

# **SECTION I : GLUCIDES**

## INTRODUCTION GENERALE – CLASSIFICATION

Les glucides ou saccharides sont des composés organiques essentiels des cellules ayant des rôles structuraux et métaboliques (figure 1). En effet, à titre structural, ils entrent dans la **composition de métabolites fondamentaux** tels que les acides nucléiques, certaines vitamines et coenzymes et assurent des rôles de **soutien de la structure cellulaire** comme, par exemple, la cellulose des parois des cellules végétales. D'un point de vue métabolique, ils jouent un **rôle énergétique** très important quantitativement et qualitativement. Les glucides apportent 40 à 50% des apports caloriques de l'alimentation d'un omnivore (20 à 30% chez un carnivore) et la valeur calorique de 1 g de glucides est de 4 kcal (17 kJ). Certains d'entre eux, tels que le glycogène, constituent des **réserves énergétiques** majeures. Puisque, d'une part, tous les glucides peuvent être synthétisés à partir du glucose, que d'autre part, tous les glucides finissent convertis en glucose dans l'organisme, et enfin que le glucose constitue le seul carburant énergétique chez le fœtus, le glucose est le glucide énergétique essentiel. Enfin, les glucides contribuent à la mise en place de signaux de **reconnaissance cellulaire** et à la formation des **déterminants antigéniques**.

### FIGURE 1 : IMPORTANCE DES GLUCIDES (SACCHARIDES):

#### Rôles structuraux :

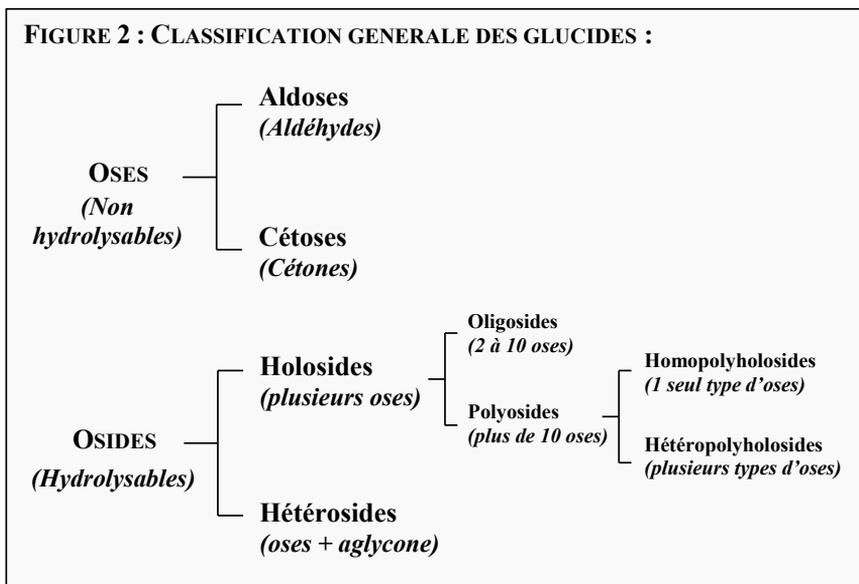
- Métabolites fondamentaux (acides nucléiques, vitamines et coenzymes)
- Soutien cellulaire (cellulose)

#### Rôles métaboliques :

- Substrats énergétiques (4 kcal/g – 40 à 50% de la ration chez un omnivore)
  - Utilisation directe (glucose)
  - Réserve énergétique (glycogène)
- Signalisation cellulaire / déterminant antigénique

Les glucides sont répartis en deux groupes, les **oses** et les **osides** (figure 2). Les oses ou glucides simples ou monosaccharides sont les unités de base des glucides et sont donc non hydrolysables. Anciennement dénommés hydrates de carbone, leur formule chimique brute est  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  où  $n \geq 3$  car ils comportent une chaîne carbonée polyhydroxylée dont l'extrémité est porteuse soit d'une fonction aldéhyde très réductrice dans le cas des **aldoses**, soit d'une fonction cétone moins réductrice dans le cas des **cétooses**. Les osides ou glucides complexes ou polysaccharides sont des polymères de plusieurs oses ou dérivés d'oses. Les **holosides** ne sont constitués que par des oses et, en fonction du nombre d'unités osidiques, on distingue les **oligosides** (constitués de 2 à 10 oses) et les **polyosides** (constitués de plus de 10 oses). Lorsqu'un seul type d'ose est représenté, le polyoside est qualifié d'**homopolyholoside** et lorsque plusieurs types d'oses coexistent, on parle d'**hétéropolyholoside**. Les **hétérosides** sont des glucides complexes dont l'hydrolyse libère des oses et une fraction non glucidique appelée **groupement aglycone**.

**FIGURE 2 : CLASSIFICATION GENERALE DES GLUCIDES :**



## I. OSES

### I.1. DONNEES STRUCTURALES GENERALES

#### I.1.1. Classification structurale

De formule chimique brute générale  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  avec  $n \geq 3$ , on classe les oses en fonction du nombre de carbones constitutifs et de la nature du groupement carbonyle de la chaîne carbonée (figure 3).

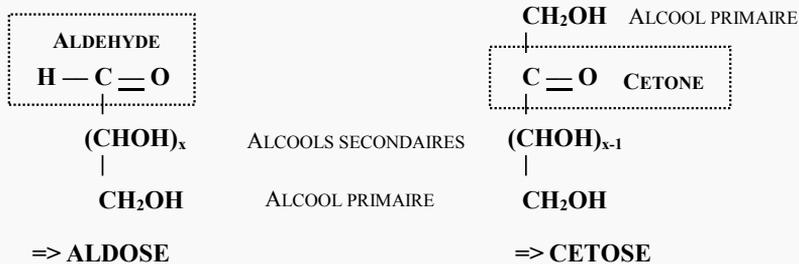
Les oses les plus petits possèdent 3 atomes de carbone et sont des trioses. Ceux avec 4, 5, 6, 7 etc... atomes de carbone sont respectivement des tétroses, des pentoses, des hexoses, des heptoses...

Lorsque le groupe carbonyle est un **aldéhyde**, l'ose est un **aldose**, et lorsque le carbonyle est une **cétone**, l'ose est un **cétose**. En ce qui concerne la dénomination des cétones, on insère très souvent « ul » entre le suffixe « ose » et le nom de l'ose ; par exemple, le ribulose est le cétose correspondant au ribose. Dans tous les cas, le dernier carbone de la chaîne carbonée est impliqué dans une fonction alcool primaire. Dans le cas des aldoses, le **carbone n°1 (C1)** est inclus dans la fonction **aldéhyde**, tandis que dans le cas des **cétones**, le C1 se retrouve dans une fonction alcool primaire et le **carbone n°2 (C2) est une cétone**. Enfin, tous les autres carbones de la chaîne carbonée hydroxylée sont impliqués dans des fonctions alcools secondaires et sont donc des carbones asymétriques possédant 4 substituants différents. Lorsque seule la position du groupement carbonyle diffère entre 2 oses, ces derniers sont des **isomères de position ou de fonction**.

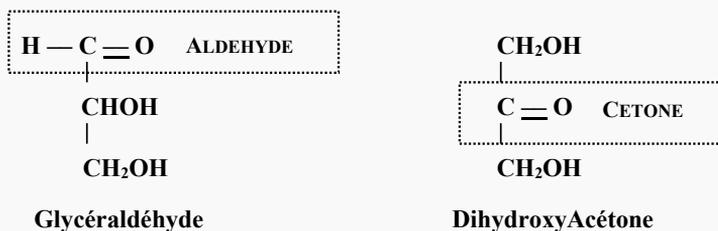
Il est à noter que l'on peut combiner dans la dénomination de l'ose, les 2 critères de classification : ainsi, un **cétopentose** est un cétose à 5 carbones, un **aldohexose** un aldose à 6 carbones....

**FIGURE 3 : CLASSIFICATION STRUCTURALE DES OSES :**

**Formule générale :  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,  $n \geq 3$**



**TRIOSE :  $n = 3$**



**TÉTROSE :  $n = 4$  / PENTOSE :  $n = 5$  / HEXOSE :  $n = 6$  ....**

### I.1.2. Stéréochimie – Représentation de Fisher – Filiation structurale des oses

Pour un carbone asymétrique, il existe 2 possibilités de projection des substituants latéraux de part et d'autre de la chaîne polycarbonée entraînant la formation de 2 stéréoisomères (ou isomères optiques). Soit  $x$  le **nombre de carbones asymétriques** pour un ose donné, il existe donc  **$2^x$  stéréoisomères**. L'**activité optique totale de l'ose correspond à la somme des activités optiques de chacun des carbones asymétriques**.

Parmi les stéréoisomères (figure 4), on distingue les **énantiomères** et les **diastéréoisomères**.

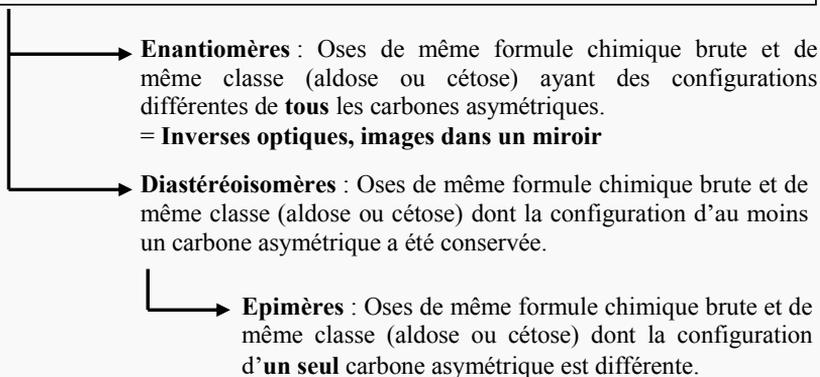
Un **énantiomère** est obtenu lorsque **les configurations de tous les carbones asymétriques** ont été simultanément **modifiées**. Par conséquent, l'activité optique totale de l'énantiomère présente la même valeur absolue que celle de l'ose initial mais est de signe opposé, ce qui vaut à l'énantiomère l'appellation d'**inverse optique**. On l'obtient en prenant l'image de l'ose initial dans un miroir.

Tous les autres stéréoisomères sont des **diastéréoisomères** pour lesquels la configuration d'au moins un carbone asymétrique a été conservée. Lorsque 2 oses ne diffèrent l'un de l'autre que par la configuration d'un seul carbone asymétrique, ils sont qualifiés d'**épimères** : par exemple, le mannose est l'épimère en 2 du glucose (seule la configuration du carbone n°2 a été permutée) et le galactose est l'épimère en 4 du glucose. A titre d'exemple, en milieu alcalin à froid, le D-glucose peut être isomérisé en D-fructose et épimérisé en 2 en D-mannose, ces réactions étant réversibles.

#### FIGURE 4 : STEREOCHIMIE DES OSES :

**Stéréoisomères (isomères optiques)** : Oses de même formule chimique brute et de même classe (aldose ou cétose) ayant des configurations différentes de leurs carbones asymétriques.

Soit  $x$  le nombre de carbones asymétriques,  $2^x$  stéréoisomères



En ce qui concerne le glycéraldéhyde (aldotriose), il n'existe que 2 stéréoisomères possibles, le D (pour lequel l'hydroxyle porté par le carbone asymétrique est projeté à droite dans la représentation linéaire de Fisher) et le L (lorsque l'hydroxyle est projeté à gauche). **Kiliani et Fisher** ont montré qu'il était chimiquement possible de synthétiser des aldoses à partir du D-glycéraldéhyde (ou du L) en **insérant successivement un carbone asymétrique** (motif H – C – OH) **à partir du groupement aldéhyde** si bien que la configuration du carbone asymétrique le plus éloigné du carbonyle est conservée dans tous les aldoses ainsi obtenus. Les aldoses issus du D-glycéraldéhyde appartiennent donc à la série D (figure 5) et ceux issus du L-glycéraldéhyde appartiennent à la série L. Cependant, dans la nature, les oses de la série D sont les plus abondants. Néanmoins, **l'appartenance à la série D ou à la série L d'un ose est indépendante du signe de l'activité optique** de l'ose ; à titre d'exemple, le D-fructose est lévogyre alors que le L-idose est dextrogyre. Les structures des oses dont les noms sont soulignés sont à connaître.

Par analogie avec les aldoses, on considère qu'il existe le même type de **filiation structurale des cétooses**, ceux de la série D résultant de l'allongement de la chaîne carbonée du D-érythrose et ceux de la série L de l'allongement du L-érythrose (figure 6).

