



Chapitre (I) : Glucides

Introduction

Définition

Les glucides sont des molécules d'origine organique, caractérisés par la présence de chaînes carbonées portant des groupements **hydroxyles (OH)** et des groupements carbonyles **aldéhydiques (-CHO)** ou **cétoniques (-C=O)**. Ils sont dits hydrates de carbone (ancienne appellation) ou *carbohydrates* en anglais.

Origines et importance biologique

Les glucides sont issus chez les végétaux de la combinaison du CO_2 et de l'eau (H_2O) par le phénomène de photosynthèse. Chez les animaux, l'essentiel des glucides est obtenu par le biais de l'alimentation, toutefois, il existe une voie qui permet d'obtenir des glucides à partir de molécules non glucidiques appelée néoglucogenèse.

Les glucides sont très importants, ils représentent les biomolécules les plus abondantes dans la nature. Ils ont une importance :

- **Métabolique et énergétique** : comme réserves énergétiques (glycogène chez les animaux et amidon chez les végétaux), comme source d'énergie par oxydation des glucides ou comme molécules fondamentales dans les acides nucléiques et les enzymes (co-enzymes).
- **Structurale** : ce sont des éléments de structure en forme de fibres ou de gels qui participent comme éléments de soutien et de protection (cellulose des végétaux, chitine des invertébrés, polysaccharides des parois des bactéries).
- **Fonctionnelle** : ils sont impliqués dans les signaux de reconnaissance intercellulaires, dans les mécanismes de la différenciation, dans l'expression et la réception des déterminants antigéniques.



Classification :

Les glucides sont divisés en 2 classes selon leur complexité, on distingue les **oses** (glucides simples) et les **osides** (glucides complexes).

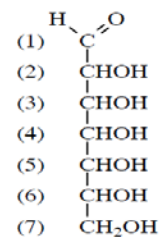
Les oses : ils ont une structure brute $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ qui possède :

- (**n**) nombre de carbones.
- (**n-1**) fonctions alcooliques.
- Une fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone).

On les classe selon deux critères : le *nombre de carbone* (triose, tétrorse, pentose, hexose ou heptose) et la nature de la *fonction carbonyles* (aldéhyde \rightarrow aldose, cétone \rightarrow cétose)

Les atomes de carbone d'un ose sont numérotés à partir du carbone le plus oxydé.

Nb C		Nom générique
3	trioses	aldotrioses, cédotrioses
4	tétroses	aldotétroses, cédotétroses
5	pentoses	aldopentoses, cétopentoses
6	hexoses	aldohexoses, cétohexoses
7	heptoses	aldoheptoses, cétoheptoses



Les osides : ce sont des combinaisons résultant de l'association de plusieurs molécules d'oses, avec la présence éventuelle de certaines substances non glucidiques.

I. LES OSES

A. Structure linéaire des oses

On connaît plus de 200 oses naturels, tous apparentés chimiquement au glucose (aldohexose) ou au fructose (cétohexose). Il s'agit, en général, de composés solides, se présentant sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'eau. Certains sont parfois dépourvus de goût sucré.

Même si la plupart des oses partagent la même formule brute, ils ne présentent pas les mêmes propriétés physiques et chimiques et ce en raison de leur conformation spatiale. De ce fait, il est important de revoir les notions d'isomérisation pour pouvoir mieux les comprendre.

A.1. Rappel sur l'isomérisation (voir le ppt)

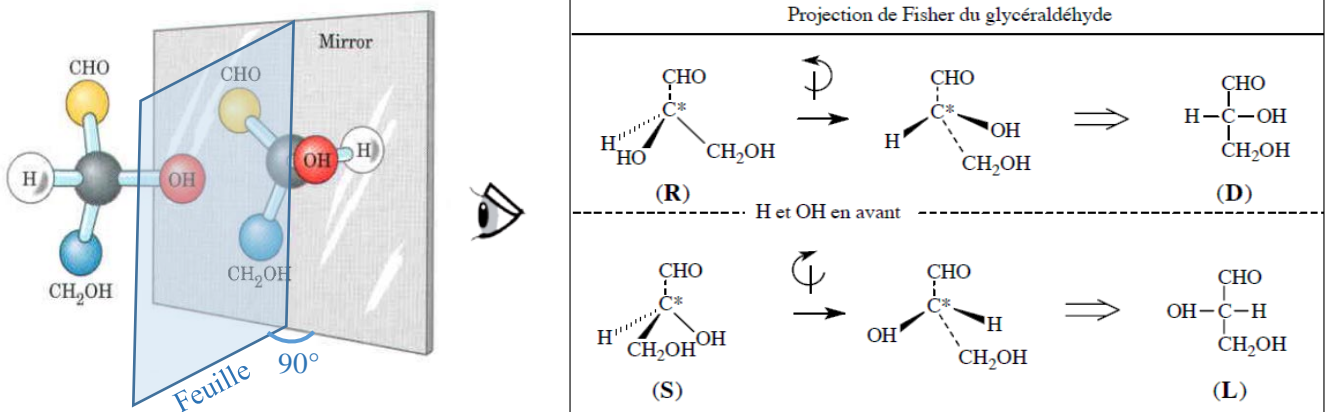
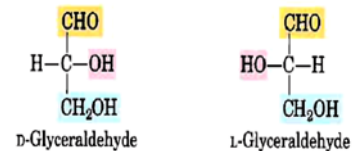
A.2. Représentation des oses

Tous les monosaccharides excepté le dihydroxyacétone (DHA) contiennent un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques donnant naissance à des composés isomériques optiquement actifs.

L'aldose le plus simple, le glycéraldéhyde, possède un centre chiral (asymétrique), au niveau du carbone du milieu, ceci donne 2 isomères optiques appelés ENANTIOMERES.

Par convention, l'un des énantiomères est désigné comme l'isomère **D**, et l'autre comme l'isomère **L**. Comme pour la plupart des biomolécules ayant un centre chiral, la configuration absolue des sucres est connue par cristallographie à rayons X. Pour représenter la structure 3D d'un sucre sur papier, on utilise conventionnellement la **représentation de Fischer** ou **projection de Fischer**.

Dans cette projection ou représentation, conventionnellement, les traits horizontaux représentent les liaisons existant dans le plan perpendiculaire à celui de la feuille et pointant vers l'observateur, alors que les traits verticaux représentent les liaisons existant dans ce même plan mais pointant vers l'arrière de la feuille.

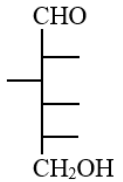
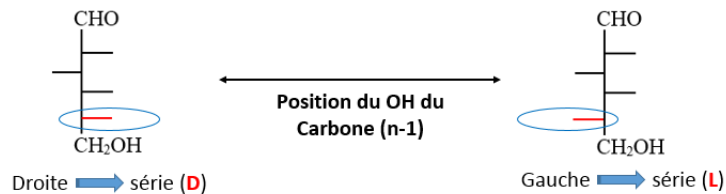


Pour les oses comportant une chaîne carbonée plus longue, et donc un plus grand nombre de carbones asymétriques, on respecte les étapes suivantes :

- On fait passer le plan de projection (la feuille) par le carbone asymétrique **C*** (centre de chiralité).
- La chaîne carbonée la plus longue est en arrière du plan de projection (ligne verticale)
- L'atome de carbone placé en haut de la chaîne verticale est celui engagé dans le groupement fonctionnel dont l'état d'oxydation est le plus élevé.
- Les 2 autres substituants non carbonés du carbone asymétrique sont placés en avant du plan de projection (représentés par des lignes horizontales).

Remarque : par convention tous les carbones portant une fonction alcool II^{aire} ainsi que leurs groupements hydroxyles sont représentés par des traits horizontaux dans la projection de Fischer.

Selon la convention de Fischer, si le OH porté par le carbone (n-1) se trouve à droite, l'ose appartient à la série **D** (série naturelle des oses), dans le cas contraire, s'il se trouve à gauche, l'ose appartient alors à la série **L**.



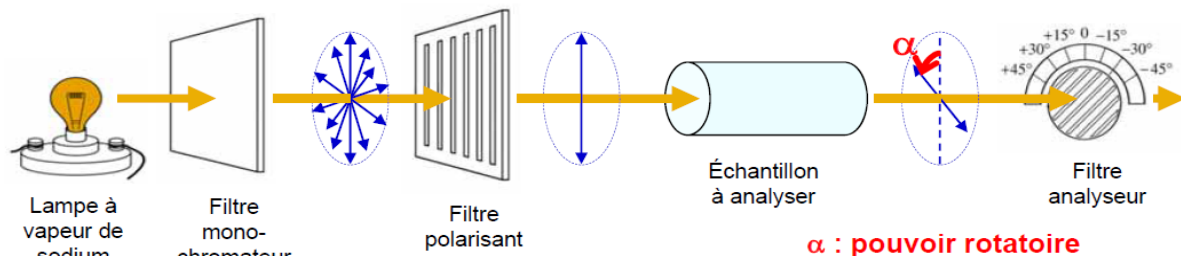
B. Propriétés des oses

B.1. Pouvoir rotatoire/Activité optique

Si un faisceau de lumière polarisée traverse une solution de certaines substances, le plan de polarisation est **dévié** d'un **angle** qui est fonction de :

- La longueur d'onde de la lumière utilisée.
- La température.
- La nature de la substance.
- La nature de la solution.

Une telle substance est dite « douée d'activité optique ». On mesure l'angle de déviation du plan de polarisation à l'aide d'un **polarimètre**.



Lorsque l'observateur fait face au rayon lumineux émergent :

- Si la substance dévie le plan de polarisation vers la droite, elle est dite **dextrogyre**, on lui donne le signe (+).
- Si la substance dévie la lumière polarisée vers la gauche, elle est dite **lévogyre**, on lui donne le signe (-).

Exemple : l'un des énantiomères du glycéraldéhyde dévie vers la droite le plan de polarisation d'un faisceau monochromatique ($\lambda = 570 \text{ nm}$) de 14° pour un chemin optique de 10 dm à une température de 20°C ($[\alpha]_{570\text{nm}}^{20^\circ} = +14^\circ$), cet énantiomère est dit dextrogyre. L'autre énantiomère est dit lévogyre ($[\alpha]_{570\text{nm}}^{20^\circ} = -14^\circ$).

Remarques :

- Un mélange équimolaire des deux énantiomères est **optiquement inactif**, il est dit **racémique**.
- Une solution optiquement inactive peut-être constituée : d'un mélange racémique ou d'un composé achiral.

B.2. Filiation des oses

B.2.a) Cas des aldoses

Il est possible, en partant de l'un ou de l'autre des deux glycéraldéhydes, d'augmenter le nombre des atomes de carbone de la chaîne, unité par unité, pour obtenir des tétroses, pentoses, hexoses...etc. cette méthode chimique s'appelle : ***synthèse de Kiliani-Fischer*** ou ***synthèse cyanhydrique***.

(Voir planche)

L'apparition d'un nouvel atome de carbone substitué asymétriquement entraîne une nouvelle possibilité d'isomérisation au niveau du carbone (2), c'est une isomérisation de position du groupement hydroxyle.

Nous remarquons que l'élongation d'un carbone se fait par l'extrémité $-CHO$, faisant apparaître un nouveau C^* et donnant naissance à deux isomères (**épimères**).

Par définition : deux oses sont dits **épimères** s'ils ne diffèrent que par la position d'un seul groupement OH porté par un carbone asymétrique (*dans ce cas il faut préciser de quel C^* il s'agit*)

Par des voies identiques, le L-glycéraldéhyde donne naissance, en adoptant les mêmes conventions de position des hydroxyles, aux L-erythrose et L-thréose respectivement énantiomères/énantiomorphes du D-erythrose et du D-thréose.

De la même manière on passe de ces 2 aldotétroses à 4 autres aldopentoses puis à 8 aldohexoses (voir planche filiation des aldoses).

Remarque : les lettres D et L placées avant le nom de l'ose ne sont qu'une indication de série. Le sens de la déviation de la lumière polarisée est indiqué par des signes (+) ou (-) placés entre parenthèses. Exemple : - Le D(+)glucose dévie la lumière polarisée à droite.

- Le D(-)fructose dévie la lumière polarisée à gauche.

B.2.b) Cas des Cétoses

Dans le cas des cétoses, les possibilités de filiation sont les mêmes mais le nombre d'isomères est plus faible. En effet, pour un même nombre total de carbone dans leur molécule, ils possèdent un carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants (le carbone portant la fonction cétone n'est pas asymétrique).

On n'observe la stéréo-isomérisation qu'à partir du cétotétrade (1^{er} composé portant un carbone asymétrique).

Remarque : à l'inverse de la synthèse cyanhydrique de Kiliani-Fischer, on peut déterminer la filiation des oses par dégradation (**Dégradation de WOHL-ZEMPLEN**). Un exemple simple est fourni par la dégradation du D-Glucose. (voir planche).

B.3. Propriétés physiques des oses

Les oses sont très solubles dans l'eau, par concentration, leurs solutions deviennent sirupeuses (sirop). Leur solubilité est faible dans l'alcool et nulle dans l'éther.

Leur structure est thermodégradable (caramélisation), ceci empêche leur séparation par CPG. Par contre, leur différence de solubilité dans les solvants organiques permet de les séparer, identifier et même les doser par chromatographie sur papier.

Leur richesse en groupement hydroxyles leur confère des propriétés polaires capables de multiplier les liaisons hydrogènes avec d'autres molécules comme les protéines.

B.4. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles.

B.4.1) Oxydation des oses

Selon la nature de l'ose et les conditions de l'oxydation il est possible d'obtenir différents acides :

a) **Oxydation de la fonction carbonyle (oxydation douce ou ménagée)**: l'iode ou le Brome (halogènes) en milieu faiblement alcalin ainsi que l'acide nitrique très dilué et à froid, oxydent spécifiquement la fonction aldéhydrique des aldoses en groupement carboxylique, conduisant à la formation d'un **acide ALDONIQUE**. Les acides aldoniques reçoivent des appellations qui rappellent l'aldose correspondant :

- D.glucose → acide D gluconique.
- D galactose → acide D galactonique.
- D ribose → acide D ribonique.

Remarque importante : dans ces conditions, le groupement **cétone n'est pas oxydé**.

Il est à noter que l'oxydation des aldoses par voie enzymatique est aussi possible. En effet, à partir de l'extrait d'une moisissure « *Aspergillus penicillium* » on a isolé une enzyme "la glucose oxydase" qui catalyse l'oxydation du glucose en solution par l'oxygène atmosphérique à température ambiante. Cette réaction conduit à la formation d'acide gluconique lactonisé et d'eau oxygénée décelables par une réaction colorée : $\text{Glucose} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Gluconolactone} + \text{H}_2\text{O}_2$

On a là un moyen rapide, sensible et spécifique de détecter la présence du glucose dans un milieu biologique (principe de la glycémie).

b) **Oxydation poussée** : l'oxydation plus poussée des aldoses par l'acide nitrique (HNO_3) à chaud, oxyde la fonction alcool primaire en même temps que la fonction carbonyle. On obtient ainsi des diacides appelés : acides glycariques ou acides **ALDARIQUES**.

Remarques :

- Dans le cas des cétooses, l'oxydation poussée par HNO_3 est complexe, elle provoque la rupture de la chaîne carbonée et formation d'acide oxalique.
- Le *L-gulose* donne le même acide aldarique que celui obtenu à partir de l'oxydation par HNO_3 du D-glucose (acide glucarique) avec rotation de 180° , c-à-d, la configuration du C2, C3 devient celle de C4 C5 et inversement.(voir planche)

c) **Oxydation de la fonction alcool primaire (-CH₂OH)(particulière)** : si la fonction aldéhyde a été préalablement protégée par combinaison, l'oxydation portera alors sur la fonction alcool I^{aire}. On obtient ainsi un acide **URONIQUE**. Exemple : D-glucose → acide glucuronique. / D-mannose → acide mannuronique.

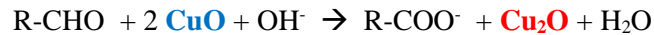
Les cétooses forment chacun, selon la fonction alcool primaire oxydée, deux acides uroniques.

Les acides uronique présentent une très grande importance biologique tant au point de vue structural que fonctionnel.

d) **Oxydation par l'acide périodique (HIO₄)**: l'acide périodique possède la propriété de couper les chaînes carbonées en provoquant la rupture de la liaison covalente entre deux atomes de carbone **voisins** porteurs d'une fonction **OH libre** (α-glycol). Dans une chaîne carbonée, lorsqu'il y a plusieurs fonctions alcooliques voisines, les fonctions alcool I^{aires} donneront naissance après traitement par l'acide périodique à de l'**aldéhyde formique** (CHO). Les fonctions alcool II^{aires} donneront de l'**acide formique** (HCOOH).

L'acide périodique exerce une action fort intéressante, c'est un outil remarquable aussi bien sur le plan analytique que pour l'étude de la structure des glucides (nature du cycle et liaison osidique), cela en tenant compte du nombre de moles HIO_4 consommés et le nombre de mole d'acide formique et/ou d'aldéhyde formique produites.

e) **Oxydation par les cations métalliques** : en milieu alcalin, de nombreux cations métalliques oxydent les oses (aldoses et cétooses). C'est le cas de la **liqueur de Fehling** qui contient du sulfate de cuivre (solution bleue). Il y a oxydation de l'ose par l'oxyde cuivrique (Cu^{2+}) qui est réduit à l'état d'oxyde cuivreux (Cu^+) rouge (solution rouge brique).



Aussi, le nitrate d'argent ammoniacal (**Réactif de Tollens**) est réduit en argent métallique qui précipite sous forme « d'un miroir d'argent ».

B.4.2) Réduction des oses

La réduction des oses donne des polyalcools. On peut réduire la fonction carbonyle soit par voie chimique soit par voie enzymatique. Pour la voie chimique on peut utiliser l'hydrure de bore et de sodium ou de lithium (NaBH_4 ou LiBH_4) sur l'ose en solution aqueuse.

Cas des aldoses : en partant d'un aldose on obtient un isomère unique. Par exemple la réduction de la fonction carbonyle du D-glucose conduit au D-Sorbitol. En général, pour nommer un polyalcool, on ajoute au préfixe de l'ose réduit le suffixe **ITOL**.

Cas des cétooses : en partant d'un cétoose, la réduction par NaBH_4 conduit à deux polyalcools épimères en C_2 .

Remarque importante :

- Le D-sorbitol peut être obtenu à partir de la réduction du L-gulose, L-sorbose, D-glucose et D-fructose.
- La réduction enzymatique donne 100% de sorbitol grâce à la « sorbitol déshydrogénase ».

B.5. Interconversion de Lobry de Bruyn

Dans un milieu basique, on peut observer un phénomène d'**interconversion** des cétooses en aldoses et vice-versa, c'est un équilibre entre les deux formes. Ce phénomène explique pourquoi en milieu alcalin les cétooses peuvent réduire (suite à leur interconversion en aldoses) les réactifs de type *Fehling*.

De plus, dans les mêmes conditions et par un phénomène d'**épimérisation**, on peut observer un équilibre entre deux aldoses épimères en C_2 .

B.6. Formation d'osazones

La phénylhydrazine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$) fut pendant longtemps l'un des réactifs les plus précieux pour identifier les sucres réducteurs. Elle réagit avec les oses pour donner naissance à des composés dont la nature varie avec les conditions expérimentales. Prenons l'exemple du glucose :

A froid : la fonction aldéhydrique de l'ose se combine à une molécule de phénylhydrazine pour former une **phénylhydrazone** avec élimination d'une molécule de H_2O .

A chaud : en milieu acétique et en présence d'un excès de phénylhydrazine, deux autres molécules du réactif vont réagir, conduisant à la formation d'une **osazone**.

Dans le cas des cétooses, la 1^{ère} molécule de phénylhydrazine se fixe sur le C_2 (possédant déjà un groupement carbonyle), la 2^{ème} molécule transforme la fonction alcool portée par le C_1 en fonction aldéhyde (donc un nouveau groupement carbonyle) qui fixera la 3^{ème} molécule de phénylhydrazine.

La formation d'une osazone met en jeu les groupements fonctionnels du C₁ et du C₂, par conséquent, 2 oses épimères en C2 et leur cétose correspondant donnent la même osazone.

Exemple : la glucosazone = mannosazone = fructosazone.

Les osazones ont longtemps servi à faire le diagnostic d'un ose dans un liquide biologique, mais actuellement des méthodes modernes ont remplacé cette technique.

B.7. Formation des dérivés furfuraliques

En milieu acide (acides suffisamment forts et concentrés tels que HCl, HBr et H₂SO₄), les molécules d'oses subissent une **déshydratation** interne avec cyclisation, donnant naissance à des composés hétérocycliques dérivés du furane.

Les pentoses conduisent au FURFURAL, et les hexoses à l'HYDROXYMETHYL-FURFURAL.

Remarque : les dérivés de type furfural peuvent se condenser avec les phénols (résorcinol, orcinol, α -naphthol) pour former des dérivés colorés intéressants pour l'analyse et le dosage des oses.

Exemples : - α -naphthol (**Test de Molish**) donne une coloration rouge violacée.

- Le résorcinol (**Réaction de Seliwanoff**) en milieu chlorhydrique donne une teinte rouge.
- L'orcinol donne une teinte bleu-violet en milieu chlorhydrique.

C. Structure cyclique des oses

La structure linéaire que nous avons vue jusqu'à maintenant est simple, elle reflète certaines propriétés des oses, mais pas toutes. En effet, certains résultats expérimentaux sont en désaccord avec la structure linéaire de Fischer. C'est ce qu'on appelle les objections à la forme linéaire, elles sont au nombre de 5 :

- Réaction négative avec le réactif de Schiff (normalement positive avec les aldéhydes et les cétones).
- La fonction aldéhydrique des oses forme des hémi-acétals au lieu d'acétals.
- La présence d'anomérie (α , β) observée dans la pratique qui ne concorde pas avec la forme linéaire.
- L'existence expérimentale du phénomène de mutarotation qui ne se justifie pas par la forme linéaire.
- La différence par perméthylation entre la théorie et la pratique (pentaméthyle au lieu d'un heptaméthyle).

Pour expliquer l'ensemble de ces anomalies réactionnelles Colley (1870) et Tollens (1883) ont proposé une structure dans laquelle la fonction aldéhydrique d'un aldose, par exemple, est partiellement bloquée sous la forme d'une liaison hémi-acétalique avec l'une des fonctions alcooliques de l'ose. Il s'établit ainsi, dans la molécule de l'ose, un **pont oxydique** et il apparaît alors, au niveau du C₁ un nouveau centre d'asymétrie.

Du fait même de la nature des oses, il existe plusieurs possibilités de formation d'un pont oxydique entre le groupement aldéhydrique et un groupement hydroxyle de la chaîne.

Deux méthodes principales ont été employées pour résoudre ce problème : la méthode de la **méthylation** de **Haworth**, et la méthode de **l'acide périodique** qui a confirmé les résultats de la méthode de Haworth. (voir planche)

Dans le cas du D-glucose, lorsqu'il est sous sa forme stable, habituellement, le pont oxydique unit le **C₁ au C₅**. Il existe aussi une forme instable, inhabituelle, du glucose, dans laquelle le pont oxydique relie **C₁ au C₄**.

C.1. Représentation en perspective de Haworth

Dans cette représentation, au lieu de disposer verticalement la chaîne carbonée du D-glucose, Haworth a proposé d'utiliser un mode de représentation *en perspective*. Dans ces conditions, la chaîne carbonée et le pont oxydique sont placés dans un même plan horizontal : la représentation couramment utilisée correspond à une *vue oblique, d'en haut*.

Conventionnellement, les groupements hydroxyles (-OH) qui se trouvent à **droite** dans la représentation linéaire de Fischer vont se placer **au-dessous (en bas)** du plan horizontal. Les groupements hydroxyles (-OH) qui se trouvent à **gauche** dans la représentation de Fischer vont se placer **au-dessus (en haut)** du plan. De ce fait l'oxygène du pont oxydique se trouve placé dans le plan, vers l'arrière. Le groupement -CH₂OH (alcool 1^{aire}) forme une chaîne latérale vers l'arrière et au-dessus du plan dans les oses de la série D.

C.2. Structures anomériques

La structure cyclique des oses a pour conséquence l'existence d'un nouveau carbone asymétrique (C₁). Il en résultera une nouvelle isomérisie, selon que l'hydroxyle en C₁ sera placé en haut ou en bas du plan de l'hétérocycle défini par la représentation de Haworth. On donne à ces deux isomères le nom d'**anomères**. Ce sont les anomères α et β .

Dans l'exemple précédant du glucose, les deux anomères obtenus sont : α -D-glucopyranose et le β -D-glucopyranose.

Remarque : l'interconversion des formes cycliques α et β passe par la forme linéaire

C.3. Conformation des structures cycliques

La structure cyclique plane proposée par Haworth dans le cas d'un pyranose rend bien compte des propriétés de l'ose, mais d'un point de vue énergétique, cette structure ne peut être stable. En effet, si on considère un cycle hexagonal planaire, les angles de liaison entre deux carbones est de 120°, ce qui est sensiblement différent de la vraie valeur qui est de 109°.

En se basant sur les modèles proposés pour le cyclohexane, 2 configurations ont été retenues : la forme chaise et la forme bateau.

D. Les dérivés d'oses.

En plus des hexoses simples tels que le glucose, le mannose, le galactose et le fructose, il existe une variété de dérivés dans lesquels un groupement hydroxyle dans le composé parent a été remplacé par un autre substituant, ou un atome de carbone a été oxydé pour former un groupement carboxyle.

Exemple : les **osamines**. Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée par une fonction amine. Les plus importants sont les hexosamines dérivés du D-glucose, mannose ou galactose par substitution sur le C₂ (glucosamine, mannosamine et galactosamine). Le groupement amine se condense souvent avec un acide acétique pour donner un N-acétyl-glucosamine.

Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, forme cyclique...) avec en plus les propriétés des amines (basiques : fixation de protons). Les osamines sont retrouvés sous forme polymérisée dans la chitine (squelette des arthropodes), dans les glycoprotéines et dans la muréine (paroi des bactéries).

Un autre dérivé provient de la N-acétyl-mannosamine qui est l'acide N-acétyl-neuraminique (acide sialique), il entre dans la composition de plusieurs glycoprotéines et glycolipides chez les animaux.

II. LES OSIDES

Les osides sont des polymères d'oses parmi lesquels on distingue les **hétérosides** dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycones), et les **holosides** dont l'hydrolyse ne libère que des oses. Parmi ces holosides on distingue les **oligosides** et les **polyosides** dont la différence se situe au niveau du nombre de monomères formant le polymère.

A. LES OLIGOSIDES

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses (ou de dérivés d'oses) par formation entre chacune d'elles d'une liaison de type ETHER. On distingue les diholosides, les triholosides, les tetraholosides ...etc.

A.1 **Détermination de la structure d'un oligoside**

A.1.1. Nature des oses qui le composent

Après hydrolyse acide (HCl) de la liaison osidique on peut obtenir :

- *Oligoside homogène* : composé d'un seul type d'oses.
- *Oligoside hétérogène* : composé de différents types d'oses.

A.1.2. Mode de liaison

La **liaison osidique** se fait entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique (C₁ pour les aldoses et C₂ pour les cétooses) avec un hydroxyle d'un autre ose.

Trois cas peuvent se présenter :

- Liaison OH hémi-acétalique + OH alcool I^{aire} → diholoside réducteur.
- Liaison OH hémi-acétalique + OH alcool II^{aire} → diholoside réducteur.
- Liaison OH hémi-acétalique + OH hémi-acétalique → diholoside non réducteur.

Remarque : dans le cas d'une liaison engageant les 2 fonctions alcool hémi-acétaliques (les deux carbones anomériques), il y aura blocage de la forme anomère des oses en α ou β .

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer l'ose réducteur et la position de la fonction hydroxyle engagée dans la liaison osidique.

❖ LA PERMETHYLATION : elle permet de se renseigner sur les hydroxyles libres, c'est-à-dire sur les carbones qui sont engagés dans la liaison osidiques. *Exemple* du **lactose**.

❖ OXYDATION PAR HIO₄ : en fonction du nombre de moles d'HIO₄ consommées et du nombre de molécules d'acide formique et/ou d'aldéhyde formique libérées, on peut déduire les hydroxyles libres et la nature du cycle (pyrane ou furane)

A.1.3. Anomérisation de la liaison

Elle se fait grâce à des méthodes enzymatiques, car les enzymes sont spécifiques, elles hydrolysent soit la liaison α -osidique soit β -osidique. *Exemple* : la α -glucosidase coupe spécifiquement après le α -glucose alors que le β -fructosidase coupe spécifiquement après le β -fructose.

Remarque : on extrait à partir de la levure un mélange d'enzymes appelé : **invertase**, il contient une β -D-Fructofuranosidase et une α -D-glucosidase.

A.2 Étude descriptive de quelques oligosides naturels courants

A.2.1) Diholosides non réducteurs

a. **Saccharose** : il est très répandu dans tous les végétaux, en particulier dans la betterave et la canne à sucre. Il donne par hydrolyse : Glucose + Fructose.

Puisque le saccharose est non réducteur, les deux molécules constitutives sont donc reliées par leurs fonctions hémi-acétaliques.

B. **Tréhalose** : c'est le sucre des champignons et de certains insectes. Il résulte de l'union de deux molécules de glucose par leurs extrémités réductrices sous forme α .

A.2.2) Diholosides réducteurs

a. **Maltose** : c'est le produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Il est composé de deux molécules de glucose. Il est sensible à l'action de l' α -glucosidase.

b. **Cellobiose** : c'est le produit de dégradation de la cellulose. Par dégradation il donne deux molécules de glucose. Il est sensible à l'action de la β -glucosidase.

c. **Lactose** : c'est le sucre du lait (71 g/L dans le lait maternel et 48g/L dans le lait de vache). À l'hydrolyse il donne une molécule de glucose et une molécule de galactose. Il est sensible à l'action de la β -galactosidase.

d. **Mélibiose** : constitué de α -D-galactose (1-6) D-glucose.

Remarque : dans la nomenclature usuelle des osides, on ajoute à l'ose ou aux oses qui sont engagés dans la liaison osidique le suffixe « **osyl** ou **osido** », sauf pour le dernier ose auquel on ajoute le suffixe « **oside** » si le sucre entier est non réducteur ou le suffixe « **ose** » s'il est réducteur.

Exemple : α -D-glucopyranosyl (1-4) α -D-glucopyranose \rightarrow diholoside réducteur.

α -D-glucopyranosyl (1-1) α -D-glucopyranoside \rightarrow diholoside non réducteur.

A.2.3) Triholosides non réducteurs

a. **Raffinose** : c'est l'oligoside le plus répandu après le saccharose. On en trouve dans le sucre de la betterave incomplètement raffiné (éliminé lors du raffinage d'où son nom). Il est non réducteur et résulte de l'union du galactose, du glucose et du fructose. (α -D-galactose (1-6) saccharose).

b. **Gentianose** : retrouvé dans les racines de gentiane, il est constitué de β -D-glucose (1-6) saccharose.

c. **Autres oligoholosides** : il existe d'autres oligosides tels que le **stachyose** et le **verbascose**. D'autres oligosides sont très importants comme les oligosides antibiotiques (néomycine B et kanamycine B).

B. LES POLYHOLOSIDES OU POLYSACCHARIDES

Les **polyosides** ou **polysaccharides** ou parfois appelés **glycannes**, sont des holosides qui libèrent par hydrolyse un très grand nombre de molécules d'oses. On distingue :

- Les *polyosides homogènes* : résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules du même ose.
- Les *polyosides hétérogènes* : résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules de divers types d'oses.

B.1 Détermination de la structure des polyosides

La connaissance de la structure primaire des polyosides comporte :

- La détermination de la nature des oses.
- La détermination de leur mode de liaison.
- La détermination de leur anomérie.

Les méthodes employées sont celles décrites pour les oligosides.

• **La détermination de la longueur de la chaîne et du poids moléculaire** : cette détermination est possible grâce à l'utilisation de diverses méthodes chimiques (méthylation, acide périodique...etc.).

Exemple : étude de l'application de la méthylation à la détermination de la longueur de chaîne d'un polyside linéaire (non ramifié) : L' AMYLOSE.

L'amylose est un polyside linéaire comportant n unités de D-glucose réunies par des liaisons osidiques α (1-4). La méthylation complète suivie d'une hydrolyse acide conduit à la formation de :

- Une unité de 2,3,4,6 tétraméthyl-D-glucose.
- $(n-1)$ unités de 2,3,6 triméthyl-D-glucose.

Après séparation par chromatographie sur papier des dérivés méthyliques retrouvés, suivie de leur dosage, on trouve 1 molécule tétra-méthylée et 200 molécules tri-méthylées. Ceci correspond à une unité de D-glucose initiale pour 200 autres engagées dans la liaison osidique. Donc la longueur moyenne d'une chaine d'amylose est de 200 unités.

NB : dans le cas de l'amylose, l'oxydation par l'acide périodique peut agir entre le C1 et le C2 dans l'extrémité réductrice car le pont oxydique est stabilisé par la longueur de la chaîne des résidus glycosiques.

Pour déterminer le PM : connaissant le $PM_{\text{glucose}} = 180 \text{ g/mole.}$ et le nombre d'unités qui forment l'amylose ($n=200$), on applique : $PM_{\text{amylose}} = n \cdot PM_{\text{glucose}} - (n - 1)PM_{H_2O}$

$(n-1) \cdot PM_{H_2O}$: correspond au nombre de molécules d'eau dégagées par l'établissement de chaque liaison osidique.

Donc : $PM_{\text{amylose}} = 200 \cdot 180 - (199 \cdot 18) = 32\,418 \text{ g/mole.}$

B.2 Quelques exemples de polyosides

B.2.1) Polyosides homogènes

Leur hydrolyse conduit à l'obtention d'un seul type d'oses. Les plus importants sont de loin les polyosides à base de glucose (**glucosanes**). Les plus importants sont l'amidon, le glycogène et la cellulose. L'amidon et le glycogène sont des polyosides de réserve, alors que la cellulose est un polyside de structure.

a) **L'amidon** : c'est la réserve glucidique essentielle des végétaux. Il est composé de 2 substances différentes : 15-30% d'amylose et 70-85% d'amylopectine (isoamylose).

a.1) Amylose : c'est un polymère linéaire résultant de la condensation d'unités de D-glucose par des liaisons $\alpha(1-4)$. Le nombre de résidus qui le composent est compris entre 200 et 3000 par molécule. L'hydrolyse enzymatique par de l'amylose par une *amylase*, donne naissance à des polymères à courte chaîne (**dextrines**), puis à un diholoside (maltose). Son action est complétée par une *maltase* qui libère des résidus de D-glucose.

a.2) Amylopectine : elle est constituée de chaînes de D-glucose unis par des liaisons $\alpha(1-4)$, ces chaînes étant elles-mêmes ramifiées par des liaisons $\alpha(1-6)$. L'hydrolyse de l'amylopectine par des amylases donnera naissance à du maltose et à de l'isomaltose. Dans les chaînes d'amylopectine, il y a environ une ramification chaque 25 unités D-glucose, ce qui lui confère un aspect arborescent.

b) **Le glycogène** : c'est la réserve essentielle du glucose chez les animaux supérieurs et l'élément de base de la contraction musculaire. Sa structure est semblable à celle de l'amylopectine sauf que :

- Les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même tous les 3 à 5 au centre de la molécule.
- La longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte.

Sa structure est donc plus compacte et plus **buissonnante** que celle de l'amylopectine. Le glycogène est hydrolysé comme l'amidon par des *amylases*.

c) **La cellulose** : présente chez certaines bactéries, elle est le constituant majeur des fibres des parois végétales. On estime qu'elle représente la moitié du carbone disponible sur terre.

La cellulose résulte de la condensation exclusivement linéaire de plus de 10 000 unités de D-glucose, unies entre elles par des liaisons osidiques β (1-4). On observe ainsi une unité disaccharidique répétitive « le cellobiose ». Cette structure est stabilisée par l'existence de liaisons hydrogènes entre le OH d'un C₃ d'un glucose et l'oxygène hétérocyclique de l'autre.

La cellulose est un composant végétal important, mais elle ne constitue pas une source de glucose, car les animaux et l'homme en particulier ne possèdent pas la **cellulase** (β -glucosidase). Toutefois, les bactéries contenues dans le tube digestif des ruminants et de certains herbivores la possèdent.

B.2.2) Polyosides hétérogènes

Ils libèrent par hydrolyse divers types d'oses, des osamines et des acides uroniques. On distingue 3 classes selon leur origine :

- **Polyosides hétérogènes d'origine végétale** : ils constituent les gommages et les mucilages (substances visqueuses au niveau des algues). *Exemple* : la gomme arabique est un enchaînement de D-galactose + acide D-Glucuronique + arabinose + rhamnose.

- **Polyosides hétérogènes d'origine bactérienne** : ils contiennent souvent de l'acide N-acétyl-muramique uni à la N-acétyl-glucosamine. Dans les bactéries les polyosides sont le plus souvent les seuls responsables de la spécificité antigénique du germe considéré.

- **Polyosides hétérogènes d'origine animale** : ils sont représentés par les mucopolysaccharides (MPS), formés par l'alternance d'hexosamines et acides uroniques. Ces macromolécules sont liées aux protéines dans les tissus pour donner les protéoglycans.

C. LES HÉTÉROSIDES

Ils résultent de la combinaison du groupement carbonyle libre d'un ose ou d'un oligoside avec une fraction non glucidique appelée : **aglycone**. Selon la nature de l'aglycone on distingue :

- Les O-hétérosides (fonction –OH)
- Les S-hétérosides (fonction –SH)
- Les N-hétérosides (fonction –NH₂)

➤ **O-hétérosides**

La liaison glycosidique apparaît dans ce cas entre la fonction carbonyle d'un ose et une fonction alcool II^{aire} ou III^{aire} d'un aglycone. *Exemple* : l'**amygdalosite** retrouvée dans les amandes amères des noyaux de pêches et d'abricots.

➤ **S-hétérosides**

Par condensation avec une fonction thiol (–SH). *Exemple* : la **sinigroside** des graines de moutarde noire.

➤ **N-hétérosides**

Ils résultent de la condensation du Ribose ou Désoxyribose avec une base purique ou pyrimidique. *Exemple* : **nucléosides**.

C.1) Les glycoconjugués : on regroupe sous ce terme les glycoprotéines et les glycolipides. Dans le cas des associations avec les protéines on distingue :

- les **protéoglycans** : qui sont des polyosides souvent très longs, associés à une protéine tout en restant très majoritaires (90-95%).
- les **glycoprotéines** : ce sont des protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes qui ne représentent que 1-50% de la masse de l'ensemble.
- les **peptidoglycans** : un réseau d'hétéropolyholosides relié par de nombreux petits peptides.