

Chapitre 2 : Structure et propriétés physico-chimiques des glucides

I. Définition & rôles

Les glucides constituent un ensemble de substances dont les unités de base sont les sucres simples appelés oses ou monosaccharides.

Les oses ont été définis comme des aldéhydes ou des cétones polyhydroxylées. Ce sont des composés hydrosolubles et réducteurs.

Les glucides sont présents partout dans la biosphère et représentent en poids la classe prépondérante parmi les molécules organiques. Les glucides jouent plusieurs rôles capitaux dans les cellules :

- ils servent de réserve énergétique sous forme polymérisée : amidon et glycogène. L'amidon est la forme principale d'accumulation de l'énergie photosynthétique dans la biosphère.

- ils jouent un rôle d'élément de structure de la cellule: les mucopolysaccharides chez les animaux supérieurs, la cellulose chez les végétaux.

- ils interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules : les polysides des groupes sanguins

- enfin, ils font partie intégrante de la structure de nombreuses macromolécules biologiques fondamentales telles que les glycoprotéines, les acides nucléiques (ribose et désoxyribose), les coenzymes et les antibiotiques.

II. Classification des glucides

On distingue les oses et les osides.

Les critères de classification des oses font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose et à la nature du carbonyle. • Le nombre d'atomes de carbone : 3C (triose) ; 6C (hexose)

- La nature du carbonyle : Aldéhyde → Aldose ; Cétone → Cétose

Oses =cétoses (et leurs dérivés)+Aldoses (et leurs dérivés)

- La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose : — Aldopentose, Aldohexose, ... — Cétopentose, Cétohexose, ...

On subdivise les glucides selon leur degré de polymérisation :

-Les oligosaccharides (oligosides) : sont des enchaînements covalents de 2 à 10 unités monosaccharidiques, liées entre elles par la liaison O-glycosidique, les plus communs étant les disaccharides.

- Les polysaccharides (poly osides) : sont des polymères formés de 10 à plusieurs milliers d'oses

Ils peuvent être composés : **seulement d'oses** et s'appellent des **holosides** ou **homosaccharides** ou d'oses et d'une partie non glucidique (ou aglycone) et s'appellent des hétérosides ou hétérosaccharides.

III. Structure des oses

1. Structure linéaire, nomenclature et stéréoisomérisation

L'analyse élémentaire donne pour formule des oses $C_n(H_2O)_n$ (formule brute) , d'où leur nom d'hydrates de carbone avec n compris entre 3 et 6 . L'analyse fonctionnelle met en évidence la présence dans la molécule d'un groupe carbonyle aldéhydique qui caractérise les aldoses (des aldotrioses aux aldohexoses) ou d'un groupe carbonyle cétonique qui définit les cétooses (des cétotrioses aux cétohexoses) ; de plus, elle montre la présence de $(n - 1)$ groupes hydroxyle fixés sur une chaîne carbonée linéaire.

Les liaisons carbone-carbone font entre elles des angles de 109° et la rotation de chaque atome de carbone autour de chaque liaison est libre. De nombreuses conformations étant, a priori, possibles, on représente les oses selon une convention dite projection de Fischer, universellement adoptée ; on dispose tous les atomes de carbone sur une ligne convexe, contenue dans un plan vertical et vue par sa convexité, et les groupes hydroxyle secondaire de part et d'autre de ce plan. La projection de Fischer est une représentation qui consiste à montrer, en deux dimensions, la forme tridimensionnelle d'une molécule.

Selon la projection de Fischer :

-Le groupement le plus oxydé est placé en haut

-Les atomes unis à l'atome de carbone asymétrique par des liaisons horizontales sont en avant de la page.

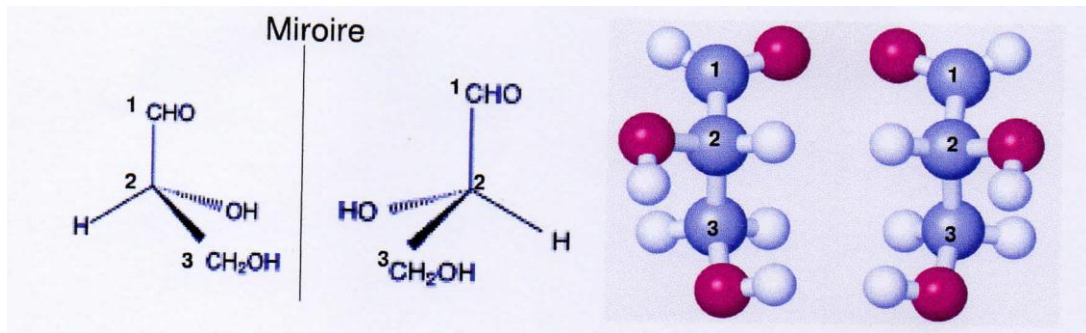
-Ceux qui sont unis par des liaisons verticales sont en arrière .

2.Dissymétrie moléculaire et pouvoir rotatoire

2.1. Chiralité: exemple du glycéraldéhyde

Le carbone 2 est lié à quatre substituants différents: C'est un carbone asymétrique (C*)

C'est un centre de chiralité= aucun élément de symétrie.



La molécule est dite chirale (non superposable à sa propre image dans un miroir). Elle présente une activité optique: une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse.

NB : Une molécule chirale est une molécule optiquement active si:

- Elle renferme au moins 1 C asymétrique
- Elle n'a pas de plan ou centre de symétrie

2.2.Pouvoir rotatoire spécifique : Loi de Biot :

Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire :

Une solution de glucide est susceptible de dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée.

Les glucides qui dévient la lumière à droite sont dits dextrogyres et notés (+), ceux qui la dévient à gauche sont lévogyres (-).

Le degré de rotation de la lumière notée α est appelée rotation optique .Il est préférable de calculer celles de la rotation optique spécifique.

Dans cette mesure un échantillon de concentration 1g/ml contenu dans un tube de 10 cm est utilisé

La lumière monochromatique le plus souvent utilisée est la raie D du sodium à 589 nm et les mesures sont généralement effectuées à 20⁰ C.

Le pouvoir rotatoire est exprimé par la relation :

$$\alpha = [\alpha] l C \text{ (loi de Biot)}$$

$[\alpha]$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée en $^{\circ}.\text{ml.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$, à 20 ° C et à 589 nm (raie D du sodium).

l est la longueur de la cuve polarimétrique en dm.

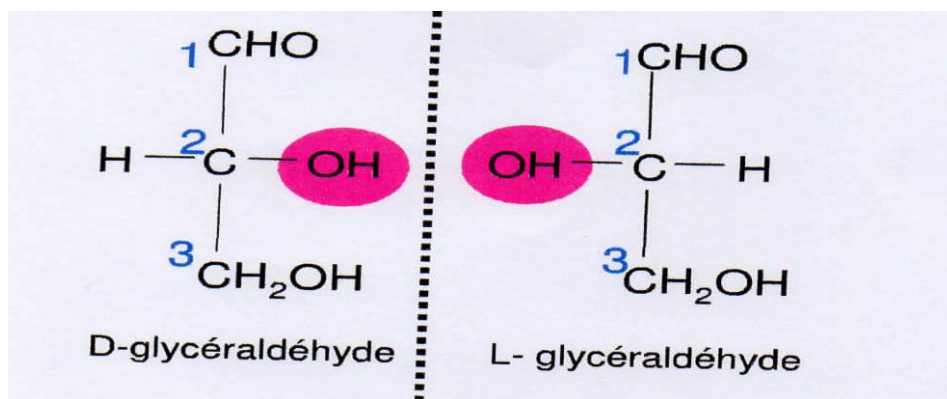
C la concentration de la solution étudié en g.ml^{-1} .

Le pouvoir rotatoire d'un mélange de substances est la somme des pouvoirs rotatoires de chaque substance.

$$\alpha = \sum [\alpha_i l C_i]$$

2.3.Convention de FISCHER- Projection de FISCHER

-Cas du glycéraldéhyde



Miroir

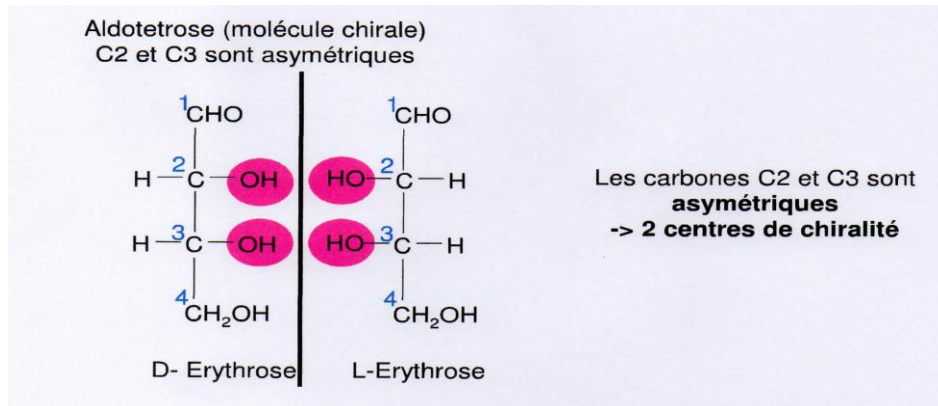
Appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminée par la configuration du C_{n-1}.

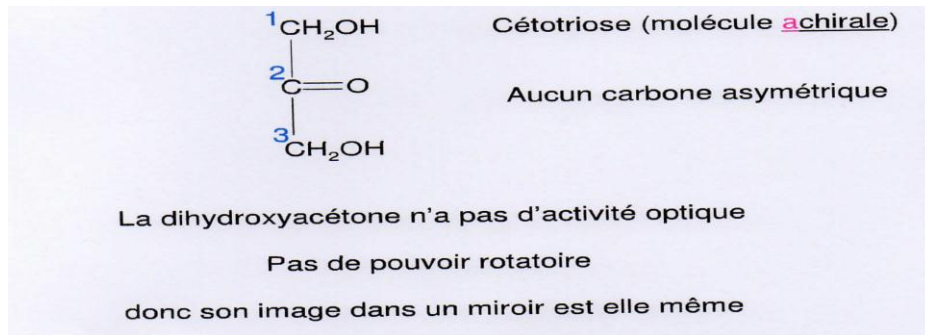
NB: pour un ose donné, les formes D et L sont appelées **énantiomères**, non superposables mais images l'un de l'autre dans un miroir.

Ils ont les mêmes propriétés chimiques mais le pouvoir rotatoire est différent.

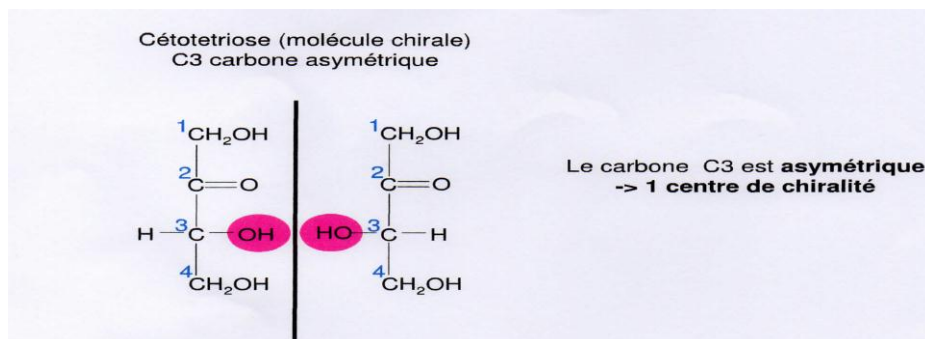
-L'érythrose



-Cas de la dihydroxyacétone



-L'érythrulose



3. Diversité des oses:

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques

3.1. Configuration absolue

Tout carbone asymétrique (C*) est défini par sa configuration absolue qui décrit l'arrangement dans l'espace des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

Pour le glycéraldéhyde, deux configurations absolues sont possibles (1C*).

On a deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre.

Ce sont deux formes stéréoisomères du glycéraldéhyde, cette stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation**.

Les deux molécules ont des activités optiques contraires, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées.

NB : Un mélange équimoléculaire des deux énantiomères d'une même molécule est appelé: mélange racémique (n'a pas d'activité optique).

* Chaque carbone asymétrique peut exister sous deux états structuraux distincts (deux configurations absolues),

* Le nombre A des structures moléculaires possibles avec x carbones asymétriques et n carbone suit une progression géométrique telle que : $A = 2^x$ ou (2^{n-2} stéréoisomères pour aldose et 2^{n-3} pour cétooses)

* Ces structures moléculaires sont appelées stéréoisomères.

C-1 -2-Filiation des oses et série de Fischer

Tout aldose dérive théoriquement d'un glycéraldéhyde par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique H-C-OH, selon le principe dit de la filiation des oses (Synthèse de Kiliani Fischer).

-L'ose appartient à la série D de Fischer si sur le carbone n-1 le OH est à droite sur la projection de Fischer.

-L'ose appartient à la série L si sur le carbone n-1 le OH est à gauche sur la projection de Fischer.

La série de Fischer est indiquée par un D- ou un L- placé devant le nom de l'ose.

La figure 1 présente les D-aldoses et les D-cétooses. On passe du D-glycéraldéhyde ou de la dihydroxyacétone aux tétooses puis aux pentoses et enfin aux hexoses en additionnant, à chaque étape,

juste en dessous de l'atome de carbone du groupe carbonyle, un atome de carbone tétraédrique (possède quatre substituants de natures différentes) porteur d'un groupe hydroxyle et d'un atome d'hydrogène. Ce carbone est donc un nouveau centre de chiralité, avec deux orientations relatives possibles des substituants, ce qui crée un nouveau couple de stéréoisomères. On passe généralement du nom d'un aldose à celui du cétose correspondant en ajoutant les deux lettres ul avant la désinence ose ; ainsi, à l'érythrose correspond l'érythrulose. Dans la figure 1, les noms des oses les plus habituellement rencontrés dans la nature sont encadrés. La plupart des oses présents chez les êtres vivants appartiennent à la série D mais quelques uns, tels que l'arabinose, et certains 6-désoxyhexoses constituants des glycoconjugués, tels que le fucose (6-désoxy-L-galactose) et le rhamnose (6-désoxy-L-mannose), appartiennent à la série L. Le glucose lui-même est très répandu. Les autres oses sont habituellement rencontrés comme constituants des oligosides et des polysides.

NB : *Les réactions de **de Kiliani Fischer** et de **WÖHL-ZEMPLEN** avec le cyanure et l'hydroxylamine permettent de passer d'un ose à respectivement l'ose supérieur et l'ose inférieur.

Elles ont permis d'établir la filiation des oses avec le glycéraldéhyde .

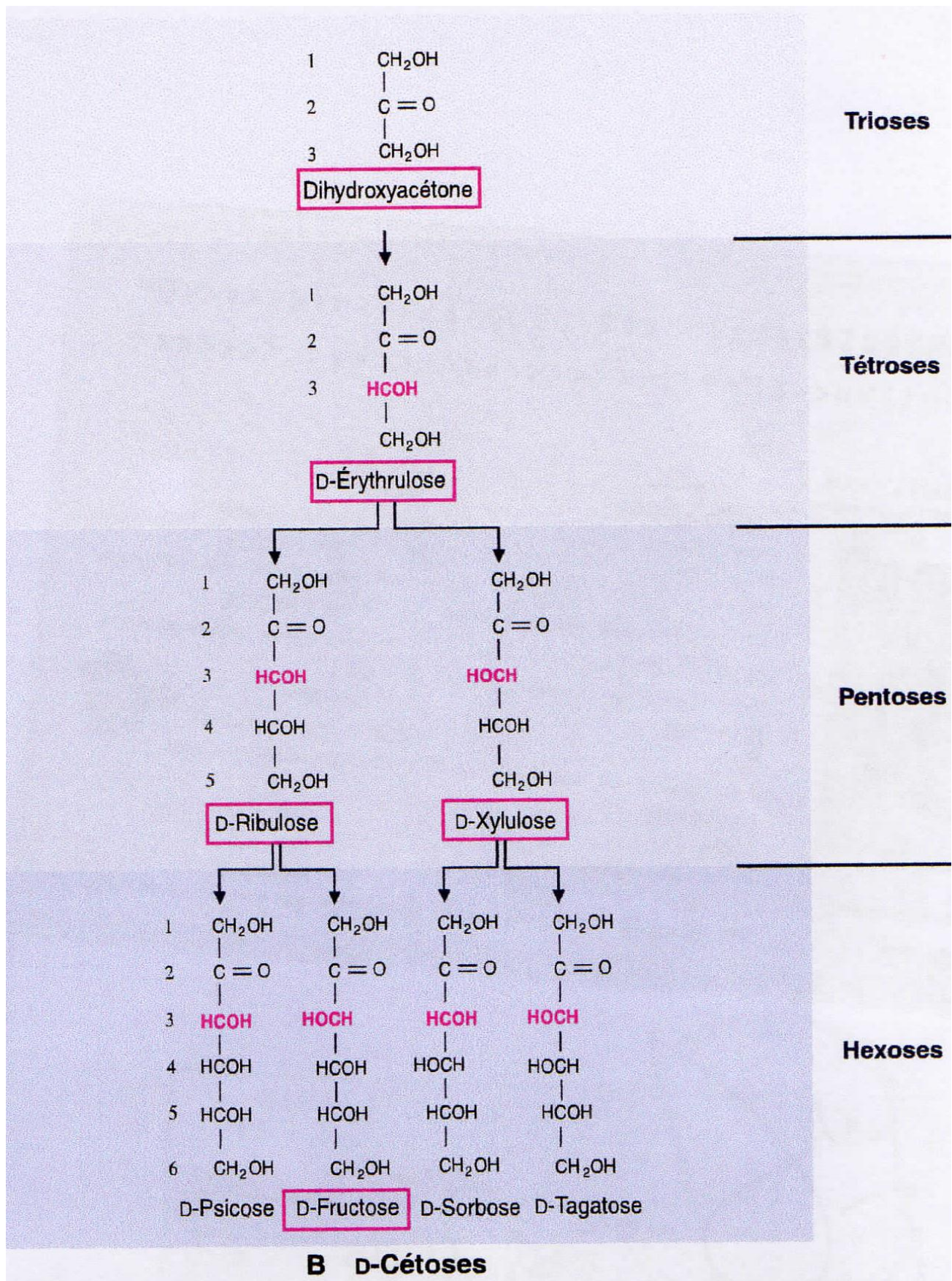
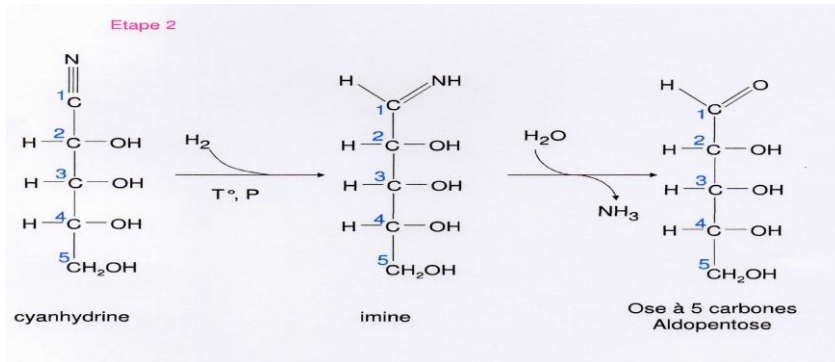
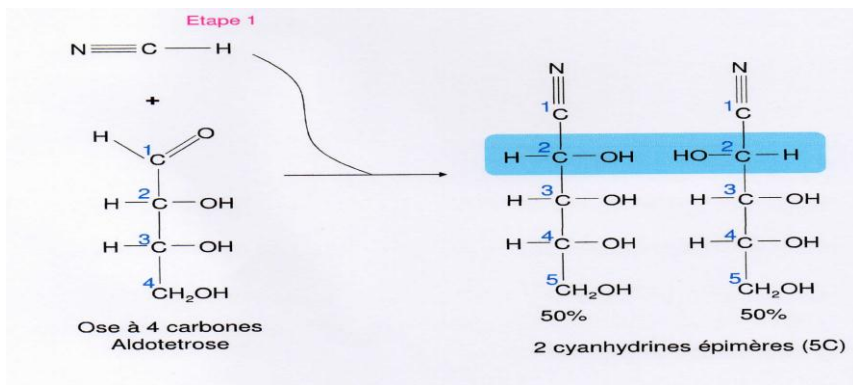
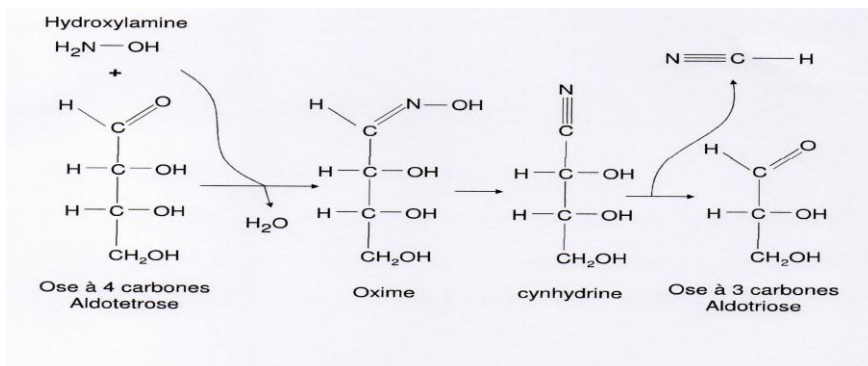


Figure1

-Synthèse cyanhydrique de Kiliani Fischer (Sucre à n C → Sucre à n+1C)



-Dégradation de WÖHL-ZEMPLEN (sucre à n C → Sucre à n-1C)



3.2. Cas d'isomérisie

a. Epimérie:

Deux épimères sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C* ou on appelle **épimères** des stéréoisomères qui ne diffèrent par la configuration que d'un seul carbone chiral.

Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.

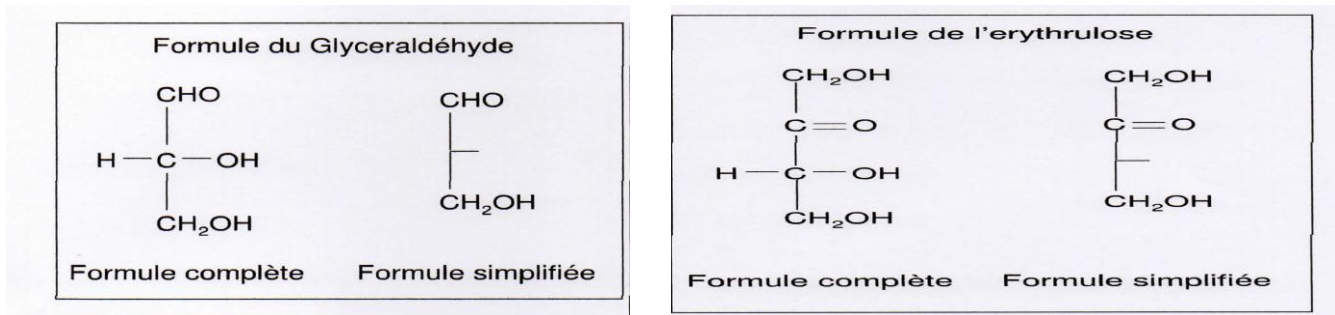
b. Enantiomérisie:

Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques sont images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés énantiomères.

c. **Diastéréoisomérisation**: La différence porte sur un nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C* donc on appelle **diastéréoisomères**, des stéréoisomères non énantiomériques, c'est-à-dire qui ont plusieurs carbones chiraux de configuration différentes.

Le D-glucose et le D-gucose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.

4. Formule complète et simplifiée

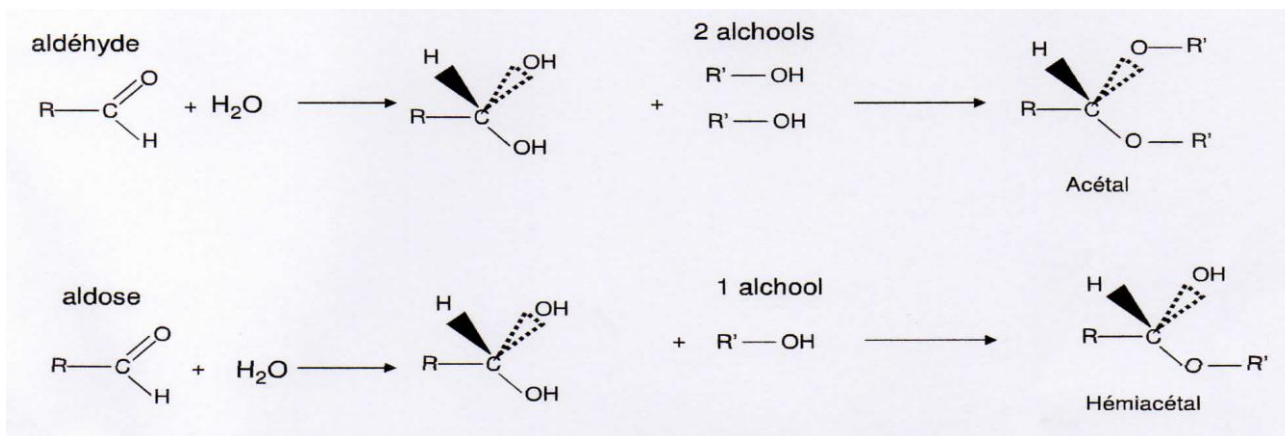


5. Structure cyclique des oses

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

En premier lieu les propriétés réductrices qui ne sont pas tout à fait celles des aldéhydes et des cétones :

- Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des Acétals alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un Hémiacétal .c'est un premier indice que la fonction aldéhydique des oses n'est pas aussi réductrice que les aldéhydes vrais.



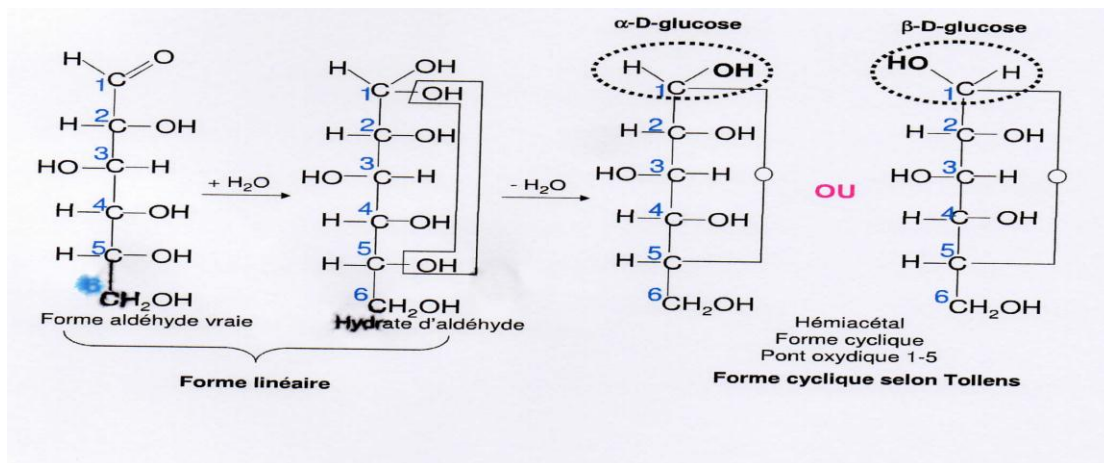
En second lieu, selon le mode de solubilisation par exemple du glucose on obtient 2 solutions appelées respectivement α et β -glucose :

- ces deux solutions dévient la lumière polarisée mais se distinguent par leur pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]^{20}_D$ mesuré sur des solutions fraîches , cependant, si on laisse vieillir ces solutions, leur pouvoir rotatoire évolue pour se stabiliser à une valeur identique de $+ 52.5^\circ$.

Ce phénomène de conversion a été appelé **mutarotation** par Lowry (1889).

***Selon Tollens:**

C'est une représentation cyclique plane. La fonction aldehydique sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxydique intramoléculaire avec un OH alcoolique (hémiacétalisation) (hémiacétal ou pseudo aldehyde) (C4 ou C5) avec perte d'une molécule d'eau, créant un nouveau C*. Ce nouveau cas de stéréoisomérie s'appelle anomérie. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérie α ou β)



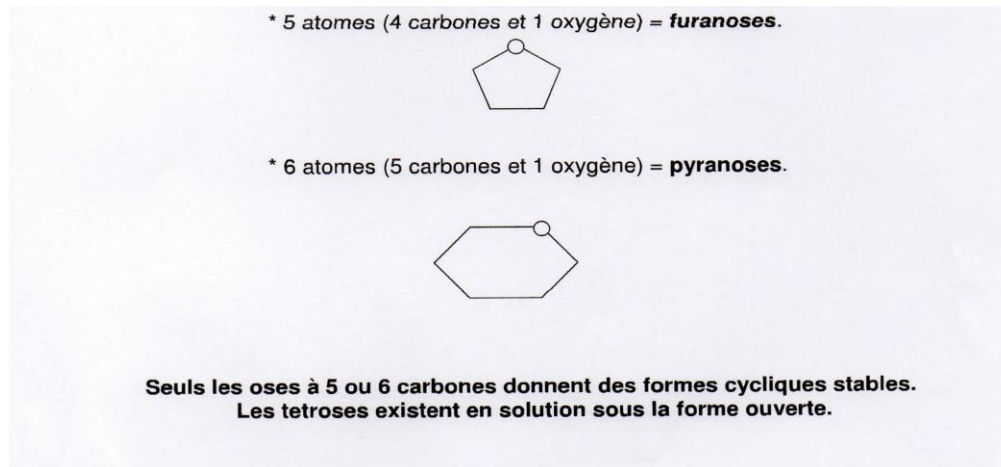
-Un pont oxydique 1-5 donne naissance au cycle hexagonal appelé noyau pyranose comportant cinq atomes de carbone et un atome d'oxygène .

-Un pont oxydique 1-4 donne naissance au cycle pentagonal appelé noyau furanose comportant quatre atomes de carbone et un atome d'oxygène .

*** Selon Haworth**

Haworth a découvert qu'en solution aqueuse, les oses à cinq atomes de carbone ou plus adoptent préférentiellement une structure cyclique qui résulte d'une hémiacétalisation interne entre le groupe carbonyle aldéhydique ou cétonique et l'un des groupes hydroxyle. L'hétérocycle formé est constitué de cinq ou de six atomes, dont un atome d'oxygène, et, bien qu'il ne contienne pas de doubles liaisons conjuguées, il

évoque le furane ou le pyrane, respectivement ; les oses sous forme cyclique sont alors dénommés furanose ou pyranose (Figure 2).

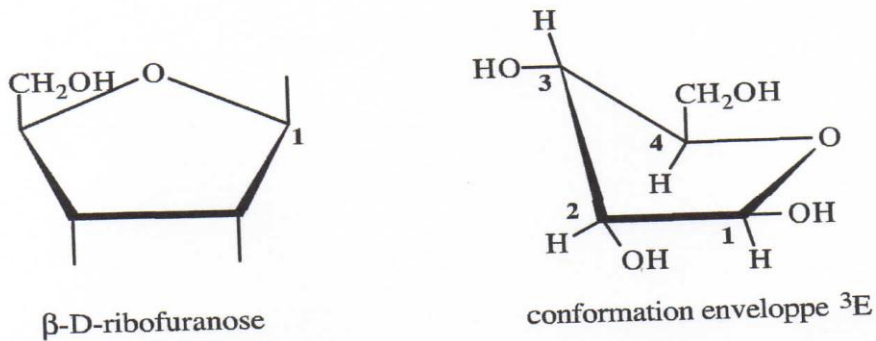
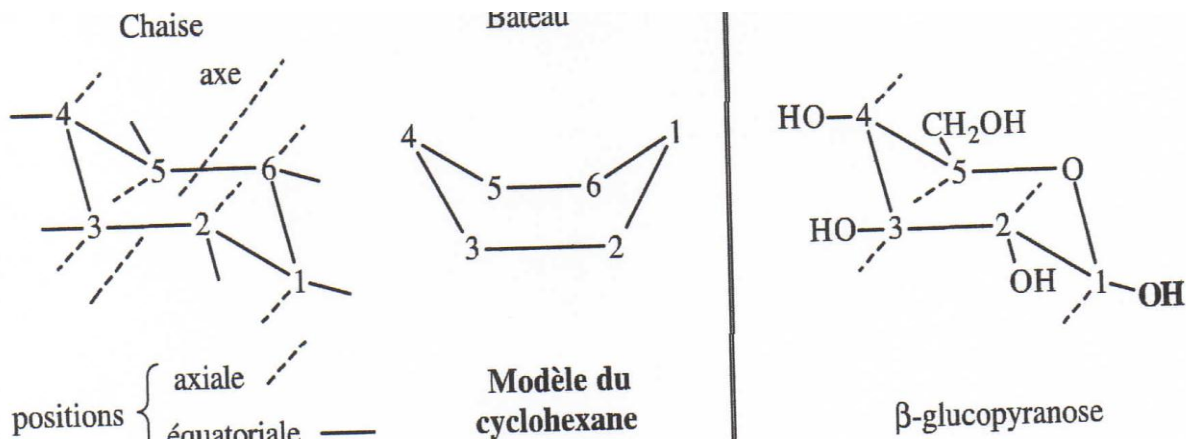


La structure cyclique des oses est représentée selon la projection de Haworth où le cycle (cycle perpendiculaire au plan de la feuille) est vu en perspective, les liaisons proches de l'observateur étant en gras, et où les H et les groupes -OH et -CH₂OH liés aux atomes de carbone du cycle sont représentés au-dessous ou au-dessus du plan d'ensemble de ce dernier. Il y a une correspondance directe entre l'orientation des groupes hydroxyle dans les projections de Fischer et de Haworth : ceux qui sont représentés à droite dans une projection de Fischer sont au-dessous du cycle dans une projection de Haworth. L'atome de carbone le plus oxydé d'un ose cyclisé, le seul qui soit lié à deux atomes d'oxygène avec lesquels il partage quatre électrons, est dit carbone anomérique ; il constitue un nouveau centre de chiralité et il apparaît alors deux nouveaux isomères, appelés anomères α et β selon que, dans la série D, le groupe hydroxyle se situe au-dessous ou au dessus du plan d'ensemble du cycle, respectivement. En solution aqueuse, les anomères α et β s'interconvertissent par un phénomène appelé mutarotation pour atteindre un équilibre qui dépend de chaque ose.

NB : Quelle que soit la série D ou L, si le groupement -OH anomérique et le groupement -CH₂OH distal sont de part et d'autre du cycle (en trans), la forme et dit α et β s'ils sont du même coté (en cis) .

***Conformation spatiale des structures cycliques**

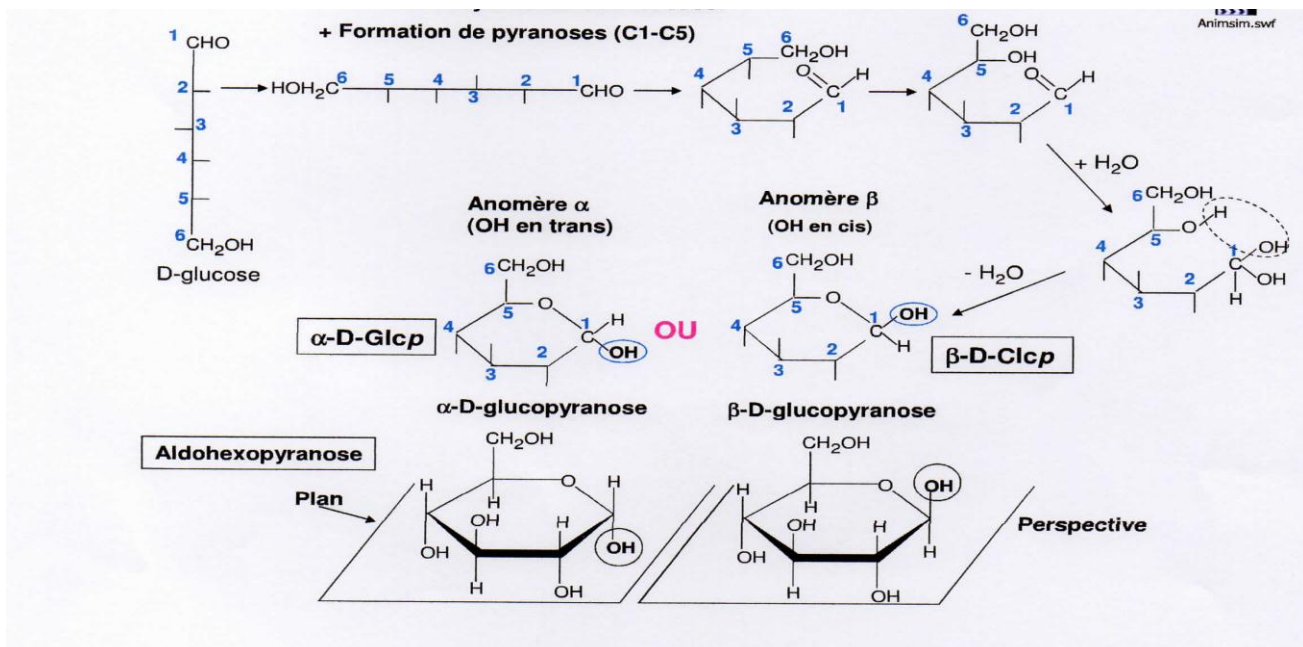
Le cycle furanose ne peut pas être rigoureusement plan : alors que quatre atomes sont contenus dans un plan, le cinquième est situé hors de ce dernier et la conformation est dite enveloppe (Figure). De même, le cycle pyranose adopte préférentiellement soit une conformation chaise ou bateau où les groupes hydroxyle et les atomes d'hydrogène qui lui sont liés s'orientent de façon axiale (les liaisons perpendiculaires au plan de la molécule) ou équatoriale par rapport au plan équatorial du cycle (celles qui sont dans le plan de la molécule) (Figure 2).

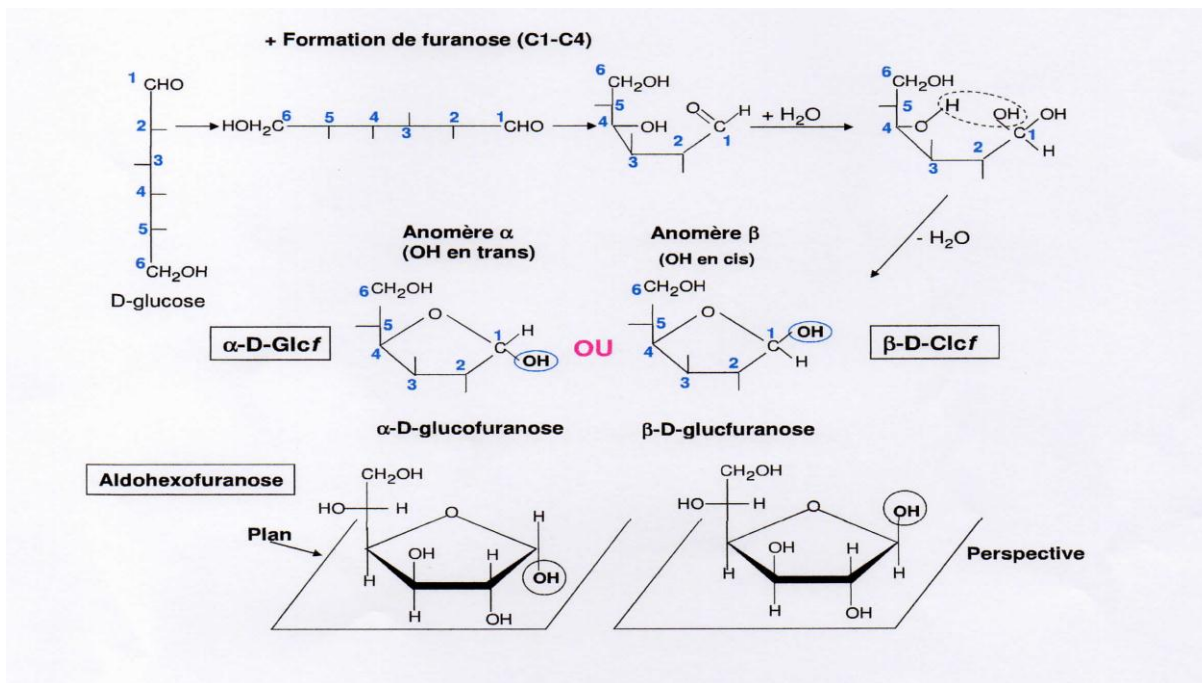


Le β -D-ribose se présente soit avec le C_2 (2E) ou le C_3 (3E) hors du plan.

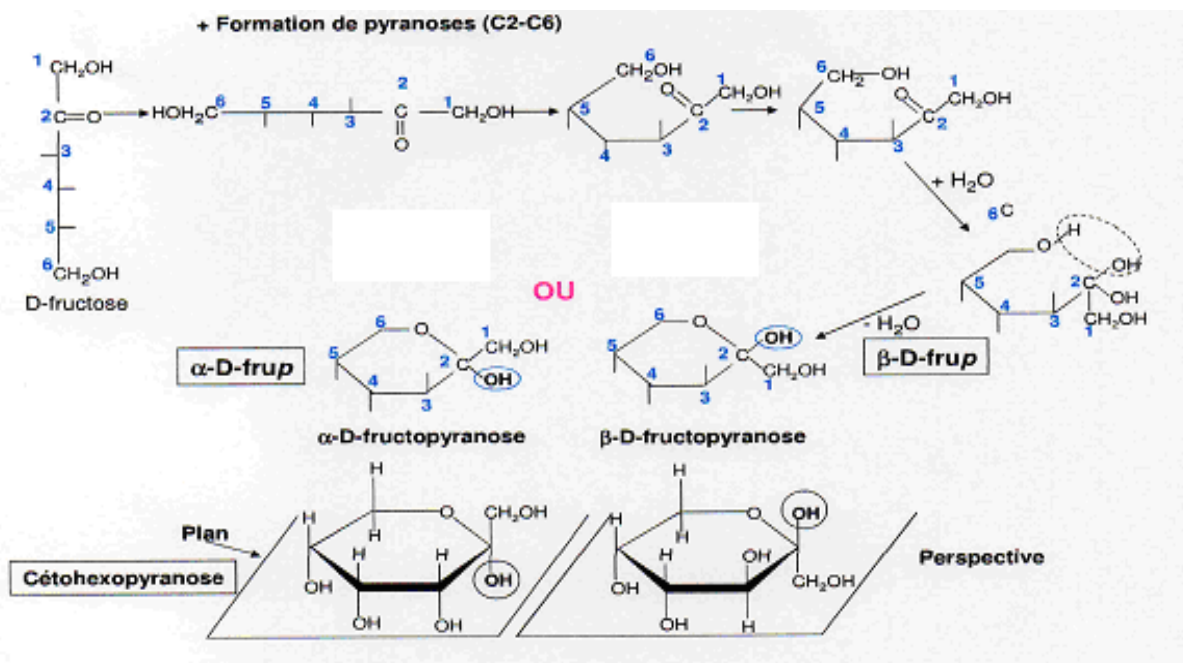
Figure 2

5.1. Cyclisation des aldoses:

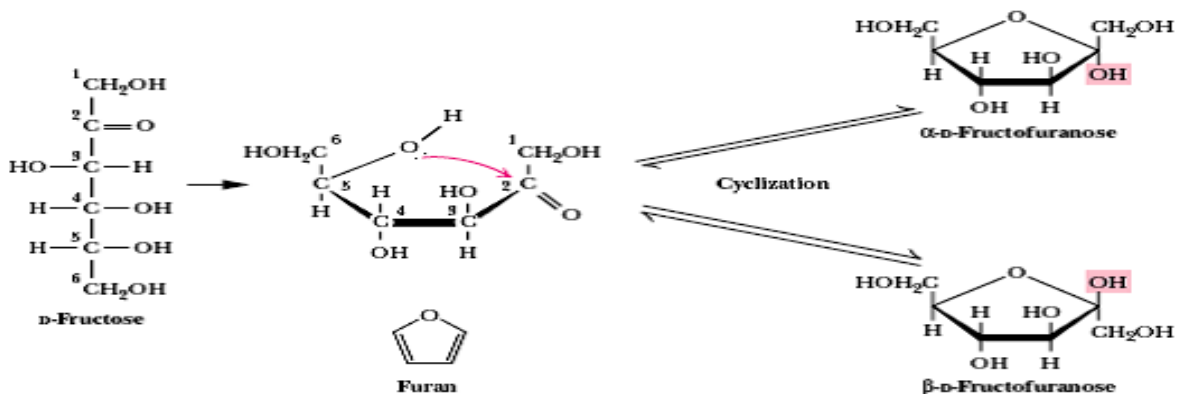




5.2.Cyclisation des cétooses:



*formation de furanoses (C2- C5)



NB : - L'anomère α d'un D ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé.

-L'anomère α a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'anomère β .

Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxidique est situé à droite, le CH₂OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH₂OH sera en dessous du plan. Cette règle est valable quelque soit le OH entrant dans le cycle.

- L'existence des isomères α et β multiplie donc en deux (02) le nombre des isomères possible des oses. Dans le cas des aldohexoses par exemple il y'avait:

8 aldohexoses de la série D et 8 aldohexoses de la série L, avec la possibilité d'anomérisation, on a en réalité 8 aldohexoses de la série α -D , 8 aldohexoses de la série β -D , 8 aldohexoses de la série α -L , 8 aldohexoses de la série β -L ;soit 32 possibilités d'aldohexoses.

IV- –Propriétés des oses :

1.Propriétés physiques :

1.1.Solubilité et cristallisation

- * Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH.
- * Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirops (cristallisation difficile).
- * La cristallisation est facilité par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.
- * Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther.

1.2.Pouvoir rotatoire

Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier.

1.3.caractéristiques spectrales

- * Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infra rouge.

2.Propriétés chimiques

2.1. Propriétés liées au groupement réducteur (carbonyle)

2.1.1. Oxydation

Les oses sont des réducteurs plus faibles que les aldéhydes ou les cétones vrais. Le résultat de l'oxydation dépend des conditions de cette oxydation.

a. Par **oxydation douce** des aldoses avec Br₂ ou I₂ en milieu alcalin, on obtient les **acides aldoniques** :

- le glucose donne l'acide gluconique
- le mannose donne l'acide mannonique

- le galactose donne l'acide galactonique

Les cétooses ne sont pas oxydés dans ces conditions.

b) Par oxydation plus poussée avec l'acide nitrique à chaud on obtient les acides aldariques qui sont des diacides possédant une fonction carboxylique sur le carbone 1 et le carbone 6:

- le glucose donne l'acide glucarique
- le galactose donne l'acide galactarique

Les cétooses sont dégradés dans ces conditions. La chaîne est rompue au niveau de la fonction cétone. On obtient un mélange d'acides carboxyliques.

2.1.2. Réduction

Les réactions de réduction se font par hydrogénation catalytique, soit par action d'un borohydrure alcalin tel que LiBH_4 ou NaBH_4 .

- on obtient le **polyalcool** correspondant à l'aldose de départ.
- en ce qui concerne les cétooses, on obtient 2 polyalcools **épimères**.

Il faut mentionner d'autres réactions de réduction utilisées pour le dosage des sucres et leur caractérisation.

Notamment : les sels cuivriques (la liqueur de Fehling) ; le nitrate d'argent ; les sels de tétrazolium

2.1.3. Réaction d'addition et de substitution :

–**Réaction avec les alcools et les phénols (addition) : formation d'oside**

–**Action de l'acide cyanhydrique (addition) : (cf synthèse de Kiliani Fischer)**

–**Action des amines (substitution)**

Les aldoses et les cétooses se condensent avec les amines primaires pour donner des imines cycliques.

–**Action des thiols (substitution)**

Les aldoses donnent des S-Hétérosides

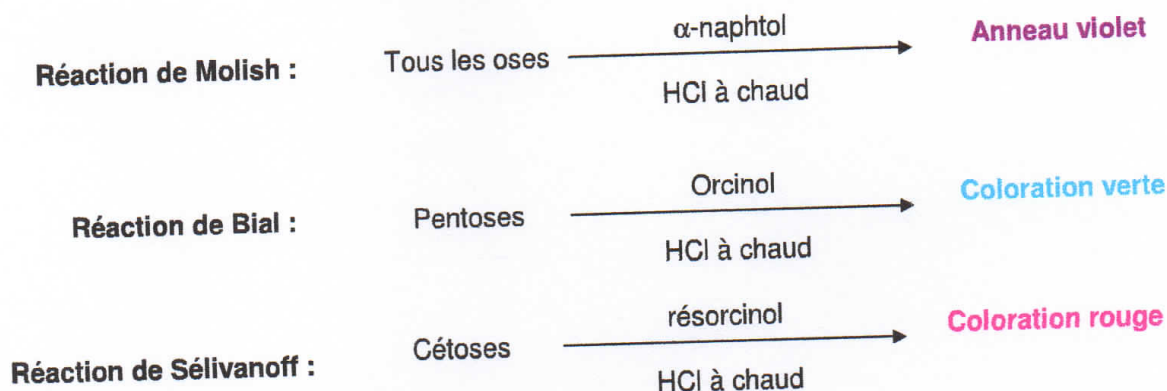
Les cétooses ne se combinent pas

2.2. Propriétés dues à la fonction alcool :

2.2.1. déshydratation en milieu acide :

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural

Les Furfurals et dérivés se condensent avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.



2.2.2. Formation d'esters :

Des esters d'oses existent à l'état naturel. Des oses mono-et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.

2.2. 3. Formation d'éthers (action d'alcools) :

Les plus utilisés sont les éthers méthyliques pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînement des holosides.

Les hydroxyles donnent avec les alcools des éthers-oxydes.

2.2.4. Oxydation de la fonction alcool primaire :

Après protection de la fonction carbonyle pendant l'oxydation, on obtient les acides uroniques (Ac. alduronique) oxydés uniquement sur la fonction alcool primaire :

le **glucose** donne l'**acide glucuronique** ; le **galactose** donne l'**acide galacturonique**

2.2.5. Oxydation par l'acide périodique HIO₄ :

A température ordinaire, l'acide périodique de formule HIO₄ possède la propriété de couper les chaînes carbonées, en provoquant la rupture de la liaison covalente entre deux atomes de carbone adjacents porteurs d'hydroxyles libres, ou porteurs d'un groupement hydroxyle et d'un hydroxyle hémiacétalique libres et contigus, il apparaît alors deux groupements carbonyliques avec perte d'une molécule d'eau.

Lorsqu'il existe plusieurs fonctions alcooliques voisines.

-la fonction « alcool primaire » donnera naissance après un tel traitement à l'aldéhyde formique (méthanal).



-les fonctions « alcools secondaires » donneront naissance à l'acide formique.



La position du pont oxydique (furanique ou puranique) et osidique (les carbones engagés dans la liaison osidique) peut être précisée par l'étude des produits formés (Aldéhyde Formique, Acide Formique) et la détermination du nombre de molécule d'acide périodique consommée.

2.3. Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins:

2.3.1. Action de la phénylhydrazine : Formation d'osazones

* A froid : Obtention de phénylhydrazone

* A chaud : Obtention d'osazone

Ces osazones insolubles dans l'eau sont des produits cristallisés dont les caractéristiques peuvent permettre d'identifier les oses.

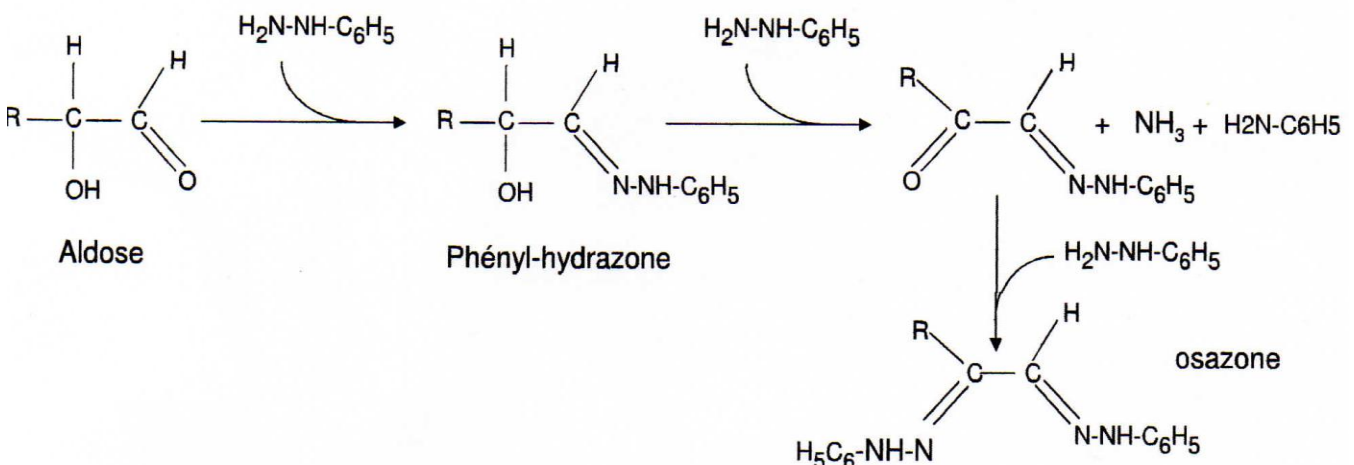
NB : Ce sont les carbones 1 et 2 qui participent toujours à la formation des osazones . Ainsi donneront la même osazone :

-Aldoses epimères : cas de glucose et mannose

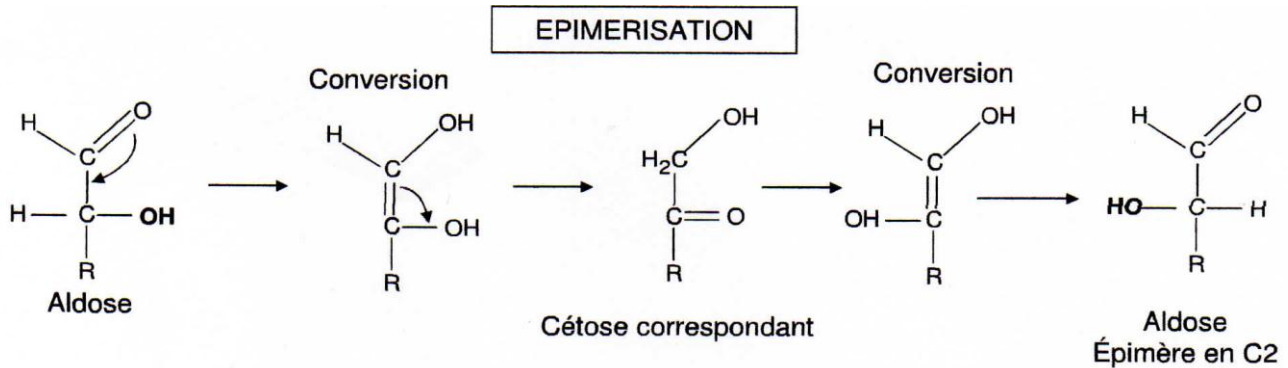
-Un aldose et un cétose isomères qui ont la même configuration au niveau des atomes de carbones porteurs des fonctions alcools secondaires ; c'est le cas du glucose et fructose.

* A froid : Obtention de phénylhydrazone

* A chaud : Obtention d'osazone



2.3.2. Isomérisation alcaline



En milieu faiblement alcalin, il se produit une réaction d'isomérisation en C1 et C2, (une isomérisation Aldose/Cétose), ainsi qu'une épimérisation qui passe par une forme intermédiaire éne-diol instable. C'est la tautomérisation (l'aldose est en équilibre avec le cétose correspondant). Le phénomène est une inter-conversion d'aldose à cétose. La tautomérisation ou transformation peut se dérouler en milieu acide.

3. Dérivés des oses ;

3.1. Osés phosphatés : Il y a formation d'esters phosphoriques sous l'action de kinases qui transfèrent le groupe phosphate terminal de l'ATP. La phosphorylation permet de former des molécules plus énergétiques.

3.2. Les Osés aminés ou les osamines

Dans les osamines la fonction alcool (-OH) en C2 est remplacée par -NH₂. On peut également lui rajouter un groupement acétyl, la présence de la fonction amine acétylée rend la paroi plus résistante à l'hydrolyse. Ce sont des dérivés d'osés très importants. Les plus importantes sont des hexosamines (Glucosamine, Galactosamine).

3.3. Les Osés complexes

On distingue l'acide neuraminique et l'acide muramique.

3.3.1. Les acides sialiques

Les acides sialiques dérivent tous de l'acide neuraminique dont le plus courant est l'acide N-acétyl neuraminique (NANA) qui est un cétose à 9 carbone.

Le NANA est un constituant des glycoprotéines et glycolipides de la paroi des cellules eucaryotes (il joue un rôle fondamental dans la fixation et la pénétration des virus dans les cellules).

3.3.2. Les acides muramiques

L'acide muramique N-acétylé (NAM) est un composant de la muréine, haut polymère de nature glycopeptidique qui forme le support fondamental des parois bactériennes. Il est responsable de la solidité et de la rigidité de ces parois.

L'acide muramique = formé de la N-acétyl-glucosamine (NAG) lié par son C3, à la fonction alcool de l'acide lactique. Il est composé de 11 atomes de carbone.

3.3.3.Acide L-Ascorbique

La vitamine C est indispensable car elle n'est pas synthétisée par l'organisme chez l'homme. Sa carence conduit au scorbut, entraîne des anomalies de la synthèse du collagène, la fragilité des parois vasculaires. Il joue un rôle important dans les réactions d'oxydoréductions cellulaires et protège les membranes. Seule la forme L est active. La biosynthèse se fait également à partir d'un aldohexose , le L-gulose .

3.3.4. Les désoxyoses ou désoses

Ils sont créés par substitution d'hydrogène en remplacement du groupement hydroxyle. On peut noter l'exemple pour les pentoses désoxy : Désoxyribose. Pour les hexosesdésosy: Le Fucose est le 6-désosy-L-galactose.

3.3.5. Les acides aldoniques

Ils sont formés par une oxydation dite "douce" (exemples d'oxydants doux: le réactif de Tollens ou la liqueur de Fehling) des aldoses. Ils sont caractérisés par l'oxydation de la fonction aldéhyde en fonction carboxyle. Exemple: Acide Gluconique.

3.3.6.Les acides uroniques

(Voir oxydation plus poussée) Le représentant principal est : Acide D-glucuronique. Il entre dans la composition, notamment, de l'héparine. Il est le précurseur de la voie de synthèse de la vitamine C.

3.3.7.Le glycérol et le ribitol

Le glycérol joue un rôle important dans les voies métaboliques, il est, avec le ribitol un constituant des acides teichoïques et poteichoïques de la paroi des bactéries Gram +.

V-Les osides

1. Définition

Les osides ou glycosides sont des substances dans lesquelles l'hydroxyle du groupement hémiacétalique du carbone anomérique d'un ose a été condensé avec un groupement hydroxylique (alcoolique ou phénolique).

La liaison qui joint l'ose à l'alcool ou au phénol est appelée O-osidique ou glycosidique. Les osides donnent par hydrolyse au moins deux oses.

On en distingue 2 grands groupes :

- Holosides : Formés uniquement de molécules d'oses ou dérivés, elles peuvent être constituées d'un seul type d'oses (homopolyosides) ou différents types (hétéropolyosides) .

- Hétérosides : oses associés avec d'autres molécules non glucidiques.

Ces osides sont :

De petite taille, on parle alors des oligosides (de deux à une dizaine d'oses).

De grande taille, on parle des polyosides (jusqu'à 3000 oses).

2. Mode de liaison des oses

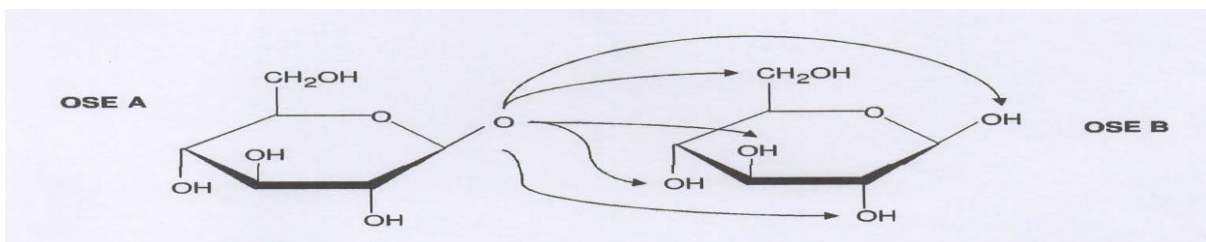
Les oses sont unis entre eux par une liaison osidique appelée O-osidique (ou glycosidique) dans laquelle l'hydroxyle du groupement hémiacétalique du carbone anomérique d'un ose (C1 pour les aldoses, le C2 pour les cétooses) a été condensé avec un groupement hydroxylique (-OH) d'un autre ose (La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses). Si le groupement hydroxyle hémiacétal initial est en configuration α : la liaison osidique est α .

Si le groupement hydroxyle hémiacétal initial est en configuration β : la liaison osidique est β .

La liaison osidique peut être établie aussi entre l'hydroxyle du groupement hémiacétalique et le groupement (-NH₂, -SH) d'une autre molécule.

La liaison osidique va bloquer l'anomérisation de l'ose engageant sa fonction hémiacétalique.

3. Diversité d'enchaînements



Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide :

A peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B

A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :

α - α , α - β , β - β , et β - α .

4. Nomenclature et convention

Génériquement le nom s'écrit:

x...osyl((anomère) 1-> n) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

x...osyl((anomère) 1-> 1(anomère)) y...oside

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétoose, remplacer 1 par 2.

Pour le lactose, le nom systématique complet est :

β -D-Galactopyranosyl-(1->4)-D-glucopyranose

Le nom abrégé est : β -D-Galp-(1->4)-D-Glcp

Pour le saccharose, le nom systématique complet est :

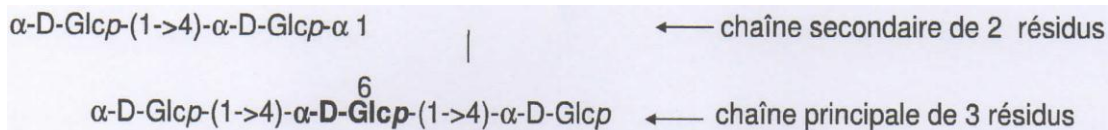
α -D-glucopyranosyl-(1->2)- β -D-Fructofuranoside

Le nom abrégé est : α -D-Glcp-(1->2)- β -D-Fruf

Cas d'oligosaccharides ramifiés :

Lorsqu'un même résidu d'une chaîne oligo-ou polysaccharidique est lié à plusieurs autres résidus il y'a création d'une ramification.

L'écriture la plus simple consiste à mettre les différentes chaînes sur des lignes différentes, la chaîne la plus longue est la chaîne principale.



L'autre écriture de ce même oligoside peut décrire toute la structure en une seule ligne.

La chaîne secondaire est écrite entre crochets [], immédiatement à gauche du résidu porteur de la ramification.



NB :

La nomenclature des osides se fait de gauche à droite ou de haut en bas.

La participation de l'hydroxyle hémiacétalique de l'ose est obligatoire pour avoir une liaison osidique.

Un diholoside est formé par la condensation de deux oses, selon le mode de liaison des 2 oses le diholoside est non réducteur ou réducteur

- Diholoside non réducteur : liaison osido-oside : Il y a condensation des deux fonctions hém-acétaliques des deux oses par une liaison osido-oside.

-Diholoside réducteur : liaison osido-ose : Il y a condensation d'une fonction hém-acétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-ose. Il reste donc dans le diholoside un -OH hém-acétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.

L'association des oses donne selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra ... holosides etc.

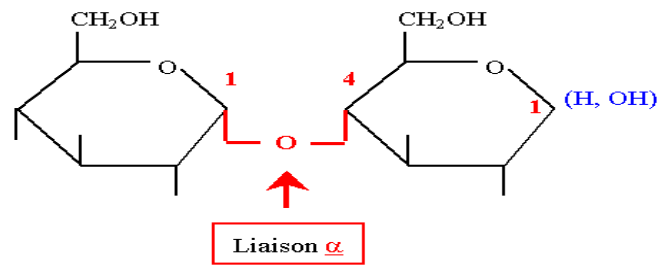
5. Les principaux diholosides

5.1. Les diholosides réducteurs

5.1.1. Le Maltose

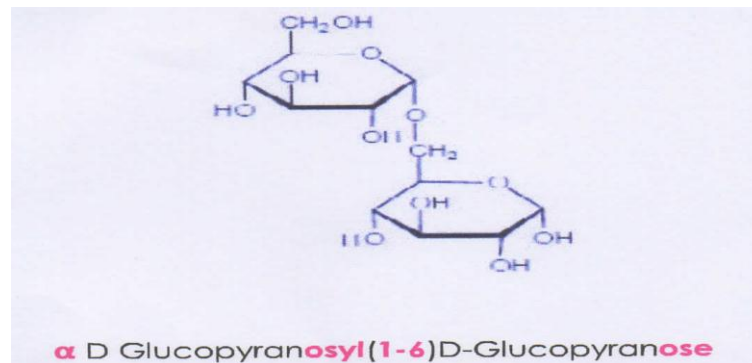
C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases. Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-4. C'est un oside réducteur. Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la maltase.

Maltose = α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



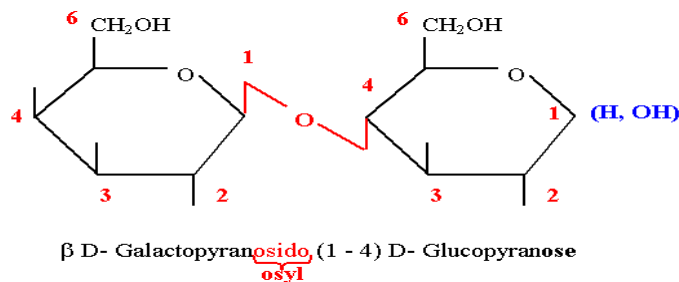
5.1.2.L'Iso-Maltose

Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-6. C'est un oside réducteur.



5.1.3.Le Lactose

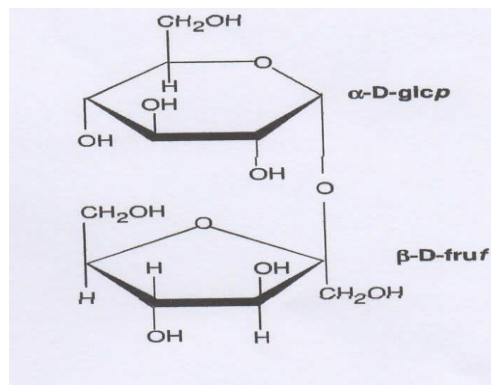
Il est présent dans le lait de tous les mammifères. C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Galactose et d'une molécule de Glucose (Glc) unies par une liaison β 1-4 osidique.



5.2.Le diholoside non réducteur

5.2.1. Le Saccharose (sucrose)

C'est un diholoside non réducteur, très répandu dans les végétaux. C'est le sucre de table et le moins cher. Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre. Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une α glucosidase ou une β -fructosidase.



α -D-glucopyranosyl-(1->2)- β -D-Fructofuranoside

6. Polysaccharides

6.1. les homopolysaccharides : polymères d'un même ose

Les **glucanes** sont des polymères de D-glucose.

Les **galactanes** sont des polymères de D-galactose et les **xylanes** des polymères de D-xylose.

Les **chitosanes** sont des polymères de D-glucosamine.

Les homopolysaccharides peuvent être **linéaires** (amylose, cellulose, chitine) ou **ramifiés** (amylopectine, glycogène).

6.2. Polysaccharides de réserve :

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène) et d'un fructosane (inuline).

6.2.1. Amidon :

L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide. Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon.

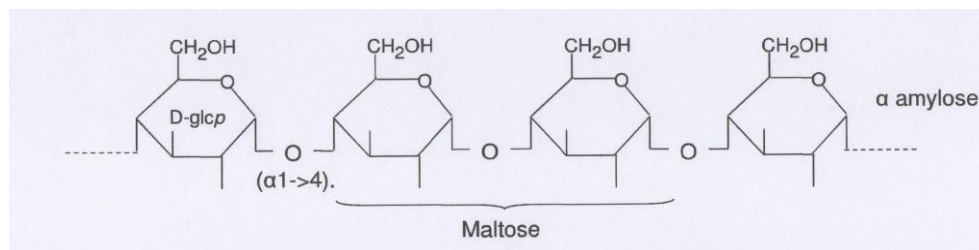
Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

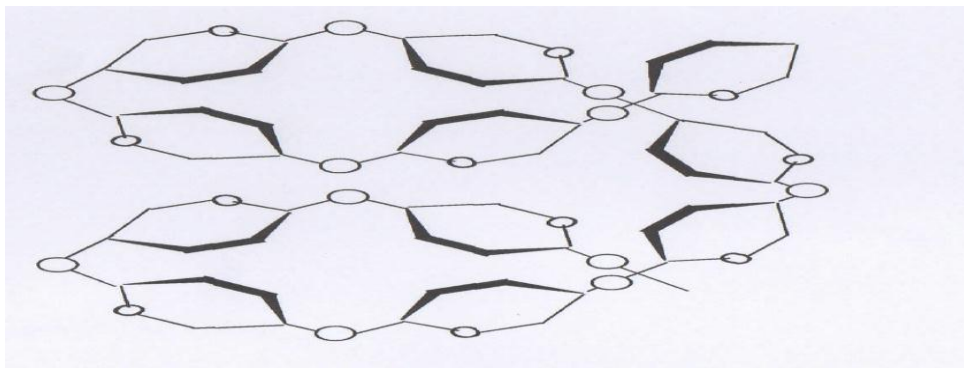
- l'**amylose** qui représente 20% de l'amidon.
- l'**amylopectine** qui représente 80% de l'amidon.

L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

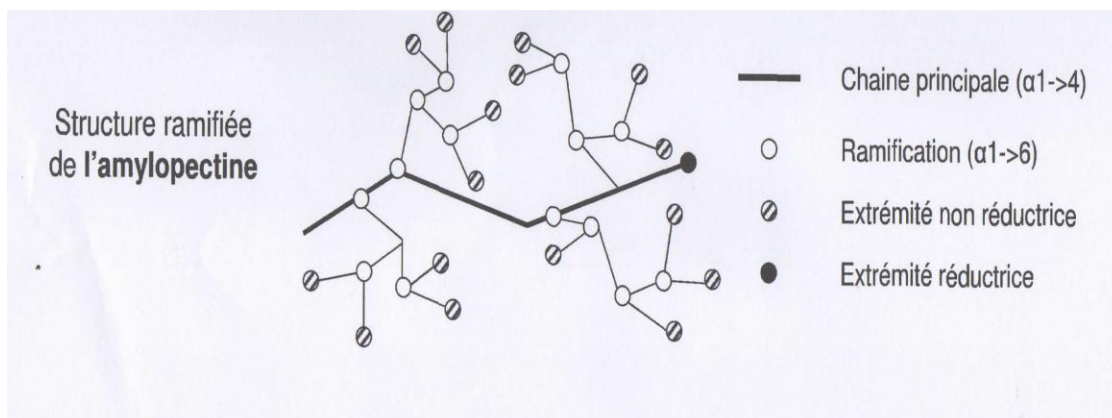
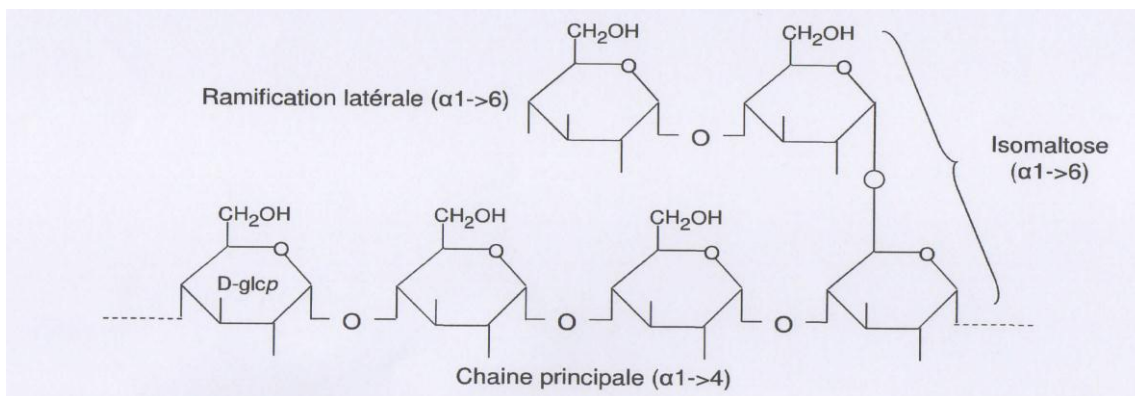
a. L'amylose

L'amylose est un enchaînement linéaire répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$). L'amylose a une structure hélicoïdale par rotation autour de la liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$), chaque hélice a 6 glucoses par tour.





b.L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée. Sur la chaîne principale ($\alpha 1 \rightarrow 4$) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) où le carbone anomérique appartient à la ramification.



6.2.2. Glycogène :

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine
- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule
- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte

Cette structure est donc plus compacte et plus "buissonnante" que celle de l'amylopectine.

6.2.3. L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de **-D-fructofuranose** de 30 à 100 unités liés par des liaisons (β 2->1) que l'on trouve chez certains végétaux.

6.2.4. Les dextrans

Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères **d' α -D-glucose** liés par des liaisons (α 1->6), avec d'occasionnels branchements sur les **C3** ou **C4**.

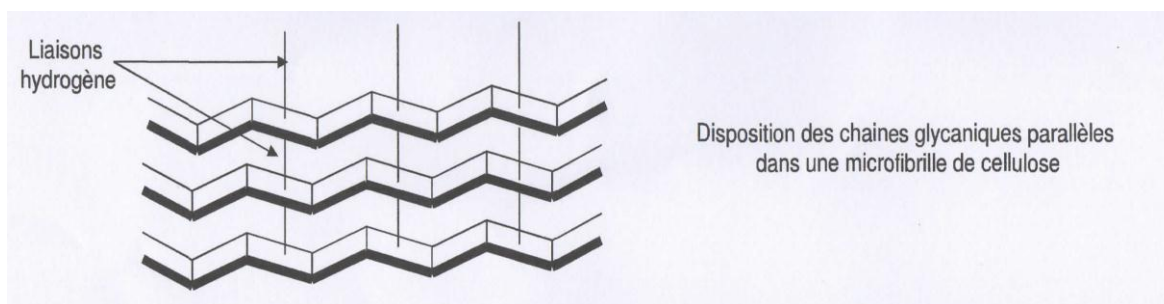
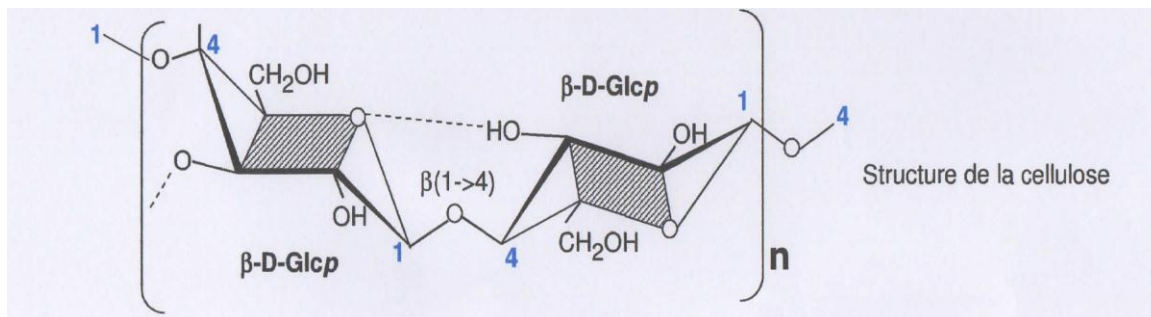
6.3. Polysaccharides de structure

6.3.1. Cellulose :

C'est les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale. Il constitue également un revêtement extracellulaire chez quelques animaux invertébrés.

Dans la paroi végétale, la cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**.

Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type β (1->4) . En comparaison avec l'amylose ces liaisons résultent en une conformation rigide beaucoup plus étirée.



6.3.2. chitine :

Elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine. Ce polymère GlcNac(β 1->4) a la même structure que la cellulose.

On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (insectes par exemple).

6.4. les hétéropolysaccharides : polymères de 2 ou plusieurs types d'oses

Les hétéropolysaccharides sont généralement formés de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif.

Exemple : l'**agar-agar** ou **gélose** des algues rouges est un polysaccharide de D et L-galactose irrégulièrement sulfaté.

7. Hétérosides

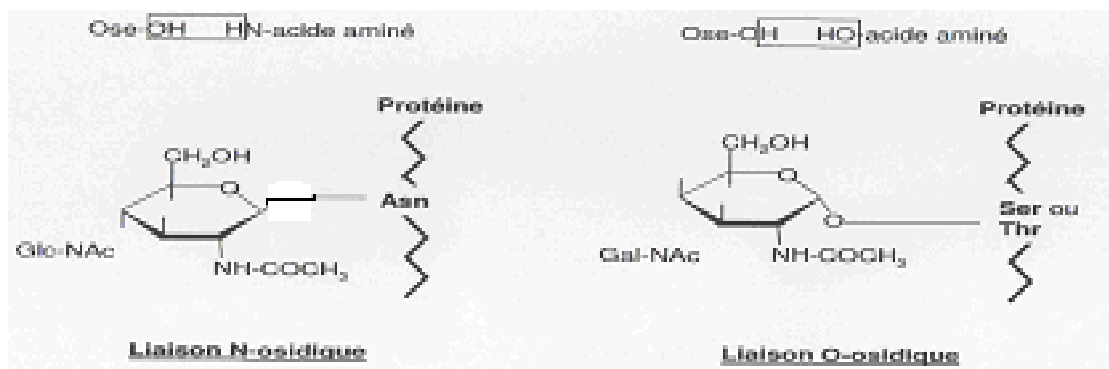
On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- Les **Glycolipides** : polysaccharides liés à des lipides
- les **protéoglycannes** (PG) : polysaccharides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine
- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)
- les **peptidoglycannes** : polysaccharides reliés par de nombreux petits peptides
- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose.

*Les glycoprotéines

Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation :

- la liaison **N-osidique** qui s'établit en général entre le dérivé N-acétylglucosamine et la fonction amide de l'**asparagine (acide aminé)**
- la liaison **O-osidique** est plus diverse. Elle s'établit par le dérivé N-acétylgalactosamine et la fonction alcool de la **sérine** ou de la **thréonine**.



Les N-glycoprotéines

Les résidus d'asparagine ne sont pas tous glycosylés. Seuls ceux inclus dans la séquence consensus Asn-XSer/Thr, où X représente un quelconque aminoacide.

La glutamine également participe dans la liaison N-glycosidique

Ex : les récepteurs membranaires, les molécules d'adhérence, les immunoglobulines...

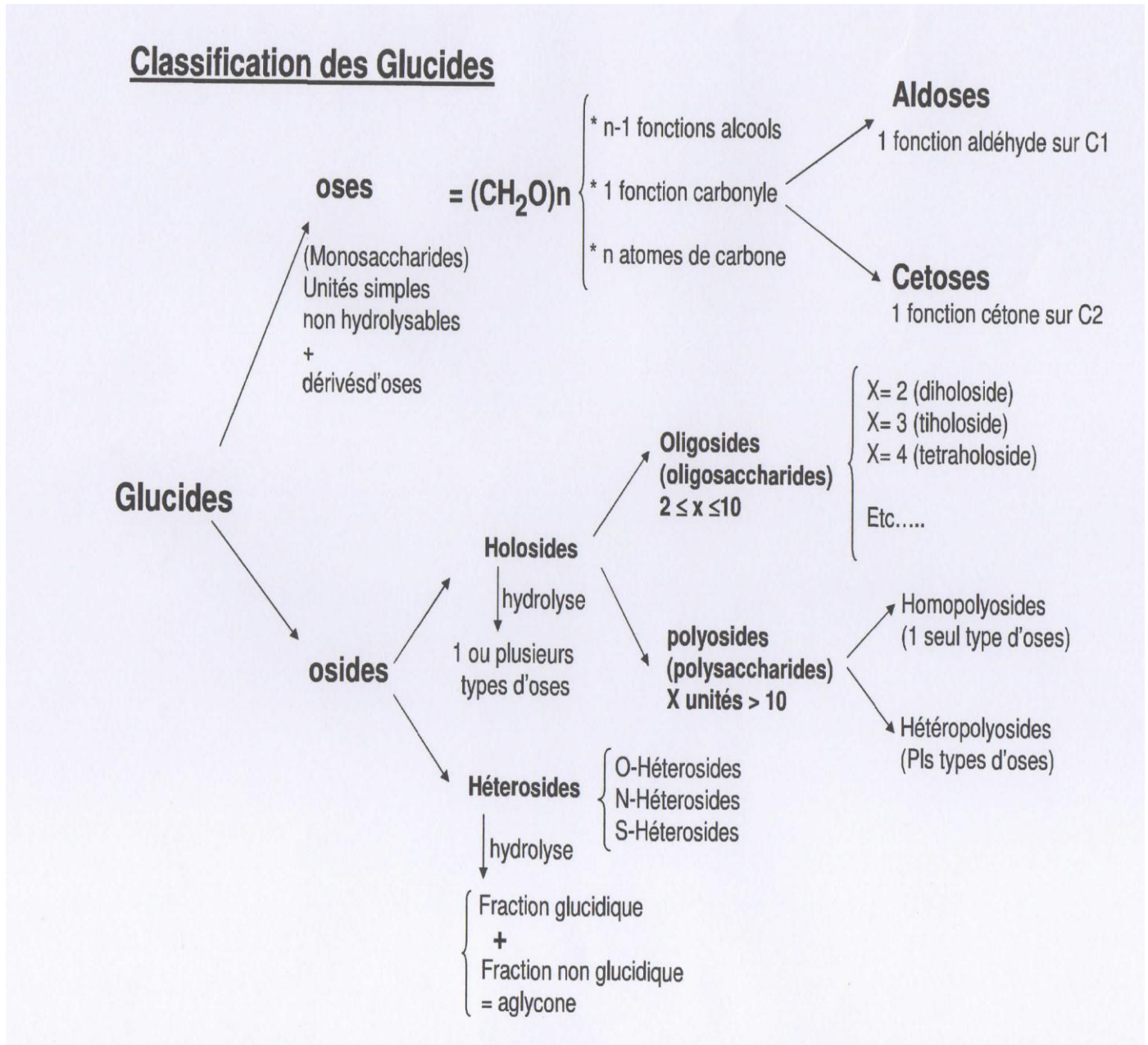
Les O-glycoprotéines

La sérine ou la thréonine sont glycosylés dans cette liaison mais contrairement au cas des N-glycoprotéines, on ne connaît pas de séquence consensus.

On les trouve dans :

- les globulines plasmatiques
- les glycoprotéines des groupes sanguins ABO

NB : Dans le cas de collagène un galactose est accroché à l'hydroxylysine.



F_n