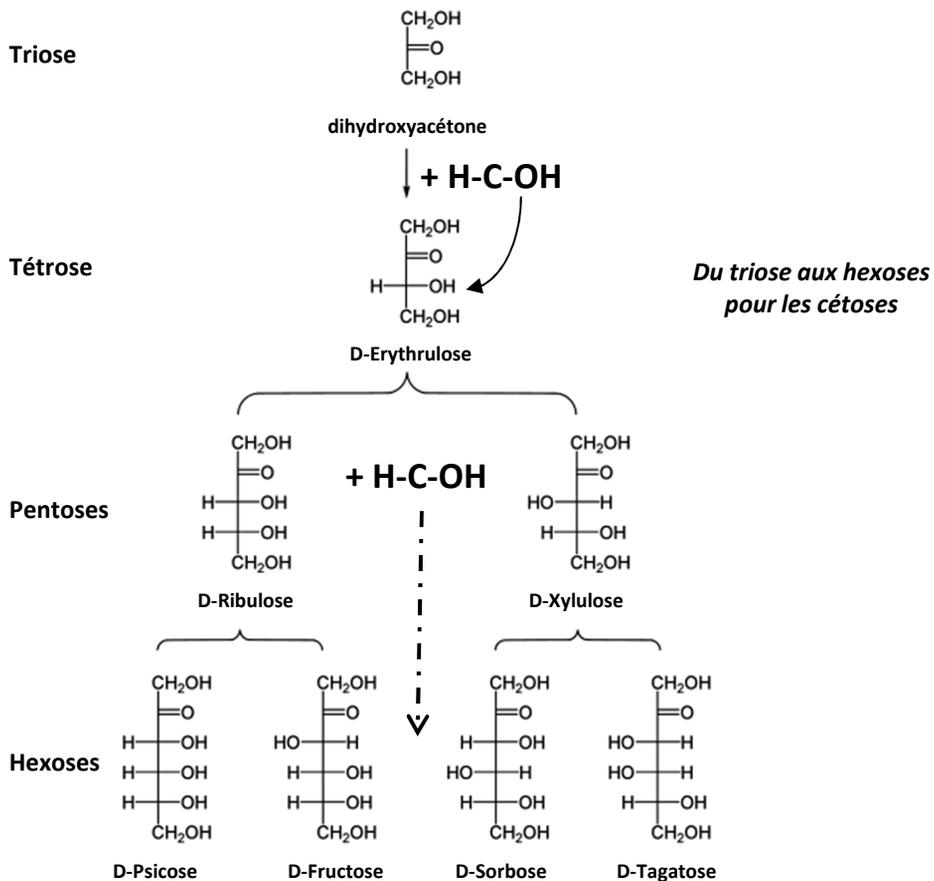
Du triose aux hexoses pour les aldoses

4. Du triose aux hexoses : cas des cétooses

Comme pour les aldoses, on passe aux autres cétooses à partir du **dihydroxyacétone** et en ajoutant H-C-OH ; mais cette fois-ci il faut partir du C2 portant la fonction cétone. Ils sont qualifiés de D car le C* le plus éloigné de la fonction cétone porte la fonction -OH à droite en projection de Fischer ; la majorité des cétooses est ainsi D. Parmi les cétooses on retient :

Le **fructose** : $C_6H_{12}O_6$: même formule brute que le glucose mais c'est un hexocétoose et non pas un hexoaldose. C'est le sucre des fruits, du miel et du sperme chez les mammifères.

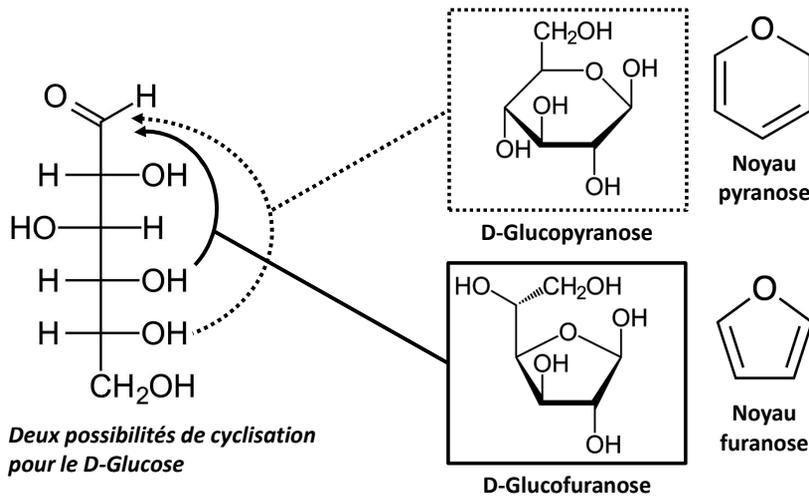
Le **ribulose** : molécule de base du cycle de Calvin (photosynthèse) dans lequel il intervient sous forme de ribulose 1,5diphosphate.



5. La cyclisation des oses

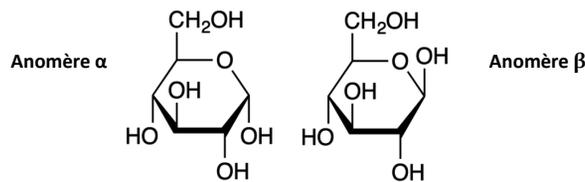
La plupart des oses (hexoses + pentoses surtout) adoptent une **forme cyclique** quand ils sont en solution aqueuse. Le plus souvent, les hexoaldoses adoptent une forme cyclique de type **pyranose**, alors que les pentoses et hexocétoses adoptent plutôt une forme cyclique de type **furanose**.

Dans ces derniers cas, il y a formation d'un **noyau cyclique** à 5 atomes (= type furane) par liaison entre le C2 (portant la fonction cétone) et le C5 (ex. : **fructofuranose**) ou entre le C1 (portant la fonction aldéhyde) et le C4 (ex. : **ribofuranose**).



Remarque

Un **anomère** est une forme cyclique d'un ose dans laquelle la structure du carbone portant la fonction aldéhyde (dans le cas d'un aldose) ou la fonction cétone (dans le cas d'un cétose) est asymétrique (donc chirale). Un anomère est dit α si le groupement hydroxyle (-OH) porté par le carbone anomérique et le groupement CH_2OH terminal sont de part et d'autre du cycle, et β s'ils sont du même côté.



6. Quelques propriétés des oses

a. Le caractère réducteur des oses

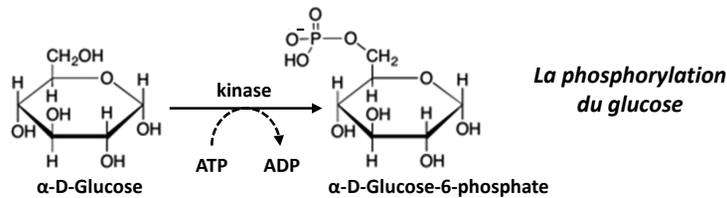
Comme les aldéhydes, les aldoses et les cétooses sont **réducteurs**. On appelle **fonction réductrice** d'un ose, sa **fonction aldéhydrique** ou sa **fonction cétonique** car elles sont susceptibles toutes les deux de donner des électrons à d'autres molécules au cours d'une **réduction**.

Cette propriété permet de réduire des sels métalliques en milieu alcalin et à chaud. Ainsi, l'un des réactifs les plus utilisés pour détecter la présence d'oses réducteurs est à base d'un sel cuivrique bleu (Cu^{2+}), maintenu en solution grâce à du tartrate de sodium et de potassium, formant un complexe appelé **liqueur de Fehling**.

b. Les oses peuvent être phosphorylés

La **phosphorylation** correspond à l'ajout d'un **groupement phosphate** (PO_4^{3-}) sur une molécule. Ce dernier est prélevé sur une molécule d'ATP (qui devient alors de l'ADP).

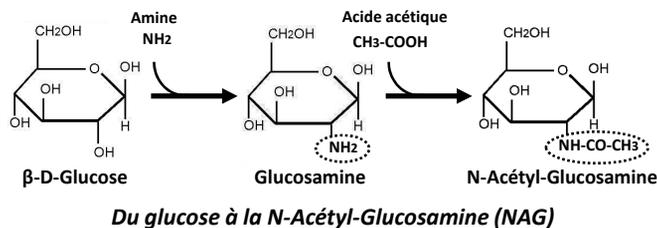
En biologie, la phosphorylation est assurée par des **enzymes kinases**, alors que la réaction inverse, la **déphosphorylation** (la suppression du groupement phosphate) est réalisée par d'autres enzymes, les **phosphatases**.



c. Une fonction alcool des oses peut être substituée

Une fonction -OH peut être substituée par un autre groupement, par exemple un **groupe amine** (-NH_2) ce qui donne la **glucosamine**. L'**acétylation** de cette nouvelle fonction peut alors donner naissance à la **N-Acétyl-Glucosamine** (NAG), monomère de la chitine, molécule principale de la cuticule des Arthropodes.

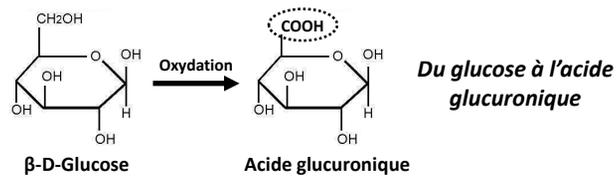
Elle est aussi présente dans la **muréine** (peptidoglycane), molécule de la paroi des eubactéries.



d. Un hexose peut devenir un acide uronique

L'oxydation du groupement **hydroxyle** (-OH) en C6 conduit à un groupement **carboxyle** (-COOH) donnant un **acide uronique**. Par exemple, l'oxydation du **glucose** donne de l'**acide glucuronique**. Ces acides uroniques sont abondants dans la matrice extracellulaire animale car ils participent à la formation des **protéoglycanes**. Ce sont également les monomères des pectines de la paroi végétale.

Du fait de leur richesse en charges négatives (COO-) ils attirent l'eau et sont à l'origine de « l'effet éponge » (amortissement des chocs) des **matrices extracellulaires** animales et végétales.



II. Des oses aux diholosides

1. Deux façons de relier des oses

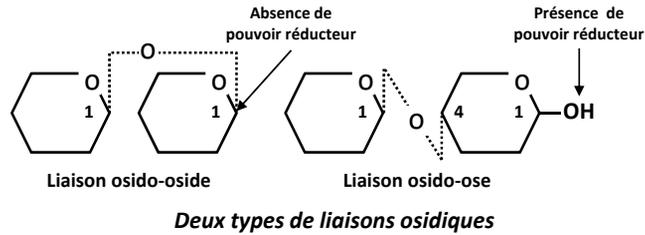
Deux oses s'unissent entre eux par une **liaison osidique** (ou **glycosidique**) pour donner un **diholoside**. Selon le mode de liaison des deux oses, le diholoside est ou non réducteur.

a. Diholoside non réducteur : liaison osido-oside

Les deux oses sont reliés par condensation de la **fonction hémiacétalique** de chaque ose. Il ne reste plus dans le diholoside formé de -OH hémiacétalique libre ; la molécule n'a pas de pouvoir réducteur.

b. Diholoside réducteur : liaison osido-ose

Les deux oses sont reliés par condensation d'une **fonction hémiacétalique** d'un ose avec une **fonction alcoolique** du second ose. Il reste donc dans le diholoside formé un -OH hémiacétalique libre, responsable du pouvoir réducteur de la molécule.



Remarque | L'association de 2 oses donne un diholoside, de 3 oses, un **triholoside...**, de n oses, un **polyholoside**.

2. Des liaisons de type α ou β

Dans une liaison osidique, l'un des oses est obligatoirement engagé par le groupement $-OH$ de sa fonction hémiacétalique. La liaison osidique va ainsi bloquer la forme **anomère** de cet ose dans une conformation : soit α , soit β . Selon la configuration du carbone anomérique engagé dans la liaison, on obtiendra donc 2 positions possibles pour la liaison osidique : **position α** ou **position β** .

3. Trois exemples de diholosides

a. Le maltose

Le **maltose** est formé par l'union de 2 molécules de **glucose** unies par une liaison **$\alpha 1-4$** . Il est **réducteur**. Il est le résultat de l'hydrolyse de **polyosides** comme l'amidon et le glycogène, par les **amylases**, lors de la digestion. Il est lui-même hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la **maltase**.

b. Le lactose

Le **lactose** est formé d'une molécule de **galactose** et d'une molécule de **glucose** unies par une liaison **$\beta 1-4$** . Il est **réducteur**. Il est présent dans le lait de tous les mammifères.

