

# LES GLUCIDES

Sous chapitre 1

## STRUCTURE DES OSES

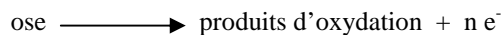
### I. PRESENTATION GENERALE DES OSES

#### 1°) Définition

Les oses (ou glucides simples ou monosaccharides) sont **des aldéhydes ou des cétones polyhydroxylées**, c'est-à-dire des molécules caractérisées par :

- une chaîne carbonée non ramifiée,
- une fonction aldéhyde ou cétone,
- une fonction alcool (primaire ou secondaire), sur tous les autres C.

A cause de la présence de cette fonction aldéhyde ou cétone, tous les oses présenteront donc un **pouvoir réducteur** :



Les oses qui possèdent une fonction aldéhyde sont appelés des **aldoses** et ceux qui possèdent une fonction cétone sont appelés des **cétooses**.

Formule brute :  $C_n H_{2n} O_n$

Formules générales :  $CH_2OH - (CHOH)_{n-2} - CHO$                        $CH_2OH - CO - (CHOH)_{n-3} - CH_2OH$

**aldose**

**cétoose**

Règle pour la numérotation des atomes de carbone :

- dans le cas des aldoses, la fonction aldéhyde est toujours portée par le carbone C<sub>1</sub>,
- dans le cas des cétooses, le carbone qui porte la fonction cétone est le C<sub>2</sub>.

#### 2°) Classification

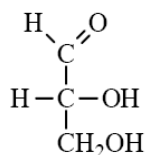
La classification des oses repose essentiellement sur 2 critères :

- le nombre d'atomes de C qui constituent la molécule ;  
(les plus courant dans la matière vivante sont des oses à 3, 5 ou 6 C)
- la nature de la fonction réductrice.

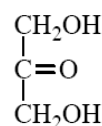
Nb C		Nom générique
3	trioses	aldotrioses, céto-trioses
4	tétraoses	aldotétraoses, céto-tétraoses
5	pentoses	aldopentoses, céto-pentoses
6	hexoses	aldohexoses, cétohexoses
7	heptoses	aldohéptoses, cétoheptoses

Les plus petits composés répondant à la définition des oses sont des trioses : il s'agit du glycéraldéhyde (aldotriose) et la dihydroxyacétone (céto-triose).

glycéraldéhyde



dihydroxyacétone



Il faut noter que sous leur forme phosphorylée, ces deux composés correspondent à une étape importante de la voie de la glycolyse, puisqu'il s'agit du passage d'un ose à 6C (le fructose 1,6 diphosphate) à 2 oses à 3C.

## II. ISOMERIE DES OSES

### 1° ) Définition générale

On appelle isomères des composés qui ont la même formule brute, mais des formules développées différentes.

Une première différence dans la formule développée des oses porte sur la position du groupement carbonyle (-CO-); si ce groupement est situé :

- sur le C<sub>1</sub> : on obtient une fonction aldéhyde,
- sur le C<sub>2</sub> : on obtient une fonction cétone.

On parle d'**isomérisation de fonction**, ce qui permet de distinguer pour un même nombre de C des aldoses et des cétooses.

Mais en plus de la longueur de la chaîne carbonée et de la nature de la fonction réductrice, les oses peuvent être différenciés par la position dans l'espace des différents groupements hydroxyles qu'ils possèdent. On parle alors de **stéréoisomérisation (ou isomérisation optique)**.

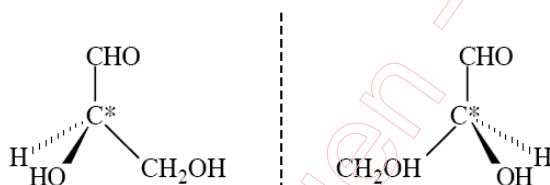
Cette stéréoisomérisation est due à la présence de **C asymétriques** au sein des molécules (notés C\*).

Un C est dit asymétrique quand il porte **4 substituants différents** : c'est le cas pour les oses des C portant une fonction alcool secondaire.

### 2° ) Exemple du glycéraldéhyde

Dans la molécule de glycéraldéhyde, le carbone C<sub>2</sub> portant 4 substituants différents est asymétrique.

Cela implique deux configurations possibles, non superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir appelées **énantiomères**.



Ainsi, tous les oses qui présentent un ou plusieurs C\* sont des molécules **chirales** (qui ne peuvent pas être superposées à leur image dans un miroir).

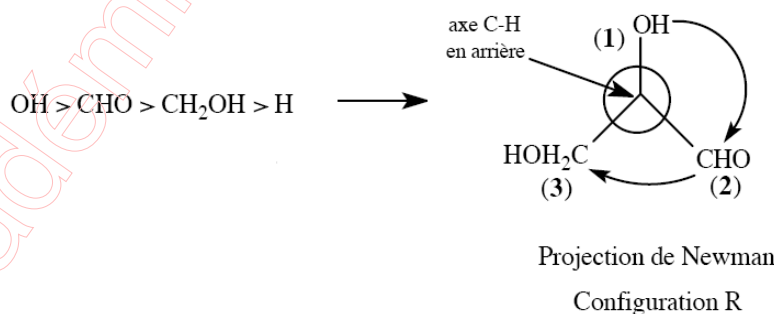
Une seule exception : le cétootriose (dihydroxyacétone) qui ne possède pas de C\*.

#### a ) Nomenclature absolue

Par convention, les règles suivantes ont été définies pour un C\*.

Les 4 substituants de l'atome C\* sont numérotés selon un ordre de priorité (du numéro atomique le plus élevé : n°1 au plus faible : n°4). On regarde ensuite dans la direction de l'axe C\* → n°4 (placé en arrière du C) et on observe l'ordre de succession des substituants n°1 à 3 :

- s'ils se succèdent dans le sens des aiguilles d'une montre, le C est dit R (du latin rectus : droit),
- s'ils se succèdent dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le C est dit S (du latin sinister : gauche).



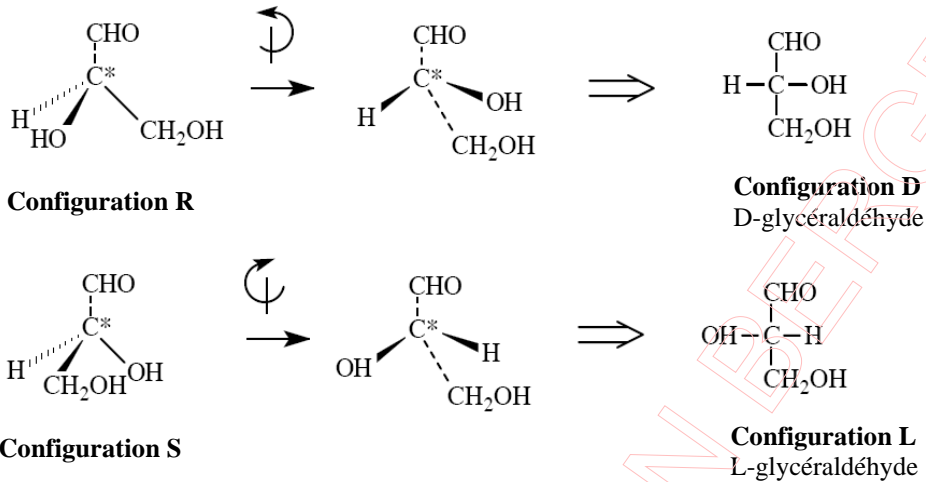
#### b ) Représentation de Fischer

Lorsqu'il y a plusieurs C\*, la représentation de Newman en projection spatiale devient difficile à utiliser : on préfère la représentation de Fischer dans laquelle les liaisons sont représentées projetées sur un même plan, ce qui est une manière de représenter en 2 dimensions et sans équivoque la formule de tels composés.

Par convention :

- le C\* se situe dans le plan de la feuille,
- la chaîne carbonée la plus longue est verticale et les liaisons sont orientées en dessous du plan de la feuille,
- les autres substituants non carbonés du C\* sont placés à l'horizontale et les liaisons sont orientés vers le dessus du plan de la feuille.

→ Représentation de Fischer du glycéraldéhyde (H et OH en avant)



- Quand le groupement hydroxyle porté par le C\* est situé **à droite** de l'axe formé par la chaîne carbonée, c'est la **configuration D**.
- Quand le groupement hydroxyle porté par le C\* est situé **à gauche** de l'axe formé par la chaîne carbonée, c'est la **configuration L**.

Remarques :

Les 2 énantiomères ont des propriétés physiques et chimiques identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire, qui sera donc la seule propriété qui permettra de les différencier au laboratoire.

In vivo, certaines enzymes présentent une stéréospécificité très étroite vis-à-vis de leur substrat et sont capables de distinguer l'un ou l'autre des énantiomères : elles ne catalysent alors la réaction que sur l'isomère D ou L.

**3° ) Pour les autres oses**

On peut passer d'un ose à n carbones à un ose d'ordre supérieur à (n+1) carbones en ajoutant un carbone porteur d'une fonction alcool secondaire (groupe H-C-OH) donc un C\* supplémentaire.

A chaque addition, il existe 2 possibilités : le groupement hydroxyle de nouveau C\* peut se positionner à droite ou à gauche de l'axe de la chaîne carbonée.

Lorsqu'une molécule a plusieurs centres de chiralité, on parle de **diastéréoisomérisie**.

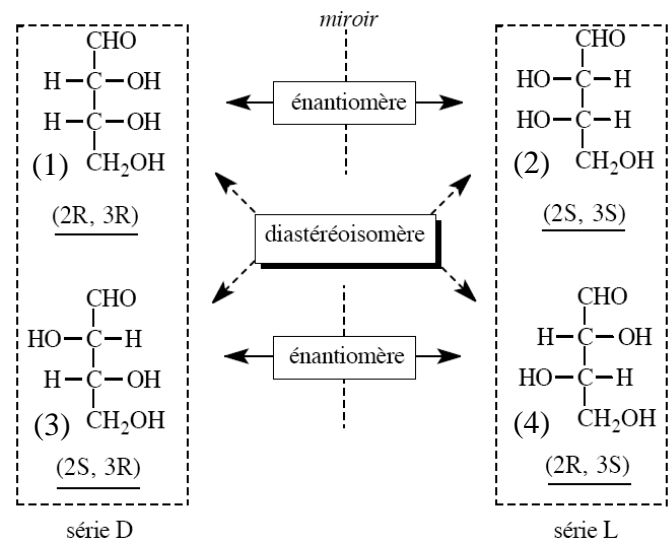
**a ) Exemple**

L'aldotriose glycéraldéhyde possède 1 C\* (C<sub>2</sub>\*) et présente 2 formes énantiomères : le D et L glycéraldéhyde.

Si on ajoute un carbone supplémentaire, on obtient un aldotérose qui aura 2 C\* (C<sub>2</sub>\* et C<sub>3</sub>\*) et 4 différents stéréoisomères sont possibles :

- C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> en configuration R (noté en abrégé 2R, 3R) et son énantiomère (2S, 3S),
- C<sub>2</sub> en configuration S et C<sub>3</sub> en configuration R (2S, 3R) et son énantiomère (2R, 3S).

Les différents stéréoisomères de l'aldotérose en représentation de Fischer sont :



Des stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères (pas image l'un de l'autre dans un miroir), sont désignés sous le nom de **diastéréoisomères** ; une moitié appartient à la série L, l'autre moitié à la série D. Lorsque deux diastéréoisomères ne diffèrent entre eux que par la configuration d'un seul C\*, on les appelle des **épimères**.

- Les isomères (1) et (2) et les isomères (3) et (4) forment des couples d'énantiomères.
- Les isomères (1) et (3) sont des diastéréoisomères pour les isomères (2) et (4).
- Les isomères (1) et (3) sont des épimères (diffèrent par la configuration du C<sub>2</sub>), idem pour les (2) et (4).

### b) Règle générale

De façon générale, pour  $x$  C\*, il existe :

- $2^x$  stéréoisomères différents, la moitié en configuration D, l'autre moitié en configuration L.
- $2^{x-1}$  couples d'énantiomères.

## III . NOMENCLATURE D ET L ET FILIATION DES OSES

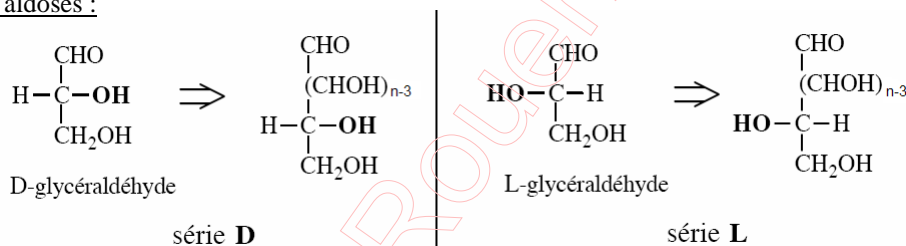
### 1°) Série D et série L

Par analogie avec le D ou L glycéraldéhyde, tous les oses sont classés dans deux catégories.

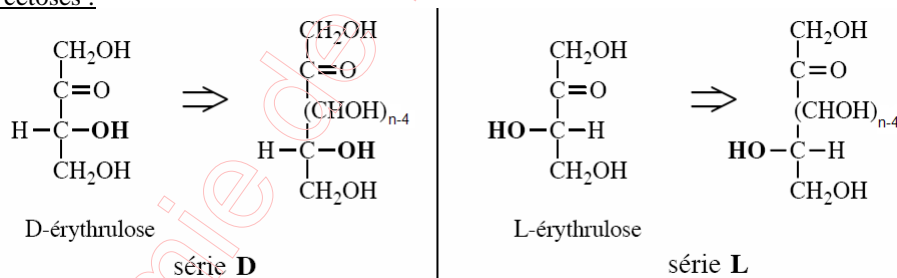
Cette classification repose sur la position de la fonction alcool secondaire portée par le C\* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone), c'est-à-dire l'avant dernier C dans la numérotation conventionnelle.

- Si le groupement hydroxyle porté par le C<sub>n-1</sub>\* est situé à **droite** de l'axe formé par la molécule en représentation de Fischer : l'ose appartient à la **série D**.
- Si le groupement hydroxyle porté par le C<sub>n-1</sub>\* est situé à **gauche** de l'axe formé par la molécule en représentation de Fischer : l'ose appartient à la **série L**.

Pour les aldoses :



Pour les cétooses :



**Les oses naturels appartiennent presque toujours à la série D.**

Cela explique que l'on ne trouve pas dans la nature tous les stéréoisomères possibles.

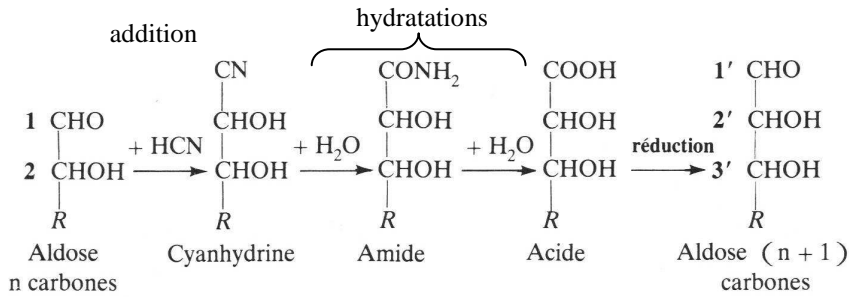
Les quelques rares cas d'oses de la série L sont rencontrés chez les bactéries.

Selon la configuration des autres C\* que l'avant dernier, on obtient plusieurs stéréoisomères différents pour une même série et un même nombre de carbone.

### 2°) Filiation des aldoses

Des réactions chimiques permettent de synthétiser un ose à nC à partir d'un ose à (n+1)C ; c'est la synthèse de Kiliani-Fischer. L'addition se fait par l'extrémité portant la fonction aldéhyde.

- Avant addition, le C<sub>1</sub> portant la fonction aldéhyde n'est pas asymétrique et existe sous une seule configuration.
- Après addition, le C<sub>1</sub> se retrouve en position C<sub>2</sub>, portant une fonction alcool secondaire et présente deux configurations possibles.



Ainsi, pour chaque C supplémentaire ajouté, il existe 2 configurations possibles donc 2 stéréoisomères différents.

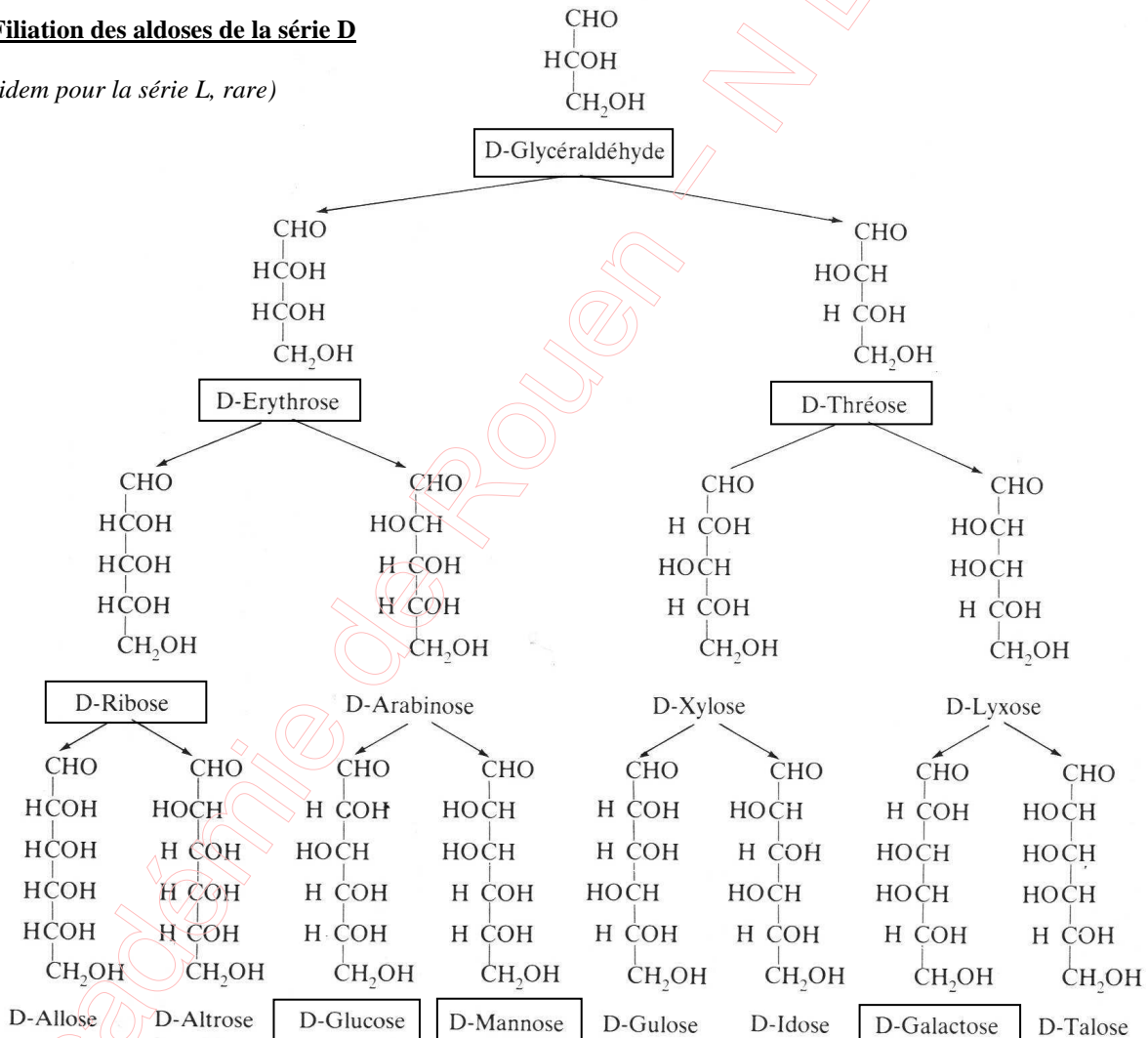
Aldotriose 1 C* → 2 <sup>1</sup> = 2 isomères (L ou D glycéraldéhyde)	Aldotétrade 2 C* → 2 <sup>2</sup> = 4 isomères (2 de série D, 2 de série L)	Aldopentose 3 C* → 2 <sup>3</sup> = 8 isomères (4 de série D, 4 de série L)	Aldohexose 4 C* → 2 <sup>4</sup> = 16 isomères (8 de série D, 8 de série L)
--	--	--	--

Ainsi, pour un aldose à n carbones, il existe donc 2<sup>n-2</sup> stéréoisomères.

CH<sub>2</sub>OH – (CHOH)<sub>n-2</sub> – CHO → 2C non asymétriques : C<sub>1</sub> (fonction aldéhyde) et C<sub>n</sub> (fonction alcool primaire)

### Filiation des aldoses de la série D

(idem pour la série L, rare)



### 3°) Filiation des cétooses

On peut appliquer les mêmes règles que pour les aldoses.

La différence porte sur le nombre d'isomères obtenus, puisque à nombre de carbone égal, les cétooses présentent un C\* de moins que les aldoses.

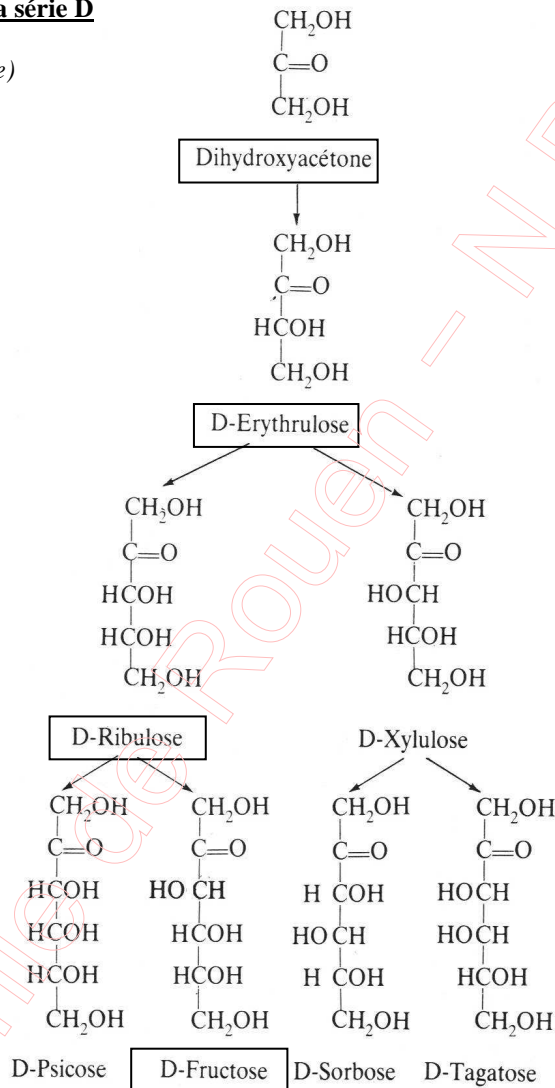
Cétotriose 0 C*	Cétotétrade 1 C*	Cétopentose 2 C*	Cétohexose 3 C*
→ 2 <sup>0</sup> = 1 isomère (dihydroxyacétone)	→ 2 <sup>1</sup> = 2 isomères (2 de série D, 2 de série L)	→ 2 <sup>2</sup> = 4 isomères (4 de série D, 4 de série L)	→ 2 <sup>3</sup> = 8 isomères (8 de série D, 8 de série L)

Dans le cas d'un cétoose à n carbones, on obtient 2<sup>n-3</sup> stéréoisomères.

CH<sub>2</sub>OH – CO – (CHOH)<sub>n-3</sub> – CH<sub>2</sub>OH → 3C non asymétriques : C<sub>1</sub>, C<sub>n</sub> (fonction alcool I) et C<sub>2</sub> (fonction cétone)

#### Filiation des cétooses de la série D

(idem pour la série L, rare)

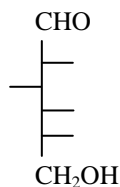


#### 4°) Remarque : Ecriture simplifiée de Reichstein

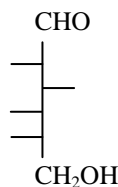
En représentation symbolique, on n'écrit plus certains C, ni les H. Un tiret – représente un groupement – OH.

Exemples :

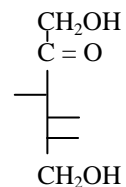
D-glucose



L glucose



D-fructose



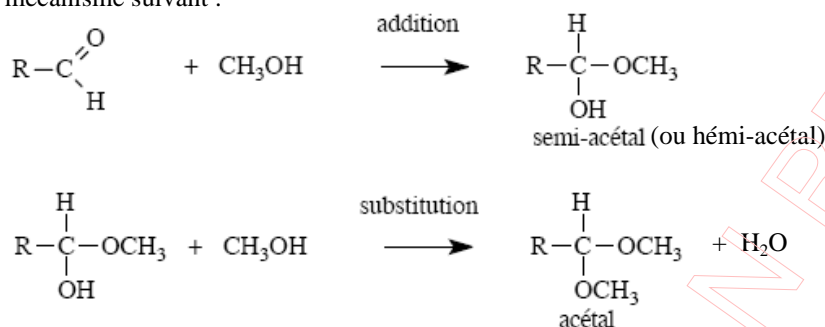
## IV . STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES

### 1° ) Anomalies de la forme linéaire

La structure des oses a été décrite sous forme d'une chaîne carbonée linéaire.

Mais cette représentation n'est pas satisfaisante car elle ne permet pas d'expliquer un certain nombre d'observations :

- Certaines réactions spécifiques des fonctions aldéhydes ne donnent pas les résultats attendus avec les aldoses.  
→ *La fonction aldéhyde serait donc indisponible pour ces réactions.*
- En milieu acide, un aldéhyde peut se condenser avec deux fonctions alcool pour former un acétal selon le mécanisme suivant :



Mais avec le D-glucose par exemple, on constate que l'ose ne peut se combiner qu'à une seule molécule d'alcool.

→ *Le D-glucose serait donc déjà sous forme d'un h\acute{e}mi-ac\acute{e}tal ou **forme h\acute{e}miac\acute{e}tali**que.*

- La cristallisation du D-glucose dans des solvants différents (\acute{e}thanol ou pyridine) conduit non pas à un mais à deux produits dont les pouvoirs rotatoires sont différents.  
→ *Il existe donc 2 formes diff\acute{e}rentes pour le D-glucose.*

Tollens, en 1884, a propos\acute{e} une structure cyclique du glucose pour interpr\^eter ces propri\^et\^es « anormales ».

Les oses naturels ne sont donc **pas sous forme lin\^eaire** mais s'organisent pour donner un **h\acute{e}miac\acute{e}tal** par r\^eaction de condensation **entre la fonction ald\^ehyde et une des fonctions alcool secondaire** de la mol\^ecule.

Cela conduit à un repliement de la mol\^ecule sur elle m\^eme pour former un **h\acute{e}t\^erocycle**.

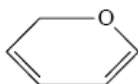
### 2° ) Cyclisation des aldoses

#### a ) M\^ecanisme de la cyclisation

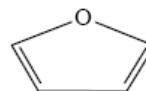
La r\^eactivit\^e de la fonction ald\^ehyde conduit à une h\acute{e}mi-ac\acute{e}tali

- **entre les carbones C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>**  
→ on obtient ainsi un h\acute{e}t\^erocycle à 6 sommets (1O et 5C) appel\^e **forme pyranique** (ou pyranose) par analogie avec le noyau pyrane
- **entre les carbones C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>**  
→ on obtient ainsi un h\acute{e}t\^erocycle à 5 sommets (1O et 4C) appel\^e **forme furanique** (ou furanose) par analogie avec le noyau furane

Noyau pyrane



Noyau furane



#### b ) Cons\^equences de la cyclisation

- La fonction ald\^ehyde n'est donc plus libre mais condens\^ee sous la forme d'un h\acute{e}mi-ac\acute{e}tal : on parle de **fonction h\acute{e}mi-ac\acute{e}tali**que (ou fonction pseudo-ald\^ehydique) ; elle perd ainsi certaines des propri\^et\^es sp\^ecifiques des ald\^ehydes mais **conserve ses propri\^et\^es r\^eductrices**.
- La cyclisation fait appara\^tre un **carbone asym\^etri**que suppl\^ementaire : le C<sub>1</sub>.

En effet, le C<sub>1</sub> portant la fonction aldéhyde dans la formule linéaire n'est pas asymétrique, mais il est transformé par la cyclisation, porteur d'un groupement hémi-acétalique, et devient alors asymétrique ; on obtient ainsi 2 stéréo-isomères différents sous forme cyclique pour la même molécule sous forme linéaire.

Ces 2 isomères particuliers sont appelés **anomères** et sont désignés **α** ou **β** (ces 2 isomères peuvent être différenciés par leur pouvoir rotatoire différent).

Le C<sub>1</sub> est désigné sous le nom de **carbone anomérique**.

Les anomères α et β ne sont pas des énantiomères (pas images dans un miroir) mais des **épimères** (ne diffèrent entre eux que par la configuration d'un seul C\* : le C<sub>1</sub>).

### c ) Représentation en perspective selon Haworth

La représentation en perspective de Haworth facilite la représentation des diverses formes cycliques ; elle utilise un certain nombre de conventions :

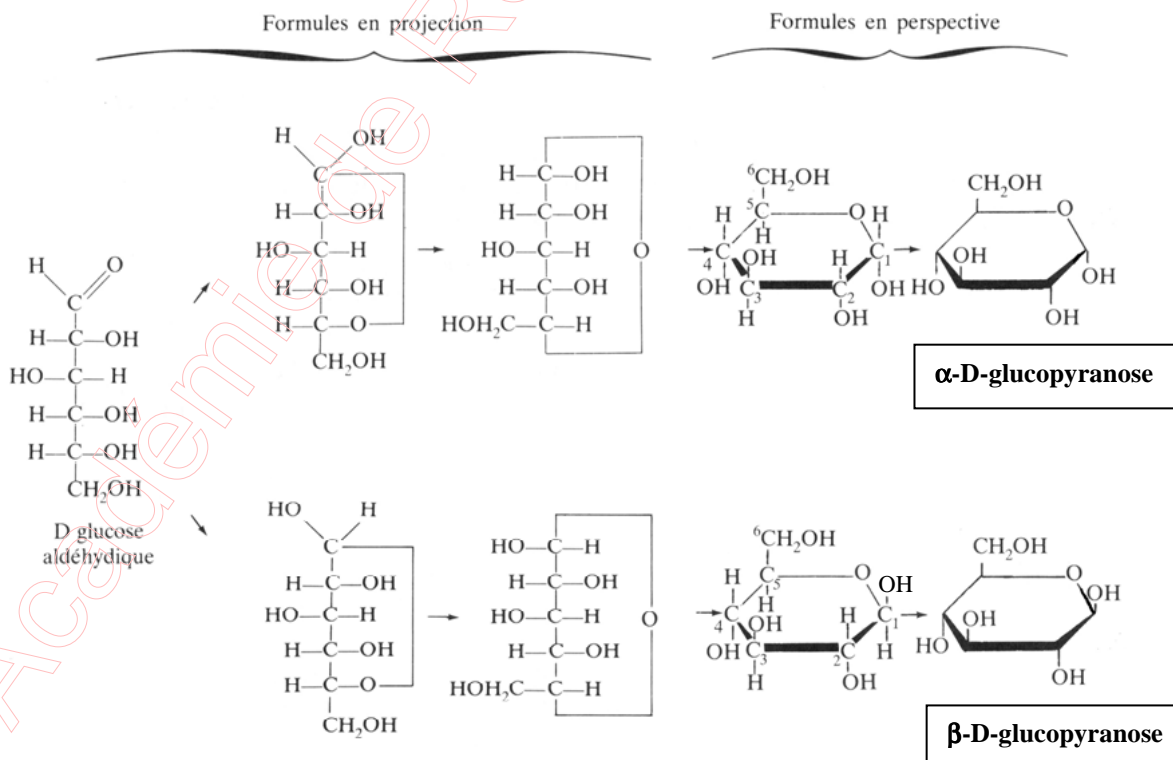
- le cycle est perpendiculaire au plan de la feuille, les liaisons en avant étant épaissies,
- le carbone le plus oxydé (fonction hémi-acétalique) est à droite,
- la position des groupements hydroxyles est fonction de leur position dans la représentation de Fischer :
  - les -OH se trouvant à droite dans la représentation de Fischer se retrouvent en dessous du plan du cycle,
  - les -OH se trouvant à gauche dans la représentation de Fischer se retrouvent au dessus du plan du cycle,
- la position par rapport au plan du cycle de la fonction alcool primaire détermine la série :
  - série D pour -CH<sub>2</sub>OH au dessus du plan,
  - série L pour -CH<sub>2</sub>OH en dessous du plan.
- dans la représentation simplifiée, les C et les H ne sont pas notés, et seuls les OH sont représentés, parfois seulement par des traits verticaux.

Résumé :

Forme linéaire	Forme cyclique
-OH à droite -OH à gauche	-OH en dessous du cycle -OH au dessus du cycle
Fonction réductrice aldéhyde ou cétone	Fonction réductrice hémi-acétalique
C réducteur non asymétrique	C réducteur asymétrique : 2 anomères → -OH hémi-acétalique en bas : α → -OH hémi-acétalique en haut : β

### d ) Cyclisation du D-glucose

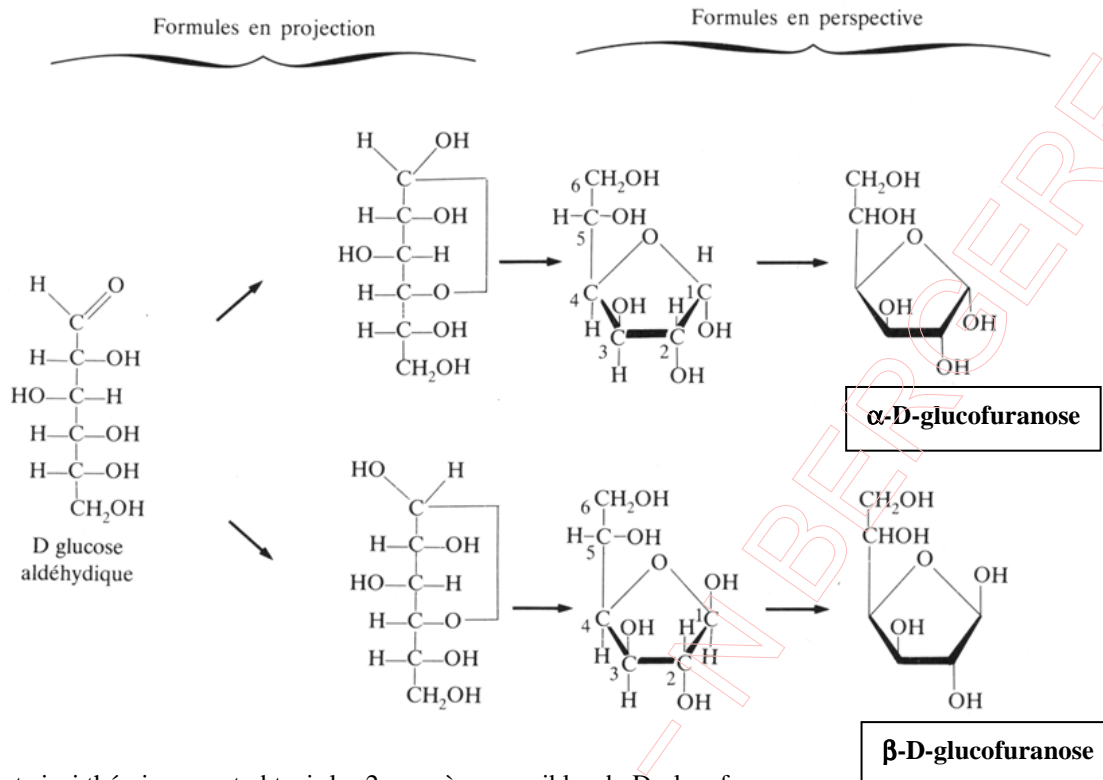
**Formes pyraniques du glucose** → cyclisation entre les carbones C<sub>1</sub> et C<sub>5</sub>



On obtient ainsi les 2 anomères possibles du D-glucopyranose, α et β.



Formes furaniques du glucose → cyclisation entre les carbones C<sub>1</sub> et C<sub>4</sub>



On peut ainsi théoriquement obtenir les 2 anomères possibles du D-glucopyranose.

En réalité, les formes furaniques des aldohexoses sont instables à l'état libre, et **les formes cycliques naturelles des aldohexoses sont les formes pyraniques** ; cela est valable pour la plupart des aldoses.

**3°) Cyclisation des cétones**

Comme les aldoses, les cétones peuvent se cycliser.

Dans ce cas, l'hémi-acétalisation intra-moléculaire a lieu entre la fonction cétone et un groupement hydroxyle porté par un des carbones de la chaîne.

Comme pour les aldoses, on observe 2 cas possibles :

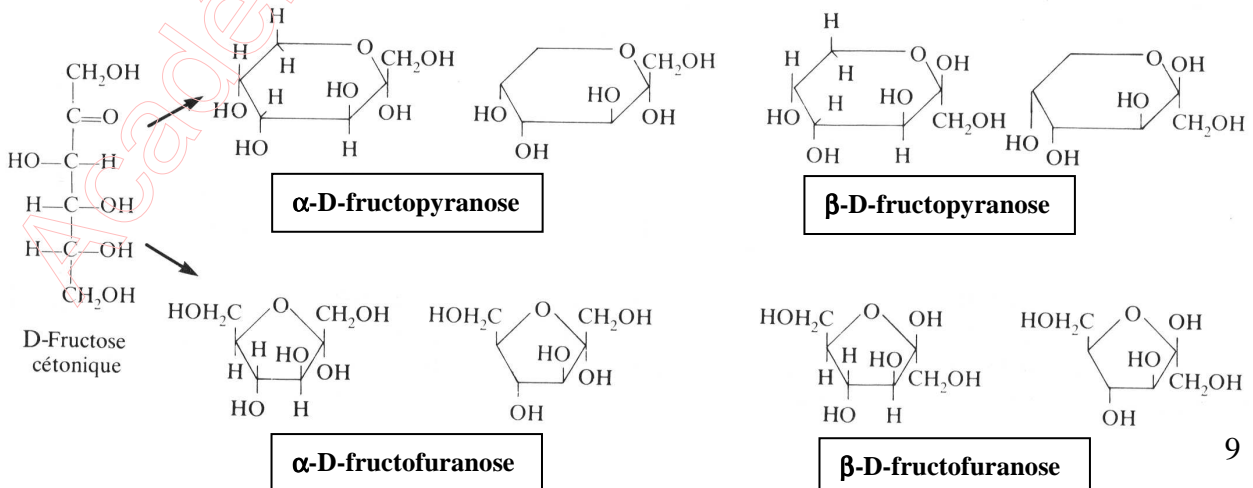
- **entre les carbones C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>** → on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets : **forme furanique**
- **entre les carbones C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>** → on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets : **forme pyranique**

La fonction cétone n'est donc plus libre mais condensée sous la forme d'un hémi-acétal : on parle de **fonction hémi-acétalique** (ou fonction pseudo-cétonique) **réductrice**.

Au cours de la cyclisation le C<sub>2</sub> devient asymétrique : et on obtient 2 anomères  **$\alpha$  ou  $\beta$** .

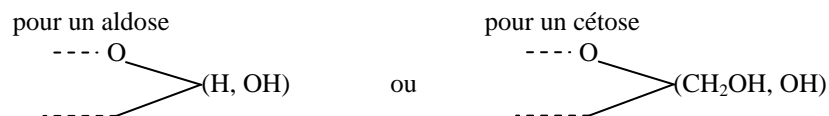
Le carbone C<sub>2</sub> est le carbone anomérique pour les cétones.

**Formes pyraniques et furaniques du D-fructose**



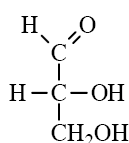
Même si ces deux formes cycliques peuvent être théoriquement envisagées, on constate que pour les cétohexoses seule **la forme furanique est stable** à l'état libre.

*Remarque* : Il est possible d'utiliser une représentation intermédiaire, sans indiquer la position du -OH hémiacétalique :

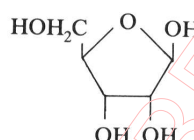
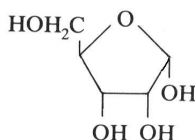


#### 4° ) Les principaux oses et leur état naturel

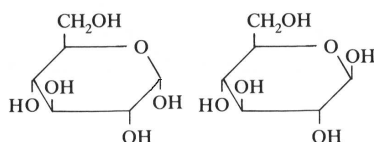
##### a ) Les principaux aldoses



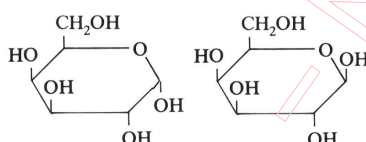
D-glycéraldéhyde (linéaire)



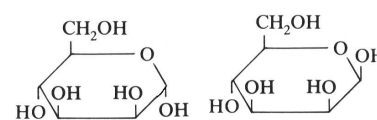
$\alpha$  ou  $\beta$ -D-ribofuranose



$\alpha$  ou  $\beta$ -D-glucopyranose

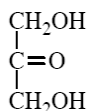


$\alpha$  ou  $\beta$ -D-galactopyranose

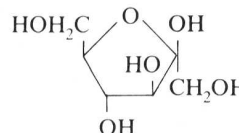
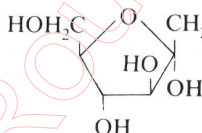


$\alpha$  ou  $\beta$ -D-mannopyranose

##### b ) Les principaux cétooses



Dihydroxyacétone (linéaire)  
(pas de C\* : pas d'isomérisation)



$\alpha$  ou  $\beta$ -D-fructofuranose

#### 5° ) Conformation des formes cycliques

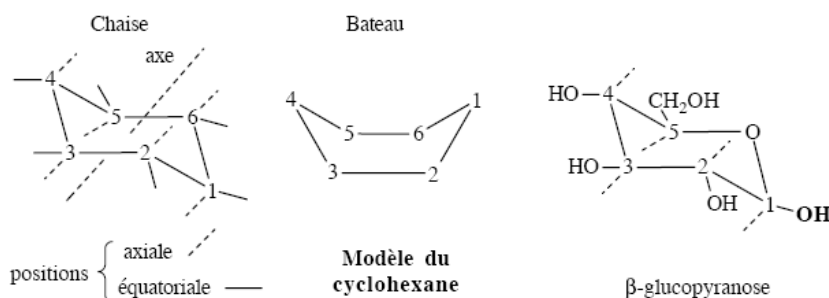
Compte tenu des angles des valences des atomes de C tétraédriques et des tensions imposées par la cyclisation, la conformation des hétérocycles à 5 ou 6 atomes n'est pas plane.

➤ Le cycle pyrane pourra se présenter sous 2 formes principales : **les formes chaise et bateau**, interchangeables sans rupture de liaison covalente, par des simples rotations des liaisons.

Par libre rotation, le molécule oscille entre ces 2 formes extrêmes.

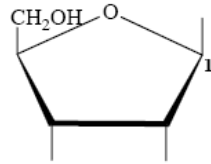
La **conformation la plus stable est la forme chaise**, et celle-ci sera d'autant plus stable que les substituants encombrants des carbones asymétriques seront en position équatoriales.

Ainsi, dans le  $\beta$ -D-glucopyranose, le -OH hémiacétalique du C<sub>1</sub> est en position équatoriale alors qu'il est en position axiale dans le  $\alpha$ -D-glucopyranose : l'anomère  $\beta$  du D-glucopyranose sera plus stable que l'anomère  $\alpha$ .

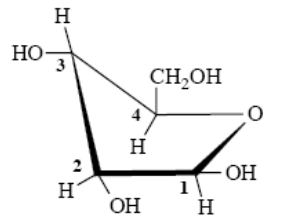


- Le cycle furane se présente sous une conformation en enveloppe (E) : 4 atomes coplanaires et le 5<sup>ème</sup> en dehors du plan.

Par exemple, le β-D-ribofuranose se présente soit avec le C<sub>2</sub> (<sup>2</sup>E) ou le C<sub>3</sub> (<sup>3</sup>E) en dehors du plan.



β-D-ribofuranose



conformation enveloppe <sup>3</sup>E

## V. LES PRINCIPAUX OSES ET DERIVES D'OSSES

Hormis de rares exceptions, les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

### 1°) Oses couramment rencontrés

#### a) Les trioses

Les formes D et L du glycéraldéhyde sont présentes dans la nature.

Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés que l'on retrouve dans les premières étapes de la glycolyse : D-glycéraldéhyde 3-phosphate et dihydroxyacétone phosphate issus de la dégradation du D-Fructose 1,6-diphosphate.

#### b) Les tétroses

Ceux sont aussi, sous forme phosphorylée, les intermédiaires du métabolisme glucidique, par exemple chez les végétaux réalisant la photosynthèse (D-érythrose 4-phosphate).

#### c) Les pentoses

On peut les classer selon les fonctions qu'ils remplissent dans les cellules :

- ceux entrant dans la composition de polysides principalement chez les végétaux :
  - D-Xylose : retrouvé dans le xylème du bois,
  - D et L-Arabinose (un des rares oses naturels de la série L) : retrouvés dans tous les végétaux,
- le D-Ribose (et son dérivé réduit D-2-désoxyribose) qui entre dans la composition des nucléotides qui peuvent être utilisés dans la synthèse des acides ribonucléiques ARN (et désoxyribonucléiques ADN), ou bien comme coenzyme,
- les cétopentoses D-Ribulose et D-Xylulose qui sont des intermédiaires du métabolisme glucidique sous forme phosphorylée (cycle des pentoses et photosynthèse).

#### d) Les hexoses

##### **D-Glucose**

C'est la molécule « carburant » du monde vivant. C'est en effet l'ose le plus répandu, à la fois chez les animaux, les végétaux et les bactéries et qui a ainsi servi de modèle d'étude des structures et propriétés des oses.

Il peut être retrouvé :

- à l'état libre : aliment énergétique de la plupart des cellules, forme transportée dans le sang, abondant dans le miel et les fruits,
- phosphorylé : intermédiaire essentiel du métabolisme glucidique,
- condensé sous forme de diholosides (lactose, saccharose, maltose),
- condensé sous forme de polyholosides
  - les polymères formés à partir de l'anomère α constituent les réserve énergétiques de la plupart des organismes supérieurs (amidon végétal et glycogène animal),
  - le polymère formé à partir de l'anomère β donne un polyside aux propriétés radicalement différentes ayant surtout un rôle structural : la cellulose.

- **D-Galactose** (épimère en C<sub>4</sub> du D-Glucose)

C'est l'ose le plus répandu après le glucose. On le retrouve à l'état combiné dans :

- le diholoside lactose (principal glucide du lait),
- des osides végétaux, bactériens, dans des glycoprotéines et des glycolipides.

- **D-Mannose** (épimère en C<sub>2</sub> du D-Glucose)

Peu abondant à l'état libre (écorce d'orange), il est retrouvé dans des polymères comme les mannanes ou dans des glycoprotéines.

- **D-Fructose**

C'est un des rares sucres cétoniques naturel. On le retrouve à l'état naturel libre dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il peut également être retrouvé sous forme :

- phosphorylé : intermédiaire important du métabolisme glucidique,
- condensé sous forme de diholoside dans le saccharose ou d'autres osides.

### e) Les heptoses

Sous forme phosphorylée, ce sont des intermédiaires importants du métabolisme glucidique (voie des pentoses).

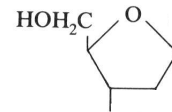
## 2°) Les dérivés d'oses

Certaines molécules ont des structures très proches de celle des oses dont elles dérivent par modification plus ou moins importante de leurs structures. Quelques unes jouent un rôle biologique important.

### a) Les désoxyoses

Ce sont des molécules qui correspondent à un ose dans lequel un groupement hydroxyle alcoolique est remplacé par un hydrogène (souvent en 2 ou en 6).

- **le désoxyribose** (D-2-désoxyribose) : présent dans toutes les cellules comme constituant des désoxyribonucléotides, qui sont des monomères d'ADN



- **les autres désoxyoses** :

- des 6-désoxyhexoses aussi appelés méthyl-pentoses
  - L-fucose (L-6-désoxygalactose) retrouvé dans des polyosides du lait et des glycoprotéines
  - L-rhamnose (L-6-désoxymannose) retrouvé dans la paroi des végétaux et des bactéries
- des 3,6-didésoxyhexoses entrant dans la composition des parois bactériennes
- des 2',3'-didésoxynucléotides utilisés pour le séquençage de l'ADN.

### b) Les oses aminés ou osamines

Ils résultent du remplacement d'un groupement hydroxyle alcoolique par une fonction amine primaire.

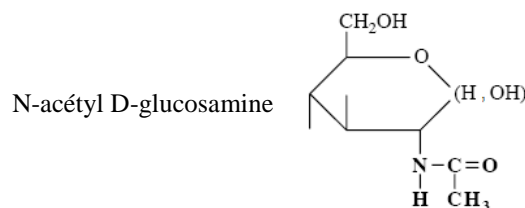
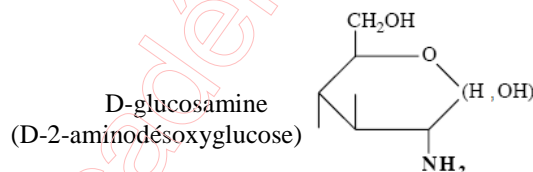
La fonction amine est d'ailleurs souvent acétylée.

Ces osamines sont retrouvées dans de nombreux glucides complexes comme des glycoprotéines, des sphingolipides et des polyosides comme la chitine de la carapace des insectes ou le peptidoglycane de la paroi des bactéries.

Exemples : **D-glucosamine**, D-galactosamine, D-mannosamine

**N-acétyl D-glucosamine** : constituant du peptidoglycane

N-acétyl D-mannosamine-6-phosphate : précurseur des acides sialiques



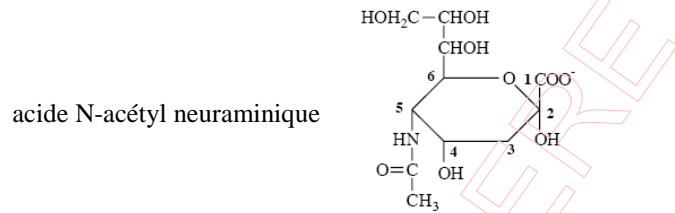
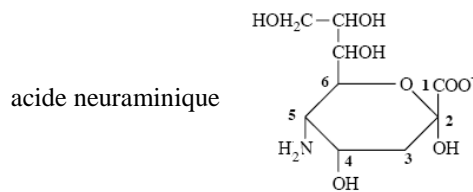
### c) Les acides sialiques

Ce sont des composés caractéristiques des glycoprotéines et sphingolipides des membranes cellulaires.

La partie glucidique est dirigée vers la face extracellulaire de la membrane et joue un rôle essentiel dans les phénomènes de reconnaissance cellulaire.

Les acides sialiques sont des **dérivés de l'acide neuraminique**, lui-même dérivé d'un cétose à 9 C avec une fonction acide carboxylique en C<sub>1</sub>.

Le plus courant est l'**acide N-acétyl neuraminique** ; les substituants sont variables selon les espèces (N-acétyl chez le mouton, N-glycolyl chez le porc...).



Dans les glycoprotéines, les acides sialiques sont liés par des liaisons osidiques, disposés en bout de chaîne, à intervalles réguliers ; ils forment par la fonction -COOH libre un nuage électronégatif qui, par répulsion électrostatique, maintient la chaîne allongée sous forme de bâtonnet. Il s'ensuit une grande viscosité de ces composés.

Certaines bactéries et certains virus possèdent une enzyme : la neuraminidase qui catalyse spécifiquement l'hydrolyse des liaisons osidiques qui engagent l'acide N-acétyl neuraminique : cela provoque la destruction de la partie glucidique des glycoprotéines et glycolipides membranaires.

#### d) Les acides uroniques

Ce sont des dérivés d'oses dans lesquels la fonction alcool primaire a été oxydée en fonction acide carboxylique. Ces dérivés sont retrouvés essentiellement sous forme polymérisés dans les glycoconjugués (glycoprotéines, mucopolysaccharides).

Exemples :

- l'**acide glucuronique** qui peut se condenser au niveau hépatique avec de nombreuses substances hydroxylées favorisant ainsi leur solubilité et leur élimination urinaire ; on parle de détoxification par glucuroconjugaison (élimination de certaines hormones thyroïdiennes et sexuelles, pigments biliaires, certains médicaments ou toxines...),
- l'acide galacturonique qui est un constituant des gommages, mucilages et pectines des végétaux.

#### e) Les polyols

Ils résultent de la réduction de la fonction réductrice aldéhyde ou cétone d'un ose en fonction alcool : on obtient alors un molyol, molécule dont chaque carbone porte une fonction alcool.

Exemple :

- à partir du glycéraldéhyde on obtient du glycérol (constituant glycérides et des glycérophospholipides),
- à partir du ribose on obtient du ribitol,
- à partir du glucose on obtient du sorbitol,
- à partir du galactose on obtient du galactitol,
- à partir du mannose on obtient du mannitol...

Ces polyols peuvent être contenus dans certains milieux de culture utilisés en bactériologie car ils peuvent être utilisés comme source de carbone et d'énergie par certaines bactéries.

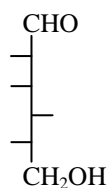
Certains polyols (mannitol, sorbitol, xylitol...) sont également utilisés comme additifs alimentaires en substitution du sucre classique (saccharose) pour lutter contre la surconsommation de sucre, car ils offrent l'avantage de présenter la même saveur que le saccharose et un pouvoir sucrant élevé (0,5 à 1 fois celui du saccharose), tout en ayant un apport calorique moindre (environ 2 kcal par gramme contre 4 pour le saccharose). Ils offrent l'avantage de ne pas augmenter la glycémie, ce qui est intéressant dans l'alimentation des diabétiques. Certains présentent aussi l'avantage d'être non cariogénique (évite la formation de plaque dentaire et l'apparition de caries).

Certains polyols peuvent être cycliques comme l'inositol (hexa-alcool cyclique) qui est un constituant des inositides (ou phosphatidylinositols) qui sont des glycérophospholipides membranaires.

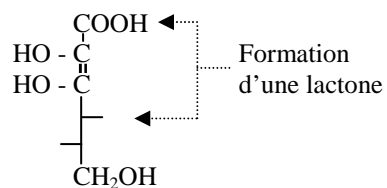
Certains phosphoinositides interviennent dans la régulation hormonale : sous l'effet de la stimulation hormonale, le phosphatidylinositol 4,5-diphosphate (PIP<sub>2</sub>) est hydrolysé en 2 seconds messagers : l'inositol 1,4,5-triphosphate (IP<sub>3</sub>) et le diacylglycérol (DAG).

### f) Cas particulier de l'acide L ascorbique ou vitamine C

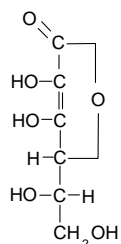
C'est une lactone dérivée de l'acide 2-céto L-gulonique.  
Son pouvoir réducteur lui permet de participer aux oxydoréductions cellulaires.



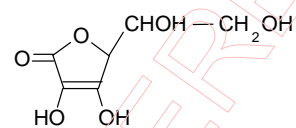
L-gulose



acide 2-céto L-gulonique



ou



acide L-ascorbique

Académie de Rouen - N BERGERE