

Université Mohammed Seddik Benyahia -Jijel-

Département EF-SNV

2^{ème} Année Sciences Biologiques

Année universitaire : 2024-2025

Préparée par : Dr. AMIRAWIDAD

Structure et propriétés physico-chimiques des glucides

I-Définition

Les glucides (ou sucres) appelés aussi **hydrates de carbone** ou **carbohydrates** sont les biomolécules les plus abondantes sur la terre. Leur formule brute est de la forme C_n(H₂O)_n. Ce sont des molécules organiques (composées de C, H et O) caractérisées par la présence de chainons carbonés porteurs de groupements hydroxyles (alcool primaire, alcool secondaire), de fonctions aldéhydiques ou cétoniques (fonction carbonylique) et parfois d'une fonction acide ou amine.

Les glucides se forment principalement grâce à la photosynthèse des végétaux chlorophylliens. Chez les animaux, la majeure partie est apportée par l'alimentation d'origine végétale.

II- Importance biologique

Les glucides sont des composés naturels largement répandus chez tous les êtres vivants, leurs rôles sont multiples.

1. Rôle énergétique

- Les glucides peuvent être oxydés pour produire de l'énergie dans les processus métaboliques. (40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides).
- Chez les animaux et les plantes, des polymères glucidiques (glycogène, amidon) servent de réservoir énergétique.

2. Rôle structural

- sous forme de fibres ou de gels, les glucides soutiennent et protègent les structures biologiques exp: la cellulose des végétaux, les glycosaminoglycanes du cartilage et des tendons et la chitine chez les invertébrées.

- les glucides entrent dans la constitution d'un grand nombre de molécules fondamentales : comme les acides nucléiques (ADN et ARN), coenzymes, vitamines, ...

III- Classification des glucides

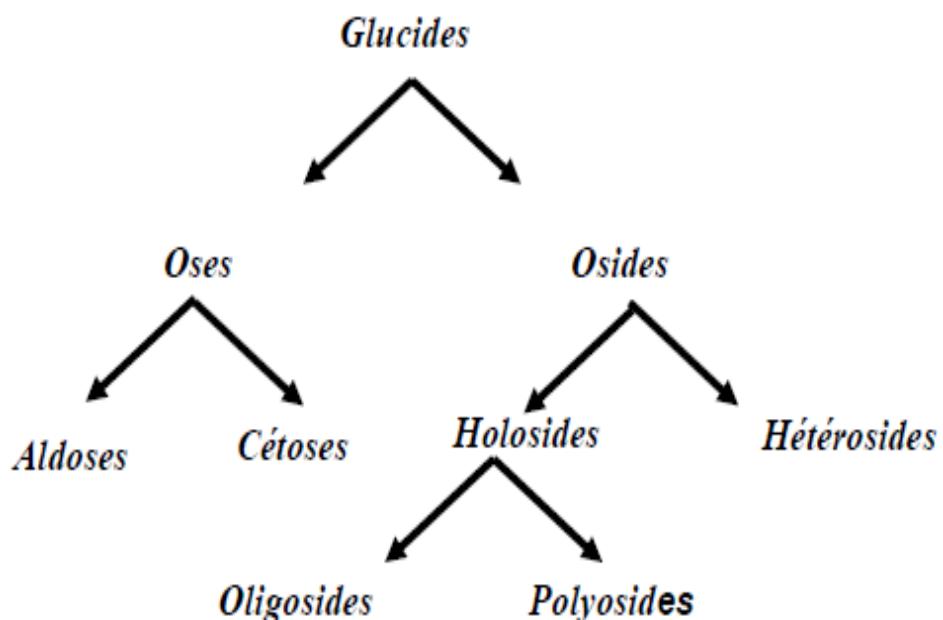
On classe les glucides en fonction de leur capacité à subir ou non une hydrolyse. On distingue alors 2 classes de glucides : les **oses** et **leurs dérivés** et les **osides**.

1- Les oses : appelés aussi sucres simples ou monosaccharides ont comme formule brute $C_nH_{2n}O_n$. Ils sont non hydrolysables et portent la plupart du temps, de 3 à 6 atomes de carbone (quelquefois 7, voire 8 carbones).

Ils sont divisés en deux catégories, les **aldoses** (avec une fonction **aldéhyde**) et les **cétoses** (avec une fonction **cétone**)

2- Les osides : ce sont des polymères hydrolysables résultant de l'association de plusieurs molécules d'oses, avec éventuellement des substances non-glucidiques et ils sont répartis en : **holosides** et **hétérosides**

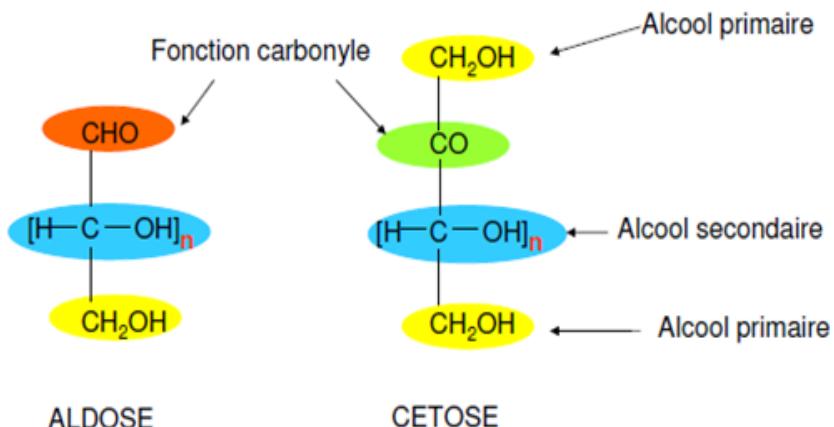
- ❖ **Les holosides** résultent de la combinaison de plusieurs molécules d'oses par des liaisons glycosidiques. Ils comprennent: **les oligosides** (oligosaccharides): 2-10 molécules d'oses et **les polyosides** (polysaccharides): plus de 10 molécules d'oses, linéaires (ex. la cellulose) ou ramifiés (ex. le glycogène).
- ❖ **Hétérosides** : résultent de la combinaison d'une ou de plusieurs molécules d'oses avec une fraction non glucidique (aglycones de nature lipidique ou protéique).



III-1 Oses simples

Les oses sont des polyols (ou polyalcools) qui portent au moins 2 fonctions alcools, dont l'une au moins est une fonction alcool primaire, et une fonction réductrice carbonylée, soit :

- ❖ **aldéhyde (-CHO)**: dans ce cas l'ose est un **aldose**.
- ❖ **ou cétone (>C=O)**: dans ce cas l'ose est un **cétose**.



- ✓ La classification des oses repose à la fois sur deux critères :
- le nombre d'atomes de carbone de l'ose.
- la nature de la fonction carbonylique (aldoses ou cétooses). La combinaison de ces deux critères permet de caractériser un ose:

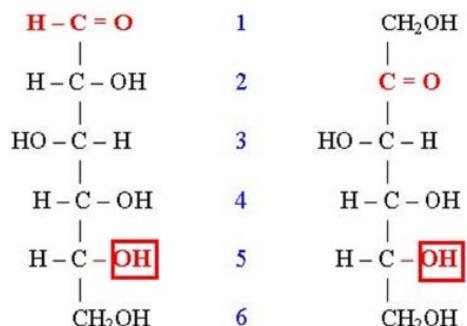
	Triose (C 3)	Tétrose (C 4)	Pentose (C 5)	Hexose (C 6)	Heptose (C 7)
Aldose	Aldotriose	Aldotétrose	Aldopentose	Aldohexose	Aldoheptose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrose	Cétopentose	Cétohexose	Cétoheptose

III-1-1 Structure linéaire des oses (représentation de Fischer)

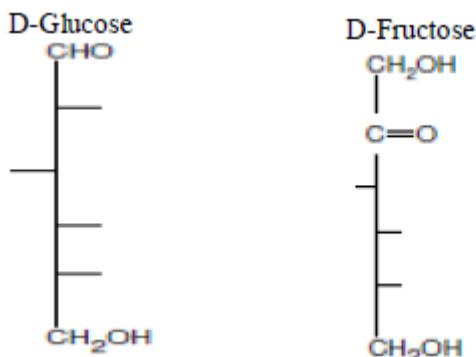
La représentation de la structure développée des oses sous forme linéaire (forme ouverte) résulte de la projection de leur structure tridimensionnelle ou spatiale sur le plan (projection de Fischer). Dans cette représentation linéaire, le squelette carboné est vertical; la fonction la plus oxydée, aldéhyde ou cétone, est orientée vers le haut. Les fonctions hydroxyles portées par les carbones asymétriques sont représentées horizontalement de part et d'autre de l'axe vertical. La numérotation des carbones des oses se fait à partir de la fonction aldéhyde ou par l'extrémité la plus proche de la fonction cétone (C N°1 pour les aldoses et le C N°2 pour les cétooses).

- Selon la représentation de Emile-Fischer la structure linéaire d'un ose peut être schématisé comme suivante.

D Aldohexose **D Cétohexose**



- Cette représentation peut être simplifiée selon la convention de Reichtein, les hydroxyles (OH) sont indiqués par des traits horizontaux et les atomes de carbones et d'hydrogènes ne sont pas indiqués.



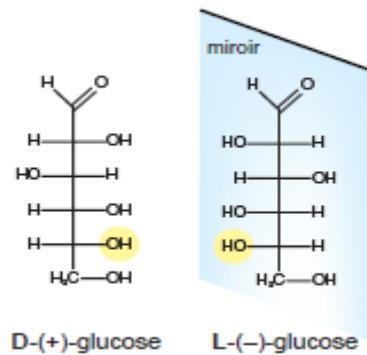
- L'appartenance à la série **D** ou **L** pour un ose à n C est déterminé par la configuration du OH porté par l'avant dernier carbone (**Cn-1**).

Série D _____ OH du Cn-1 est à droite

Série L _____ OH du Cn-1 est à gauche

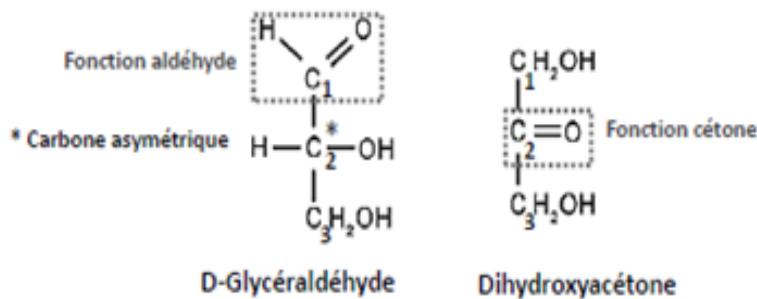
La plus grande majorité des oses naturels sont de la série **D**.

Exemple: pour le glucose la configuration du carbone **5** (**C5**) détermine la série **D** ou **L**.

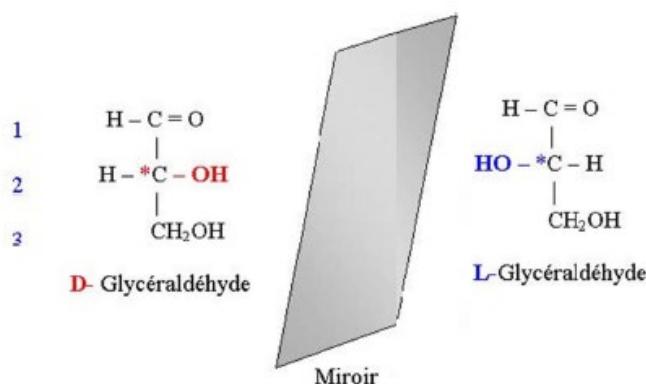


III-1-2 Dissymétrie moléculaire et pouvoir rotatoire

- ❖ Les monosaccharides les plus simples sont les trioses ($n=3$): le glycéraldéhyde (**aldotriose**) et le dihydroxyactone (**cétotriose**) qui sont des **isomères de fonction**.

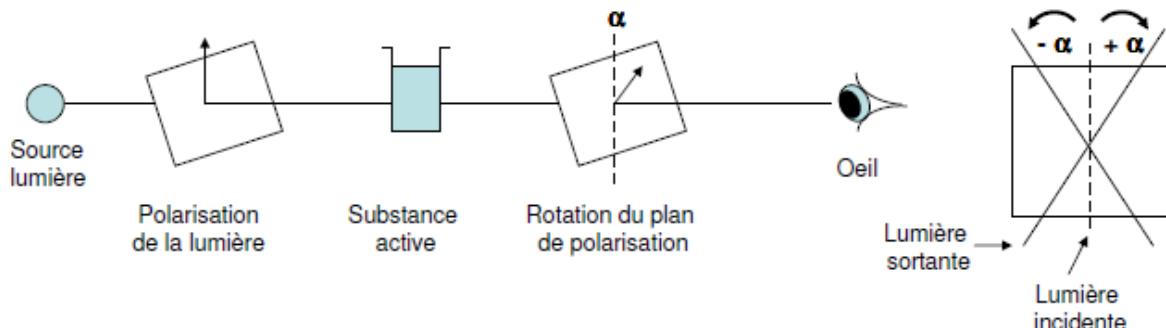


- ❖ Le C2 du glycéraldéhyde est un atome de **carbone asymétrique** (noté C^*), car il est lié à 4 groupements différents : H, OH, CHO, CH₂OH. Cet atome de carbone C2* est un centre **chiral** (de *chiros* en grec = main). Elle n'a pas de plan de symétrie. Cela implique deux configurations possibles, D-glycéraldéhyde et le L-glycéraldéhyde, non superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir appelées **énantiomères ou isomères optiques**.



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 cétotriose (dihydroxyactone) ne possède pas C*.

- ❖ Toute molécule chirale possède la particularité d'être **optiquement active** ou douée de **pouvoir rotatoire**, C'est-à-dire qu'elle a la propriété de dévier la lumière polarisée. Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière avec un angle α .
 - * Lorsque la rotation est vers la **droite** le composé est dit **dextrogyre** et son pouvoir rotatoire est **positif(+)**.
 - * Lorsque la rotation est vers la **gauche** le composé est dit **lévogyre** et son pouvoir rotatoire est **négatif (-)**.



- La déviation de la lumière polarisée par un ose à plusieurs centres asymétriques résulte de l'ensemble des déviations causées par ces centres optiquement actifs.
- Le pouvoir rotatoire est une constante caractéristique de la substance. Il est exprimé par la relation :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{C \cdot L}$$

20

$[\alpha]$: est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée

α : angle de déviation du plan de polarisation en degré (mesuré par le polarimètre).

C : concentration de la substance en g/ml

L : longueur du tube en décimètre

- Un mélange équimolaire de deux énantiomères n'aura pas de pouvoir rotatoire (optiquement inactif), on l'appelle **mélange racémique**.
- ❖ D'une façon générale tous les oses sont optiquement actifs sauf le dihydroxyacétone qui ne possède aucun carbone asymétrique.

- ❖ Le pouvoir rotatoire spécifique d'un mélange est égal à la somme des produits du pouvoir rotatoire spécifique des différents composés multipliés par leurs proportions respective dans le mélange ($x+y=1$):

$$[\alpha]_D^{20} = [\alpha]_D \cdot \% + [\alpha]_L \cdot \%$$

➤ **Remarque**

L'appartenance à la série (D) ou série (L) n'implique pas le sens de déviation de la lumière polarisée. Un composé de la série D peut dévier la lumière polarisé à droite il sera D(+), il peut dévier la lumière à gauche il sera D(-) et la même pour la série L.

Exemple: D-glucose (+), D-arabinose (-), D-fructose (-).

III-1-3 Filiation des oses (Synthèse cyanhydrique de Kiliani-Fischer)

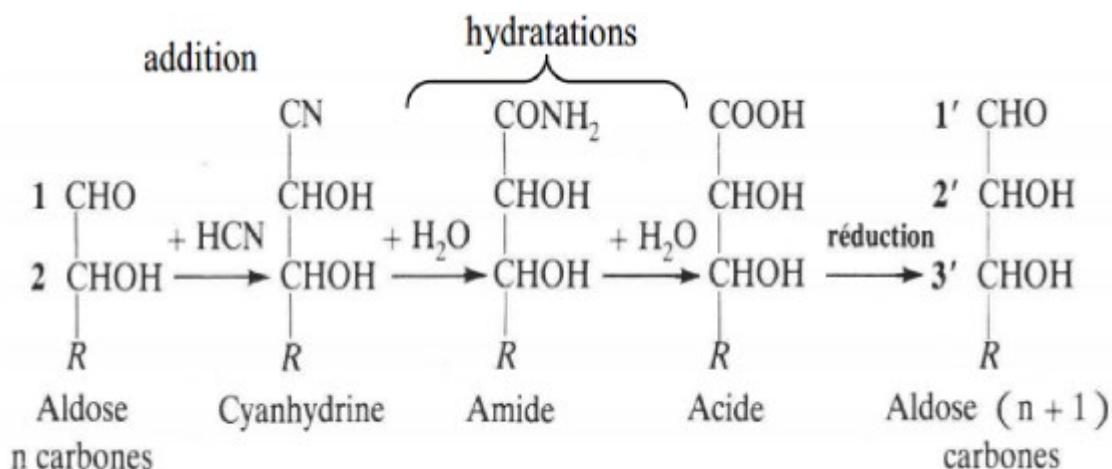
A. Filiation des aldoses

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 la **filiation des oses (Synthèse de Kiliani Fischer)**; on peut donc synthétiser un ose à $(n+1)$ C à partir d'un ose à nC.

L'addition se fait par l'extrémité portant la fonction aldéhyde (extrémité C1).

-avant addition, le C1 portant la fonction aldéhyde n'est pas asymétrique et existe sous une seule configuration.

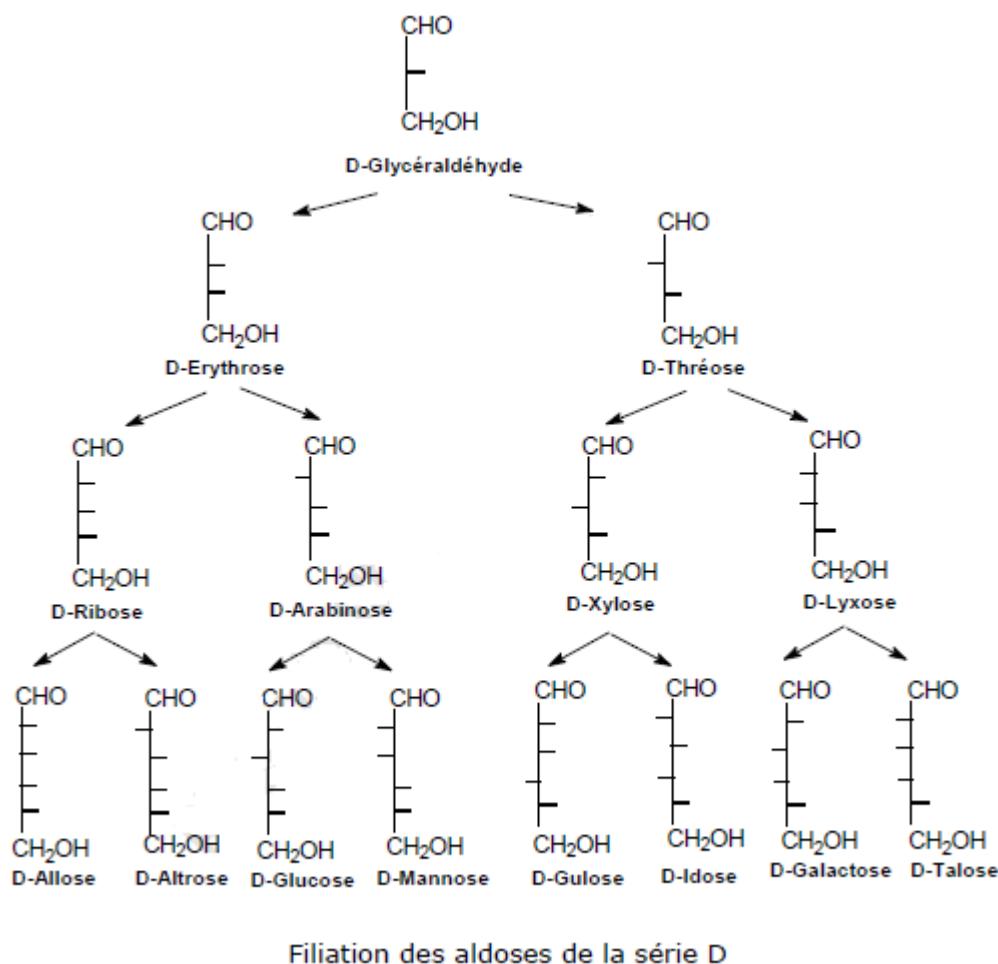
-après addition, le C1 se retrouve en position C2 portant une fonction alcool secondaire et présente deux configurations possibles.



- La filiation des aldoses de la série D comprend 2 tétroses à la première génération, 4 pentoses à la deuxième et 8 hexoses à la troisième.
- De façon générale pour les aldoses à n atomes de carbone, on a $(n-2)$ C* et donc 2^{n-2} stéréoisomères.

Exp: un aldose a 6 atomes de carbone dont 4 C*. Il possède 16 stéréoisomères, 8 sont de la série D, et 8 de la série L.

- Tous les aldoses de la série D ont un avant-dernier atome de carbone de même configuration spatiale que le C2 du D-glycéraldéhyde.
- la famille du L-glycéraldéhyde compte les mêmes aldoses mais tous en configuration L.



- ✓ Parmi les aldoses on retient :
- **Glucose:** $C_6H_{12}O_6$: Hexose à l'origine du nom de la famille des glucides, formant une poudre blanche très soluble dans l'eau, à saveur sucrée.

C'est la molécule carburant du monde vivant. C'est en effet l'ose le plus répondu, à la fois chez les animaux, les végétaux et les bactéries. Il peut être retrouvé:

- A 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 polyosides (glycogène animal dans le foie, l'amidon et la cellulose chez les végétaux...).
- **Galactose:** C₆H₁₂O₆: C'est l'ose le plus répondu après le glucose (épimère en C4 du D-glucose). On le retrouve, à l'état combiné, dans le diholoside lactose (principal glucide du lait) ou bien dans les molécules complexes (glycolipides, glycoprotéines, osides végétaux....).
- **Mannose:** C₆H₁₂O₆: Le D-mannose est l'épimère en C2 du D-glucose, il est peu abondant à l'état libre (dans les végétaux surtout l'écorce d'orange). Il entre dans la constitution de polymères tels que les mannanes ou des glycoprotéines.
- **Ribose :** Le D-ribose est un composant essentiel de la structure des acides ribonucléiques (ARN). Il intervient également dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP...et de diverses autres molécules importantes dans des processus métaboliques.

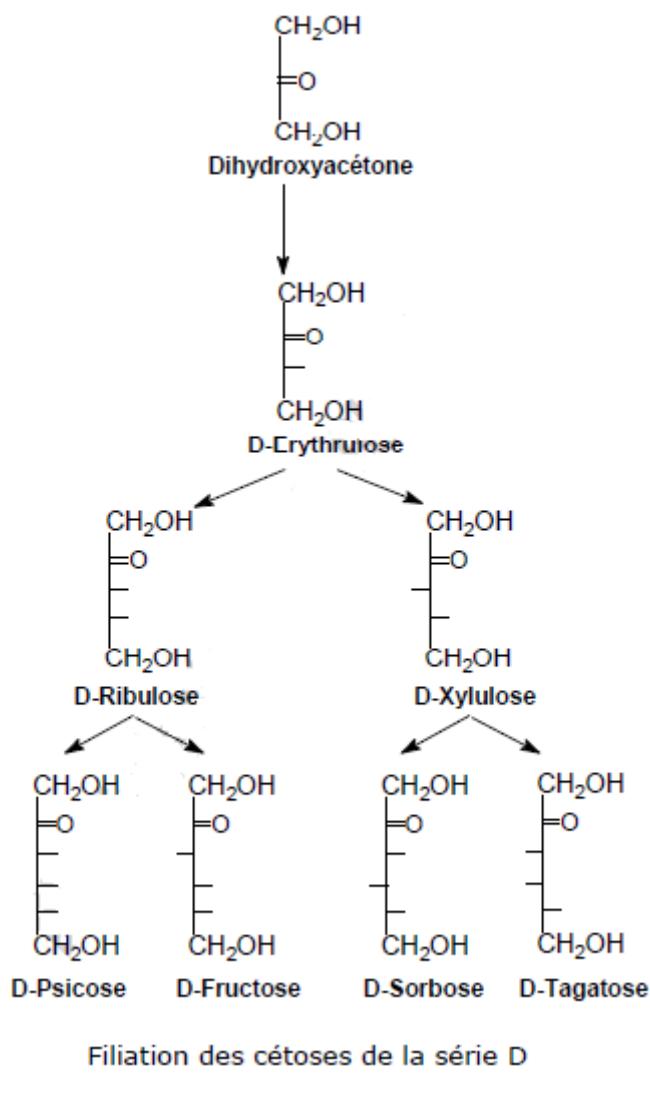
B. Filiation des cétooses

Comme pour les aldoses, on passe aux autres cétooses a partir du **dihydroxyacétone** et en ajoutant H-C-OH; mais cette fois-ci il faut partir du C2 portant la fonction cétone.

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 (à cause de la position de leur groupement carbonyle dans la chaîne carbonée).

De façon générale pour les cétooses à n atomes de carbone, on a (n-3) C* et donc 2ⁿ⁻³ stéréoisomères.

Exp: un cétose a 6 atomes de carbone dont 3 C*. Il possède 8 stéréoisomères, 4 sont de la série D, et 4 de la série L.



- ✓ Parmi les cétooses on retient :
- Le **fructose**: C₆H₁₂O₆ : même formule brute que le glucose mais c'est un hexocétose et non pas un hexoaldehyde (isomère de fonction du glucose). On le retrouve à l'état naturel libre dans les fruits et le miel ou bien sous forme phosphorylée comme intermédiaire important du métabolisme glucidique, ou condensé sous forme de diholoside dans le saccharose ou autres osides.
- Le **ribulose**: molécule de base du cycle de Calvin (photosynthèse) dans lequel il intervient sous forme de ribulose 1,5diphosphate.

III-1-4 Formes d'isomérie

- **Les isomères**: sont des composés qui ont la même formule brute mais dont les molécules sont différentes (formule développée diffère).
- **Les stéréoisomères**: sont des composés présentant une même formule développée mais qui diffèrent par la disposition des atomes ou de groupes d'atomes dans l'espace.

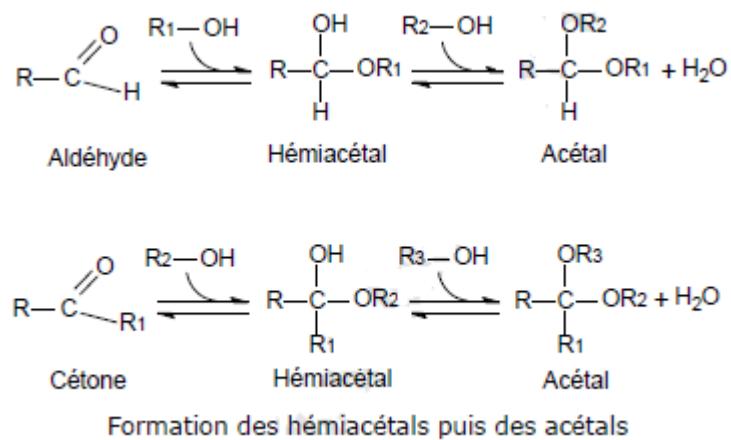
- **Les énantiomères (isomères optiques):** deux isomères qui sont images l'un de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables, ils diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques (la forme D et L). Exp Le D-glucose et le L-glucose
- **Les diastéréo-isomères :** représentent le cas des isomères qui ont au moins 2 carbones asymétriques différents. Exp Le D-glucose et le D-gulose.
- **Les épimères:** sont deux oses qui ne diffèrent que par la configuration spatiale d'un seul atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire **la position d'un seul hydroxyle OH.**
Exp: Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.
Le D-glucose et le D-mannose sont épimères au niveau du carbone 2.
- **Les isomères de fonction:** Les isomères de fonction sont des composés qui ont la même formule générale mais des groupements fonctionnels différents Exp: Le D-glucose et le D-fructose

III-1-5 Structure cyclique des oses

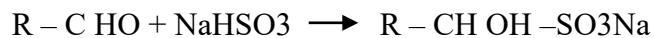
La forme linéaire des oses est une représentation simple mais incomplète, elle ne permet pas d'expliquer les propriétés de certaines oses.

a. Diverses objections à la formule linéaire des oses

1 -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 une molécule d'alcool pour donner un hémiacétal.



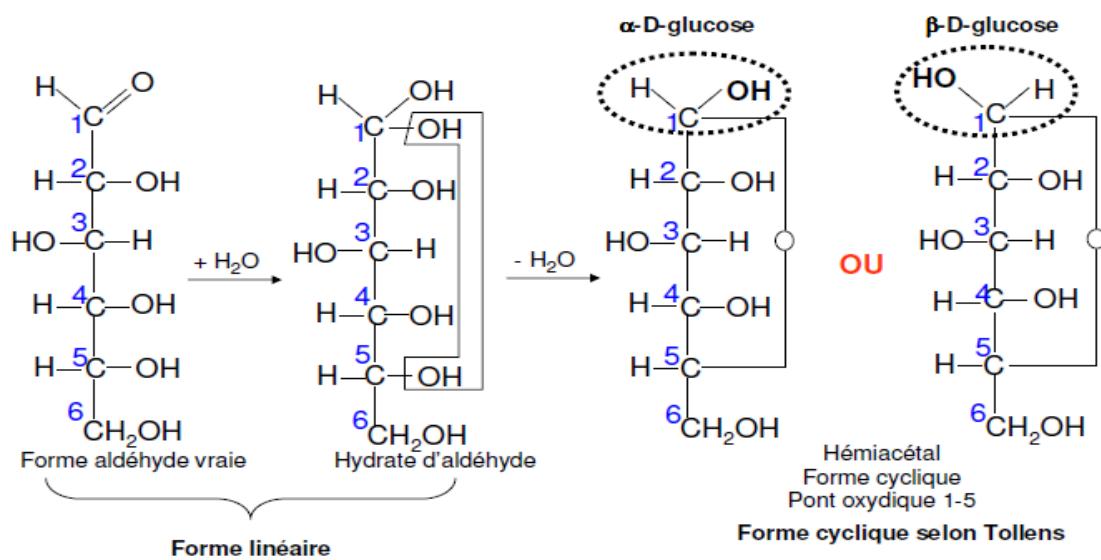
2- Réaction de schiff négative: les aldoses et les cétooses ne recolorent pas la fuschine bisulfitee qui est une réaction général des aldéhydes et des cétooses.



3- Phénomène de mutarotation: Le pouvoir rotatoire d'une solution d'un ose fraîchement préparée n'est pas instantanément fixé, il faut attendre un certain temps avant d'atteindre la valeur du pouvoir rotatoire caractéristique de l'ose. C'est le phénomène de **mutarotation**. Cette constatation expérimentale ne peut s'expliquer que par l'existence de deux nouvelles formes isomères de l'ose (forme α et β) qui aboutissent progressivement à un état d'équilibre.

Ce changement (**mutarotation**) traduit une modification de structure qui ne peut pas être expliquée par la forme linéaire.

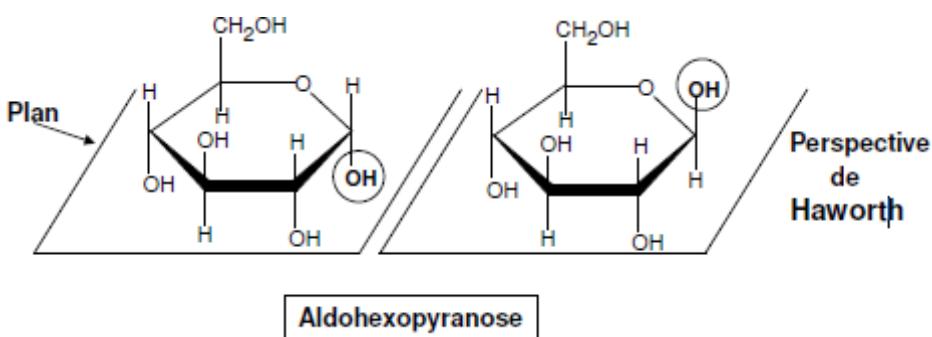
- ❖ Pour expliquer ces anomalies, Tollens (1883) a proposé une structure cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxydique intramoléculaire avec un OH alcoolique (liaison hémiacétalique).



b. La représentation en perspective selon Haworth

La représentation en perspective de Haworth facilite la représentation des diverses formes cyclique, elle est caractérisée par:

- 1- Le cycle est perpendiculaire au plan de la feuille, les liaisons en avant du noyau étant épaissies (ligne grasse).
2. Le carbone le plus oxydé (fonction hemi-acétalique) est positionné à l'extrême droite.
- 3- 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 trouveront au-dessous du plan du cycle.
 - Les -OH se trouvant à gauche dans la représentation de Fischer se trouveront au-dessus du plan du cycle.
- 4- La position par rapport au plan du cycle de la fonction alcool primaire détermine la série:
 - Série D pour $-\text{CH}_2\text{OH}$ au dessus du plan.
 - Série L pour $-\text{CH}_2\text{OH}$ au dessous du plan.
- 5- Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxidique est situé à droite, le CH₂ OH 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.
- 6- Dans la représentation simplifiée, les C et les H ne sont pas notés, seuls les OH sont représentés, parfois seulement par des traits verticaux.

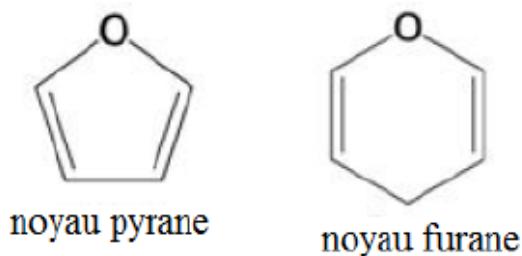


c. Mécanisme de la cyclisation

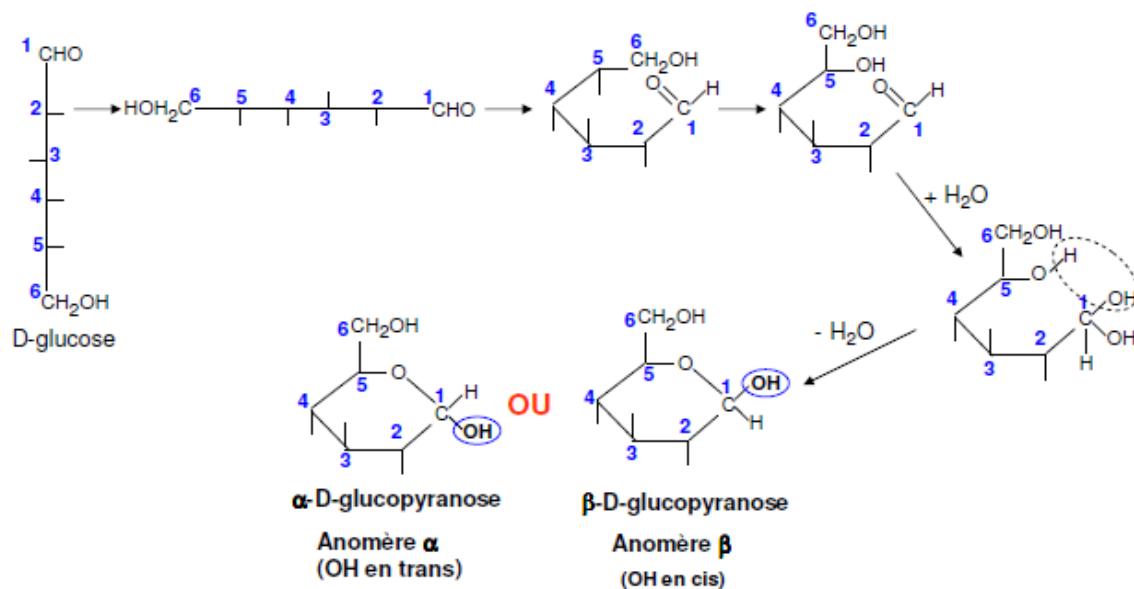
c1. Cyclisation des Aldoses: La réactivité de la fonction aldéhyde conduit à une hémi-acétalisation intramoléculaire qui peut avoir lieu:

- entre les carbones C1-C5: on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets (O et 5C) appelé forme pyranique ou pyranose par analogie avec le noyau pyrane.

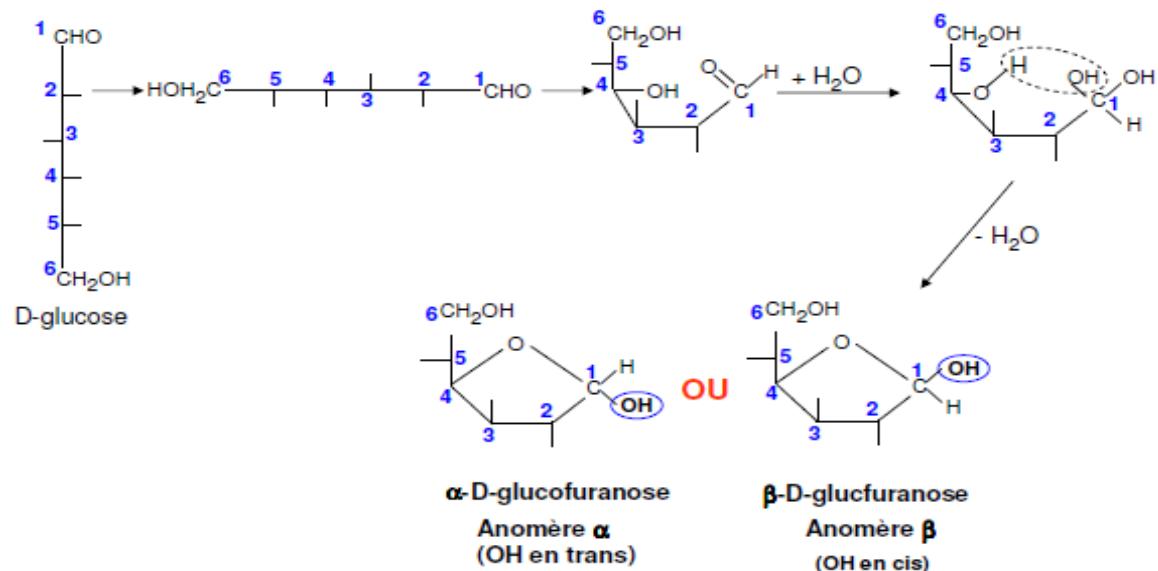
- entre les carbones C1-C4: on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets (O et 4C) appelé forme furanique ou furanose par analogie avec le noyau furane.



❖ Formation de pyranose (C1-C5) (c'est une forme stable) : Exemple du glucose.



❖ Formation de furanose (C1-C4) (c'est une forme instable) : Exemple du glucose.



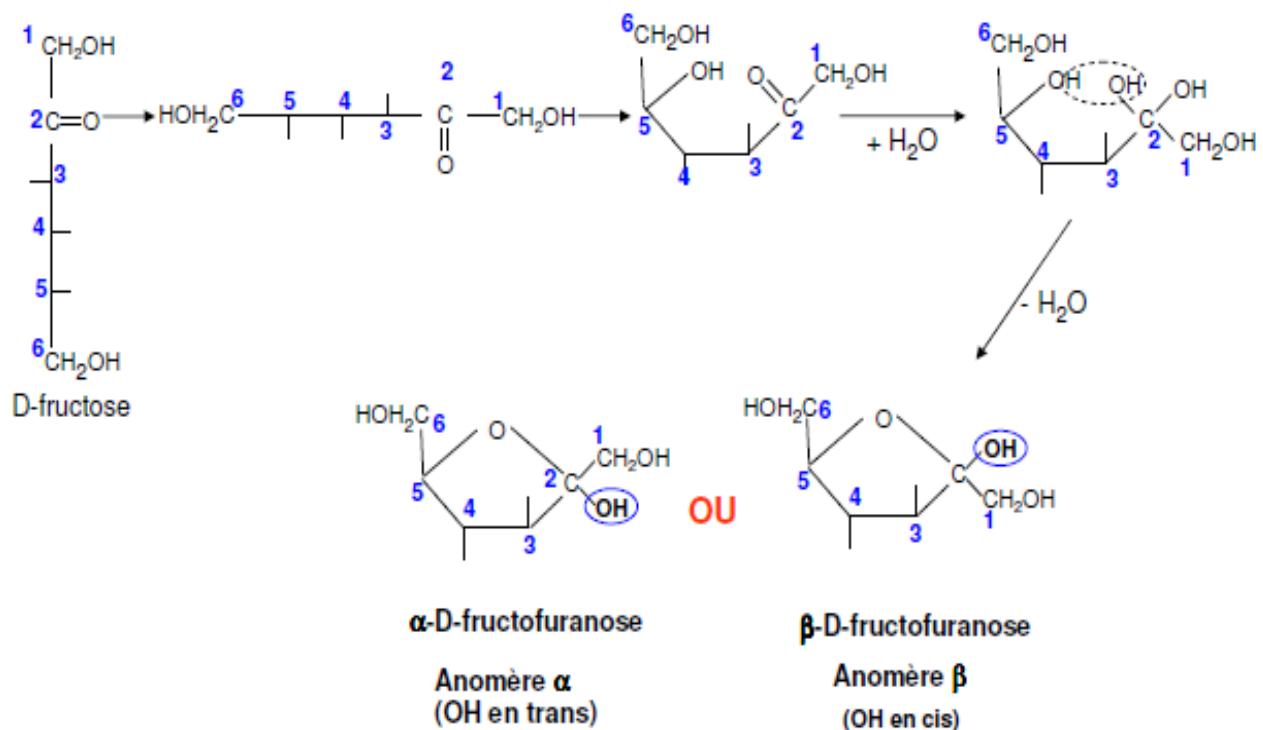
- En réalité, les formes furaniques des aldohexoses sont instables à l'état libre, et les formes cycliques naturelles des aldohexoses sont les formes pyraniques ; cela est valable pour la plupart des aldoses.

c2. Cyclisation des cétooses

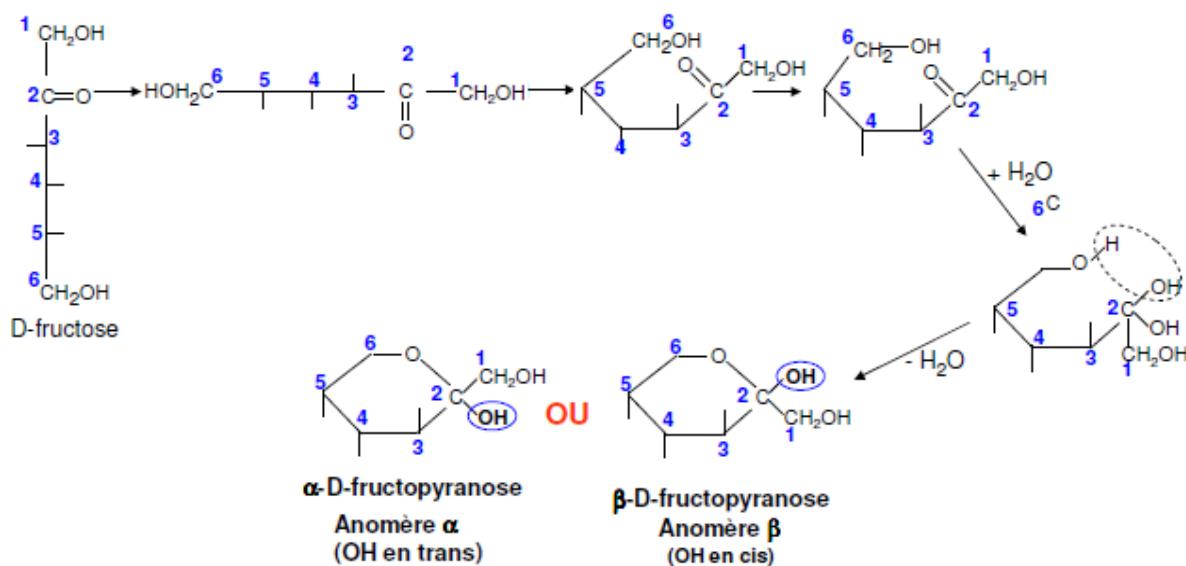
Comme les aldoses, les cétooses peuvent se cycliser. Dans ce cas l'hémi-acétalisation intramoléculaire a lieu entre la fonction cétone et un groupement hydroxyle porté par un des carbones de la chaîne. On observe deux cas possibles :

- Entre les carbones C2-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets appelé forme furanique (furanose).
- Entre les carbones C2-C6 : on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets appelé forme pyranique (pyranose).

❖ Formation de furanose (C2-C5) (c'est une forme stable) : Exemple du fructose.



❖ Formation de pyranose (C2-C6) (c'est une forme instable): Exemple du fructose.



- Méme 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.

d. Conséquences de la cyclisation

- 1- La fonction carbonyle (aldéhydique ou cétonique) n'est donc plus libre mais condensée sous la forme d'un hémi-acétal ; on parle de fonction hémi-acétalique (ou fonction pseudo-aldéhydique ou pseudocétonique); elle perd ainsi certaines des propriétés spécifiques des aldéhydes et des cétones mais conserve ses propriétés réductrices.
- 2- La cyclisation fait apparaître un carbone asymétrique supplémentaire: C*(c1 pour les aldoses et c2 pour les cétooses). On obtient ainsi deux stéréoisomères différents sous forme cyclique pour la même molécule sous forme linéaire. Ces deux isomères sont appelés **anomères** et sont désignés par les lettres α et β .
 - la forme est α si le groupement OH anomérique et le groupement $-CH_2OH$ terminal sont de part et d'autre du cycle (en trans) et β si ils sont du même côté (en cis).
- 3- Ces isomères peuvent être différenciés par leur pouvoir rotatoire différent. L'anomère α d'un ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé; la transformation d'un anomère en l'autre s'accompagne d'une variation de l'activité optique (mutarotation).
- 4- Le carbone de la fonction carbonyle engagé dans le cycle (c1 pour les aldoses et c2 pour les cétooses) est appelé carbone anomérique.
- 5- 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*, C1 et C2).

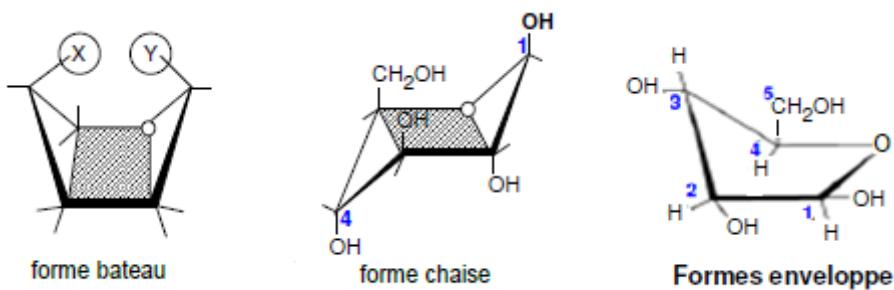
e. Conformation des formes cycliques

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

- ❖ Le cycle pyrane pourra se présenter sous deux formes principales; la **forme chaise** et la **forme bateau**, interchangeables sans rupture de liaisons covalentes, par simples rotations des liaisons, la molécule escille entre ces deux formes extrêmes.

La conformation la plus stable est la forme chaise.

- ❖ Le cycle furane se présente sous une conformation en **enveloppe**; 4 atomes coplanaires et le 5^{ème} en dehors du plan.



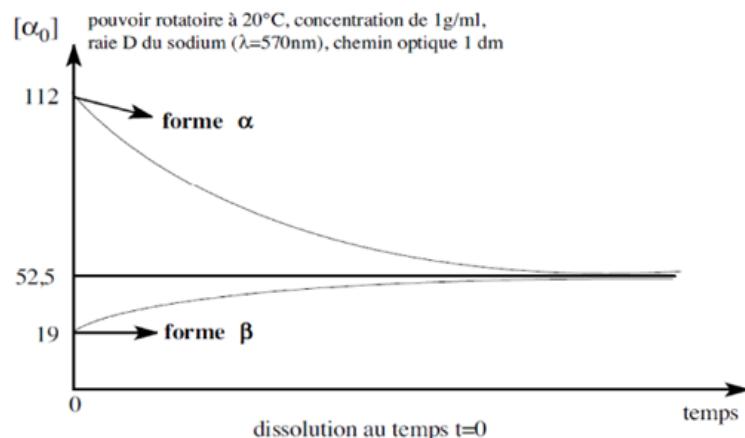
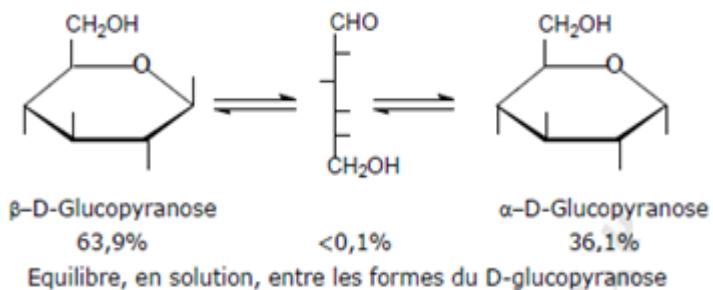
III-1-6 Propriété des oses

III-1-6-1 Propriétés physiques

- ❖ Les oses sont des substances blanches cristallisées et ont une saveur sucré. Ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans les solvants organiques.

❖ Pouvoir rotatoire et mutarotation

Lorsque on dissout dans l'eau du glucose cristallisé linéaire, cela conduit à la cyclisation du glucose avec formation de deux anomères α et β dans des proportions équivalentes dont les pouvoirs rotatoires sont différents (forme $\alpha^\circ = +112^\circ$, et de forme $\beta^\circ = +19^\circ$). On observe pour chacune des formes mises en solution aqueuse, en fonction du temps, une évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune une même valeur $+ 52.5^\circ$; c'est le phénomène de **mutarotation**; cette variation du pouvoir rotatoire accompagne la conversion anomère α anomère β jusqu'à ce que l'équilibre entre ces deux formes soit atteint.



Le pouvoir rotatoire spécifique d'un ose qui présente un phénomène de mutarotation est toujours celui mesuré à l'équilibre.

III-1-6-2 Propriétés chimiques des oses

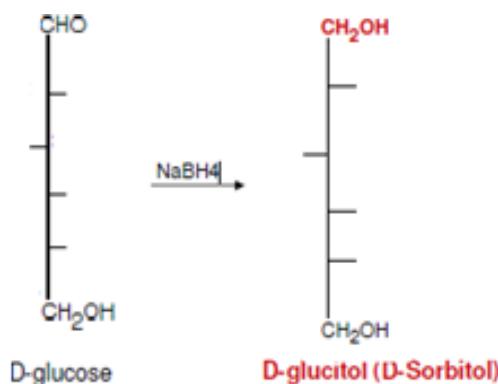
Les propriétés chimiques des oses sont caractéristiques de leurs groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carboxyles.

A- Réaction de réduction des oses

La réduction des oses (par un borohydrure alcalin tel que LiBH₄ ou NaBH₄.) Conduit à la formation de poly-alcools (polyols) appelés encore alditoles.

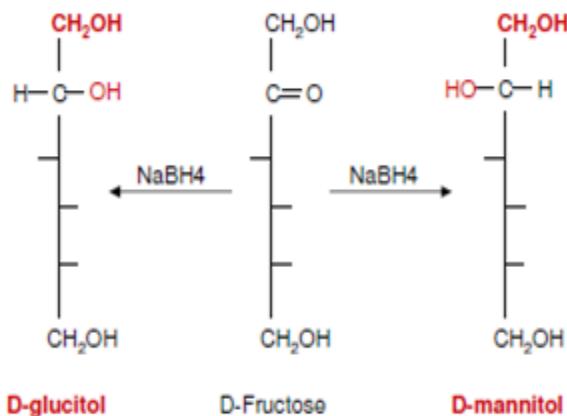
- ❖ La fonction aldéhyde est réduite en fonction alcool primaire. La réaction implique exclusivement la forme ouverte de l'aldose

Exp: la réduction du glucose donne le D-glucitol (D-sorbitol).



- ❖ La réduction de la fonction cétone donne naissance à une fonction alcool secondaire conduisant à deux épimères.

Exp: La réduction du D-fructose par NaBH₄ donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, alditoles épimères en C2.



- ❖ Les noms des alditoles s'obtiennent en remplaçant le suffixe-ose par le suffixe **-itol**. Par exemple:
 - A partir du glucose on obtient **glucitol (sorbitol)**
 - A partir du galactose on obtient **galactitol**
 - A partir du gmannose on obtient **mannitol**
 - A partir du ribose on obtient **ribitol**
 - A partir du fructose on obtient **glucitol ou mannitol**
 - A partir du glycéraldéhyde on obtient glycérol (constituant des glycérides et glycérophospholipides).
- 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 tout en ayant un apport calorique moindre. Ils offrent l'avantage de ne pas augmenter la glycémie.

B- Réactions d'oxydation des oses

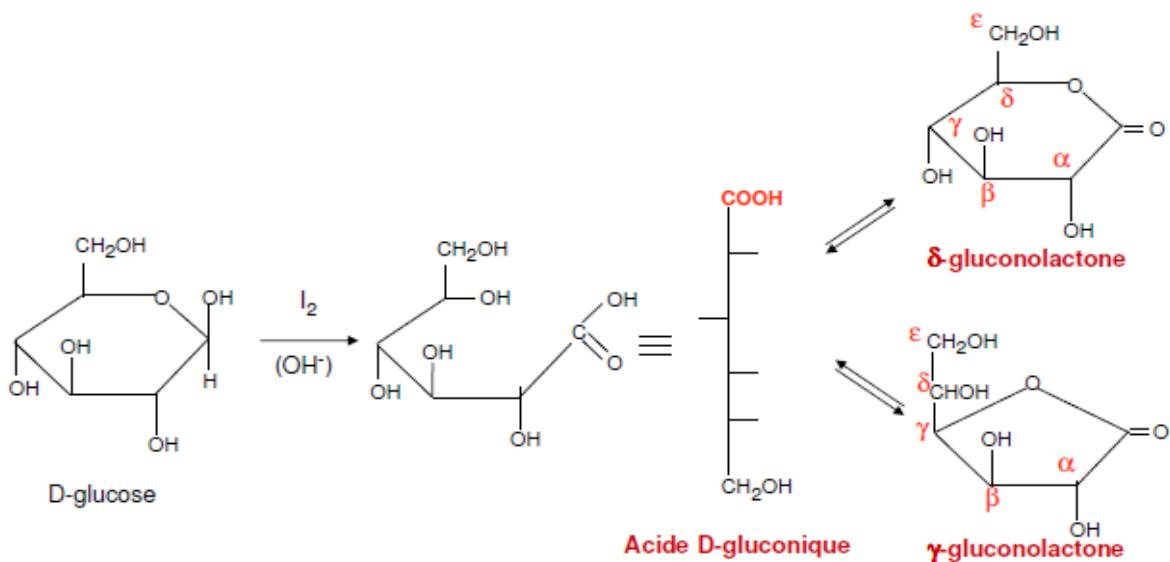
B1- Oxydation douce (ménagée) en milieu alcalin

- Les aldoses

L'iode (I_2) ou le brome (Br_2) en milieu alcalin (OH^-) et à froid (ou bien l'acide nitrique dilué) oxyde spécifiquement la fonction aldéhyde des aldoses en fonction acide carboxylique. L'aldose est ainsi transformé en acide aldonique, le suffixe « onique » est ajouté au nom de l'ose oxydé. Ainsi, le glucose donne l'acide gluconique, le mannose l'acide mannonique, le galactose l'acide galactonique.

- Les acides aldoniques peuvent former des structures cycliques par formation d'une liaison ester entre le groupe carboxylique et l'un des groupes hydroxyles de la même molécule, ce type d'ester cyclique est appelé lactone,

Exp: le glucose

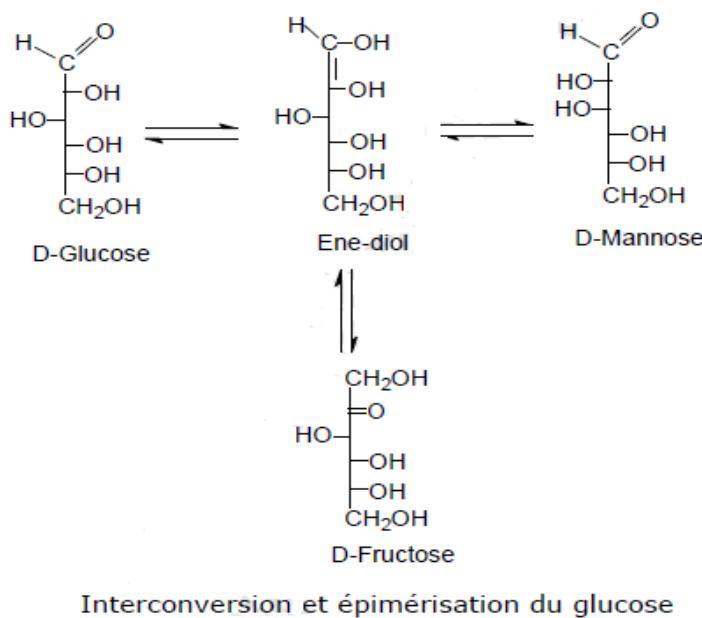


- Les cétooses

Les cétooses ne sont pas oxydés par l'iode en milieu alcalin, mais subissent des isomérisation au niveau du carbone C1 et C2 sans modifié le reste de la molécule, on aura soit une inter conversion (passage d'un aldose à un cétose et inversement), soit une épimérisation au niveau du C2.

Le composé ene-diol donne un mélange d'oses à l'équilibre, ainsi le D-glucose se trouve en équilibre avec le D-mannose et la D-fructose.

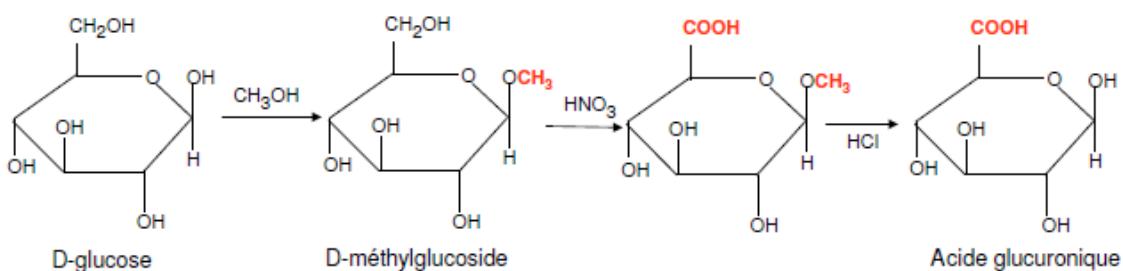
- L'isomérisation et l'épimérisation peuvent être obtenus par voie enzymatique (les isomérasées et épimerases).



Remarque: En milieu alcalin et à chaud, les oses se dégradent totalement (dénaturation des oses).

B2- Oxydation de la fonction alcool primaire en fonction acide carboxylique

Après protection de la fonction carbonyle (méthylation par CH_3OH), l'oxydation de la fonction alcool primaire en C6 (en milieu acide HNO_3) conduit aux acides uroniques (Ac. Alduronique). Ainsi, le glucose donne l'acide glucuronique, le galactose l'acide galacturonique et le mannose donne l'acide mannuronique.



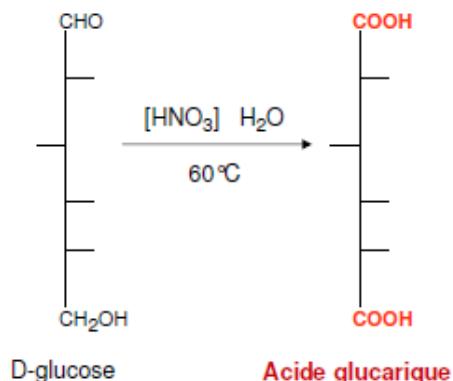
- Les acides uroniques peuvent entrer dans la constitution de polyosides et des glycoconjugués (glycoprotéines, glycosaminoglycans, protéoglycane...). Ce sont également les monomères des pectines de la paroi végétale.

- La conjugaison de certaines substances avec l'acide glucuronique (glucurono-conjugaison), dans le foie, constitue un processus de détoxication dans l'organisme. La glucurono-conjugaison rend soluble des molécules toxiques endogènes (stéroïdes, hormones thyroïdiennes et sexuelles, bilirubine...) et des molécules toxiques exogènes (xénobiotiques, certains médicaments, hydrocarbures polycycliques...), ce qui permet leur excrétion dans les urines.

B3- Oxydation forte par l'acide nitrique (oxydation poussée)

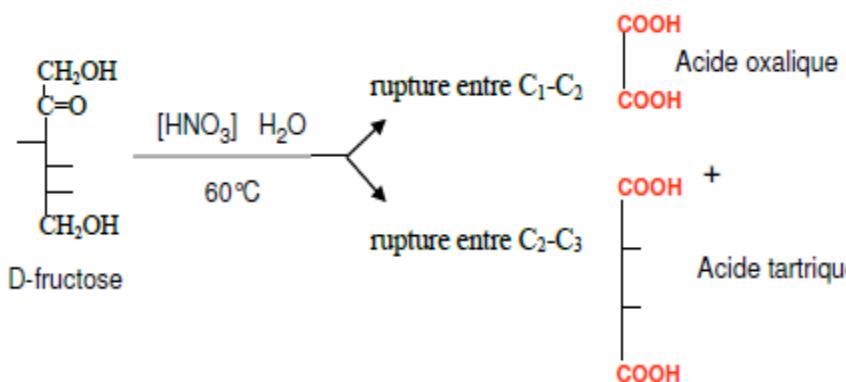
• Les aldoses

L'oxydation forte par l'acide nitrique (HNO_3) d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de la fonction alcool primaire terminal(C6) et de la fonction aldéhyde (C1). On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**. Ainsi, le glucose donne l'acide glucarique, le galactose donne l'acide galactarique.



• Les cétoSES

L'oxydation des cétoles par l'acide nitrique (HNO_3) conduit à la coupure oxydante du squelette carboné au niveau de la fonction cétone et formation d'un mélange d'acides carboxyliques.

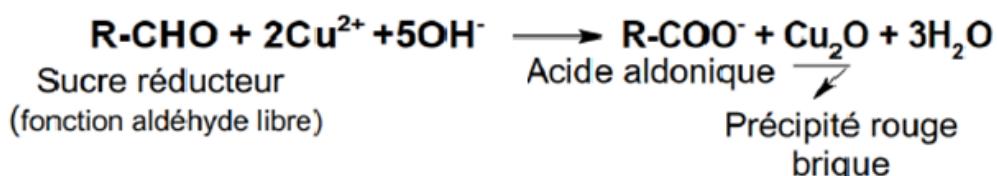


B4- Oxydation par les sels de métaux lourds : pouvoir réducteur des oses

❖ Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling

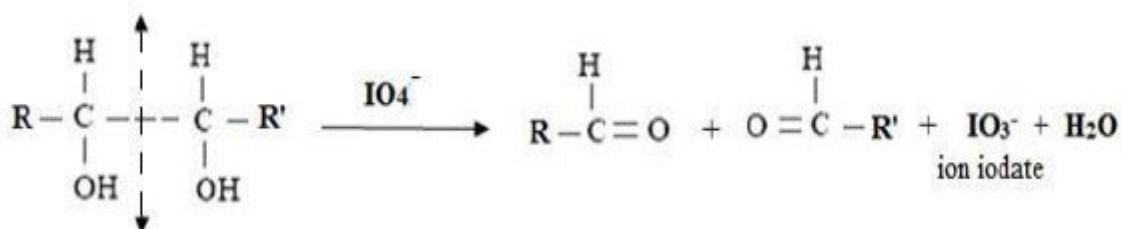
Certaines molécules d'oses possèdent un pouvoir réducteur (fournisseur d'électrons e- et de protons H⁺). Ce pouvoir réducteur peut s'observer facilement par réaction avec la **liqueur de Fehling** de couleur bleu (contient du sulfate de cuivre CuSO₄).

En condition basique (OH⁻) et à chaud, les ions cuivriques (Cu²⁺) sont réduits en ions cuivreux (Cu⁺) par les électrons issus de l'oxydation de la fonction aldéhyde des oses. Les ions Cu⁺ réagissent avec l'oxygène pour former un précipité rouge brique insoluble (l'oxyde de cuivre Cu₂O). La fonction aldéhyde s'oxyde en fonction acide carboxylique, par des ions métalliques (Cu²⁺), et donne ainsi **un acide aldonique** selon la réaction suivante :



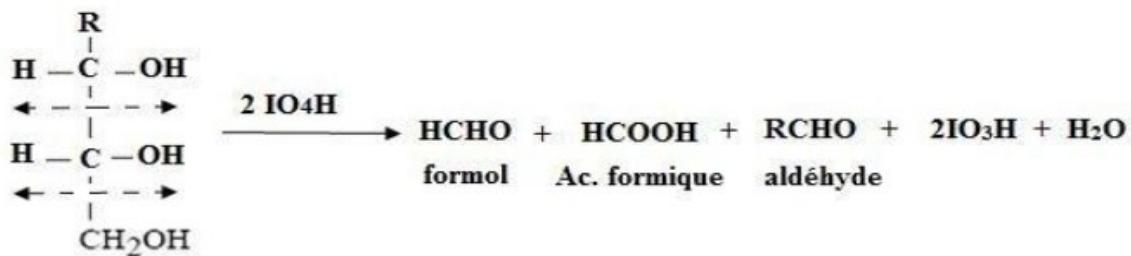
B5- Oxydation par l'acide périodique

L'acide périodique HIO₄ possède la propriété de couper la chaîne carbonée en provoquant la rupture de la liaison covalente porteuse de **α glycol libre (OH)**. Il apparaît deux groupements carbonyliques comme suit :



Dans une chaîne carbonée quant il existe plusieurs fonctions alcooliques voisines libres, la coupure par des molécules d'HIO₄ entre:

- une fonction alcool primaire et une autre fonction alcool secondaire donne de l'aldéhyde formique = formol (HCHO) ;
- une fonction alcool secondaire et une autre fonction alcool secondaire donne soit de l'acide formique (HCOOH) ou un aldéhydique (RCHO).

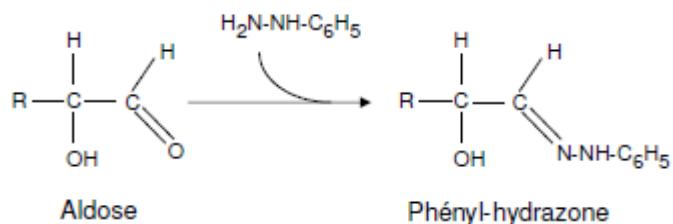


- L'oxydation à l'acide périodique est utilisée pour déterminer l'emplacement du pont osidique c à d la structure du cycle. Le glucose est d'abord méthylé pour protéger l'hydroxyle anomérique en C1 et on le soumet à l'action de l' IO_4H . En étudiant les produits de réaction et le nombre d' IO_4H consommés, on peut déduire le nombre, la nature et la position des groupements hydroxyles libres.

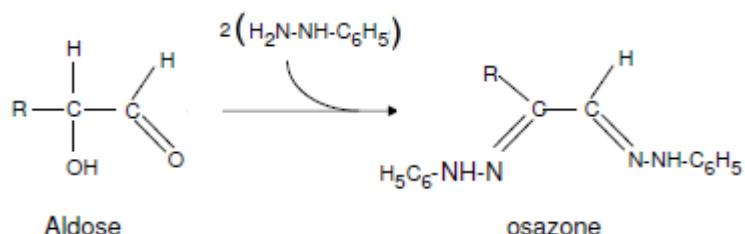
C- Action de la phényl hydrazine : Formation d'osazones

L'ose peut réagir avec une molécule de phénylhydrazine à froid conduisant à la formation d'une phenyl-hydrazone. A chaud, l'ose peut réagir avec deux molécules de phénylhydrazine et forme une molécule d'osazone.

A froid : Obtention de phényl hydrazone



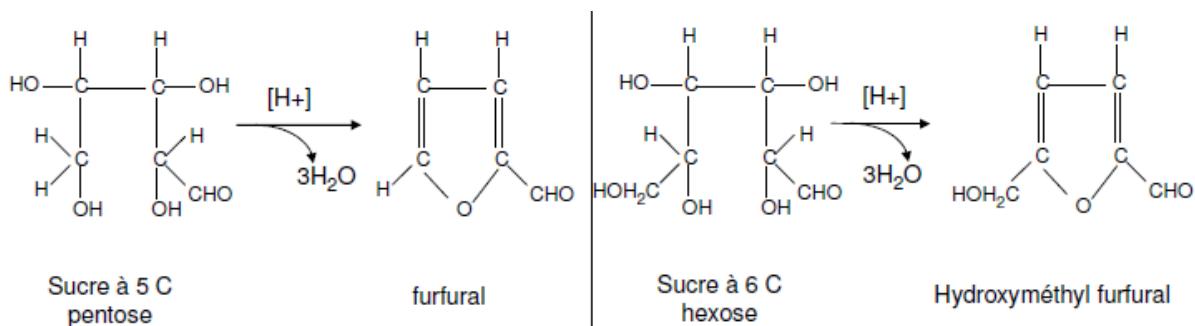
A chaud : Obtention d'osazone



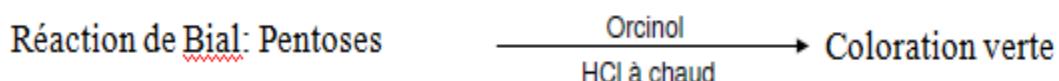
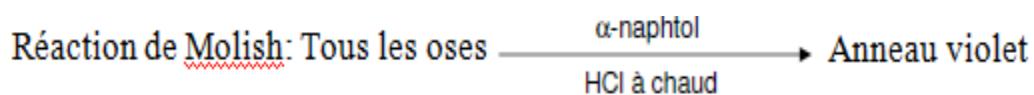
Exemple: le D-glucose réagit avec une molécule de phénylhydrazine à froid conduisant à la formation de phénylhydrazine de glucose. A chaud, le D-glucose réagit avec deux molécules de phénylhydrazine en formant un glucosazone.

D- Réaction de déshydratation en milieu acide

En milieu acide fort, concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en **furfural** dans le cas des **pentoses** et en **hydroxy-5-furfurals** dans le cas des **hexoses**.



- ❖ Les furfurals et les dérivés furfural se condensent avec des phénols (résocinol, orcinol...) pour donner des composés colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.



Remarque: Les oses sont stables en milieu acide faible.

E- Réaction de condensation

La fonction carbonyle (aldéhydique ou cétonique) peut se condenser avec une fonction alcool d'une autre molécule d'ose pour former une **liaison osidique** (O-glycoside) par départ d'une molécule d'eau. Cette réaction permet d'obtenir :

- Des holosides si R-OH est ose
 - Des hétérosides si R-OH est non osidique.

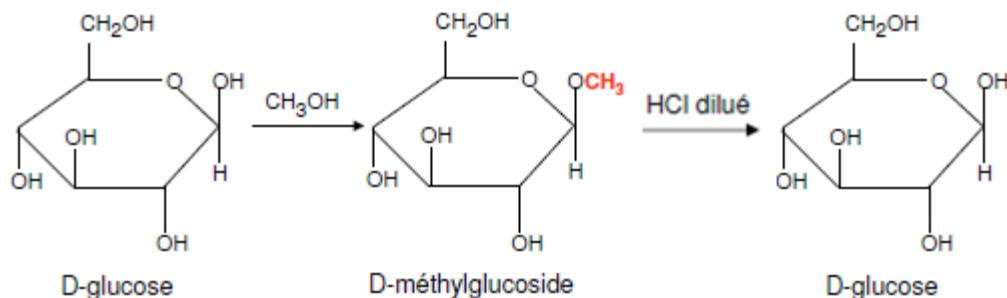


La formation d'une **liaison osidique** fait disparaître le pouvoir réducteur et bloque la configuration anomérique (pas de mutarotation). Cette liaison est assez stable en milieu basique, mais elle est hydrolysable en milieu acide ou par des enzymes, les **glycosidases**, spécifiques de l'ose et de la liaison.

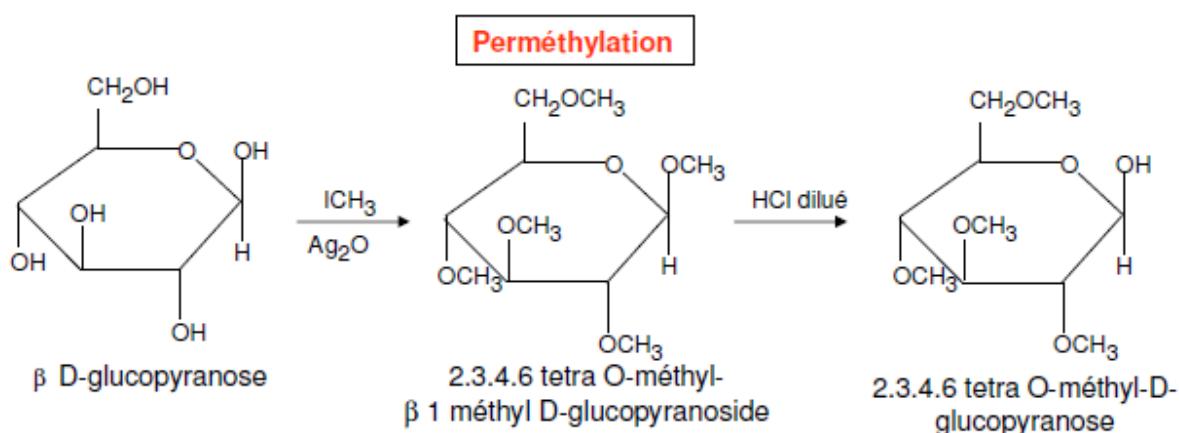
F- Réaction d'addition et de substitution

F1- Méthylation et perméthylation La méthylation des oses peut être:

- **Ménagée:** Le groupement OH de la fonction hémiacétalique peut s'il est libre, être méthylée par le méthanol générant ainsi un dérivé O-méthylé (**glycoside**) et il se forme une liaison o- osidique ou o-glycosidique. cette liaison est facilement hydrolysée en milieu acide.



- **Complète (totale):** appelée également **la perméthylation** où tous les OH libres de l'ose (qu'ils soient alcoolique ou hémiacétalique) sont méthylés et donnent des éthers (R-O-CH₃). Dans ce cas la méthylation nécessite l'utilisation d'un agent méthylants plus puissant tels que l'iodure de méthyle (ICH₃) avec l'oxyde d'argent (Ag₂O) ou bien avec du sulfate de diméthyle (CH₃)₂SO₄ en milieu alcalin (NaOH). L'hydrolyse des liaisons éthers sont difficile à hydrolyser en milieu acide contrairement à la liaison osidique (liaison o- osidique du C1).

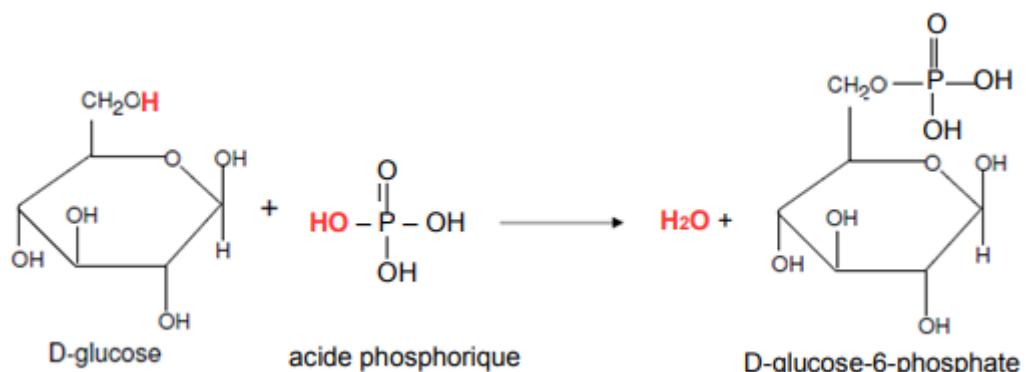


- Cette technique de méthylation a deux applications principales :
 - détermination de la structure des cycles (pyranose ou furanose) ;
 - détermination de l'enchaînement des oses dans un oside car les groupements OH engagés dans la formation de liaisons osidiques ne peuvent pas être méthylés.

F2- Formation d'esters phosphoriques

Les fonctions alcool primaire et alcool secondaire des oses peuvent être estérifiées par l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour donner des esters phosphoriques (oses mono- et diphosphate). Ces composés sont très importants sur le point de vue biologique car ils interviennent dans la majorité des réactions métaboliques.

Exp: L'acide phosphorique réagit avec l'alcool primaire du glucose pour donner le glucose - 6-phosphate.

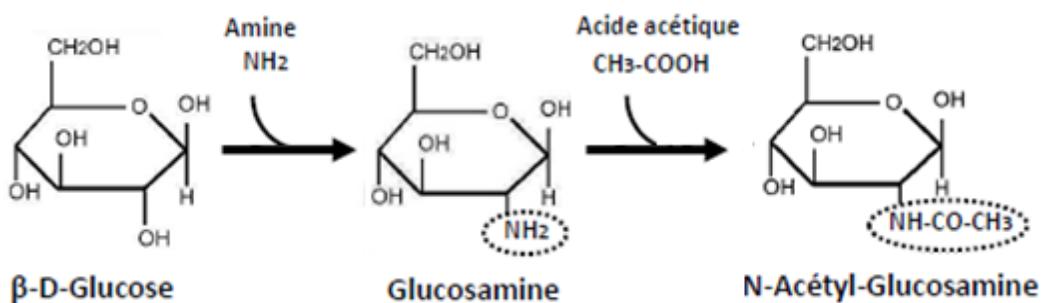


F3- Formation des osamines

Les oses aminés ou osamines sont obtenus à partir des oses par substitution d'un groupe hydroxyle par un groupe amine (NH_2), le plus souvent au niveau du carbone 2.

Les osamines les plus courantes sont la glucosamine, la galactosamine et la mannosamine.

L'acétylation de cette nouvelle fonction peut alors donner naissance à la N-acétyl osamines.



- Ces osamines sont retrouvées dans de nombreux glucides complexes comme des glycoprotéines, des sphingolipides et des polyosides comme la chitine, molécule principale de la cuticule des Arthropodes, ou le peptidoglycane de la paroi des bactéries.

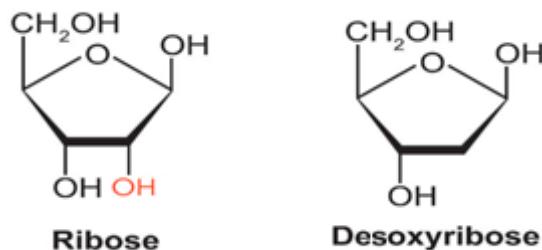
III-1-7 Autres dérivés d'oses

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 important:

A- Désoxyoses

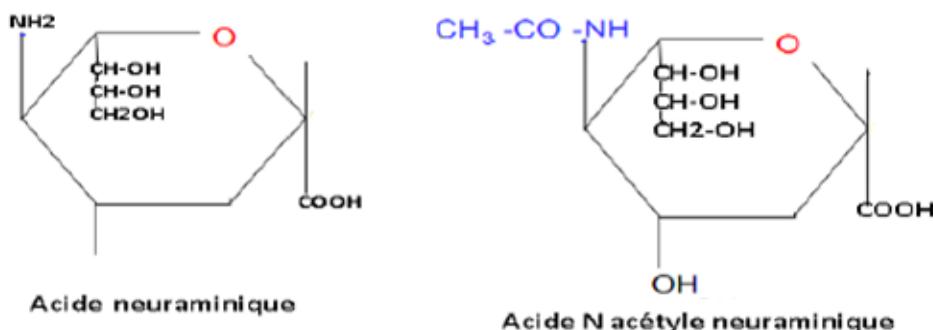
Ce sont des molécules qui correspondent à un ose dans lequel un groupement hydroxyle alcoolique est remplacé par un hydrogène (souvent en C2 ou C6).

Exemple: le désoxyribose (2-désoxy-D-ribose), composant essentiel de la structure des acides désoxyribonucléiques (ADN), il dérive du ribose par substitution d'un groupement hydroxyle par un atome d'hydrogène au niveau du carbone 2.



B- Acide sialique (Acide N-acétylneuraminique=NANA)

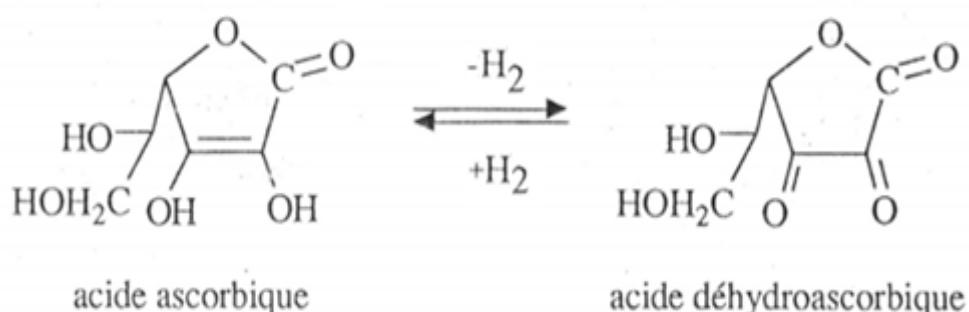
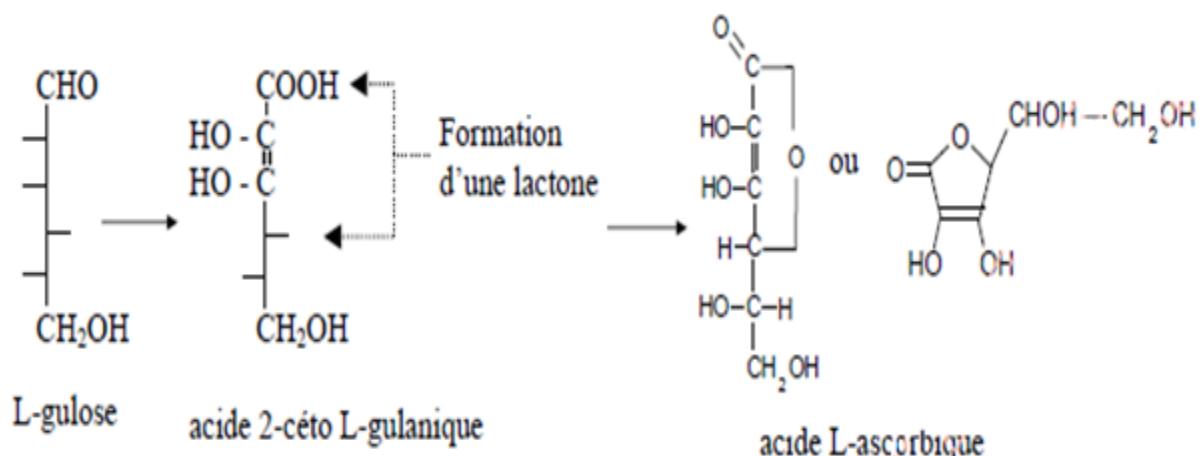
Les acides sialiques sont des dérivés généralement acétylés de l'acide neuraminique. L'acide neuraminique provient à partir d'une réaction de la β -D-mannosamine avec l'acide pyruvique. L'acide neuraminique est acétylé sur le NH₂ ou un OH pour donner l'acide sialique (acide Nacétyl neuraminique).



- Les acides sialiques sont des constituants essentiels des glycoprotéines et des glycolipides des membranes cellulaires.

C- Acide ascorbique (vitamine C)

L'acide L-acide ascorbique ou vitamine C est une lactone dérivée d'ose. Elle présente une fonction ène-diol (une double liaison séparant deux fonctions alcool) qui peut être oxydée en dicétone, ce qui donne l'acide déhydroascorbique.



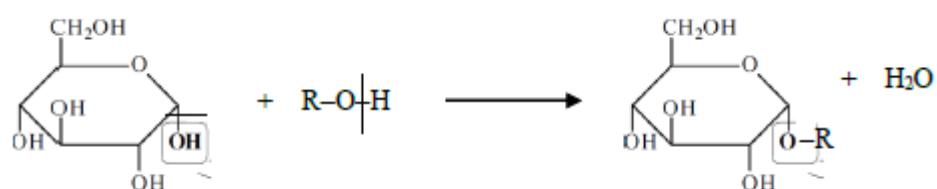
- La vitamine C est indispensable car elle n'est pas synthétisée par l'organisme chez l'homme.
 - Elle possède un pouvoir très réducteur. Elle est donc facilement oxydable, en acide déhydroascorbique, ce qui lui confère la propriété d'antioxydant.
 - c'est le coenzyme de la prolylhydroxylase qui intervient dans la synthèse d'hydroxyproline de l'os. Elle intervient aussi dans la synthèse des stéroïdes.
 - Sa carence conduit au scorbut et entraîne des anomalies de la synthèse du collagène et la fragilité des parois vasculaires.

III-2 Les osides

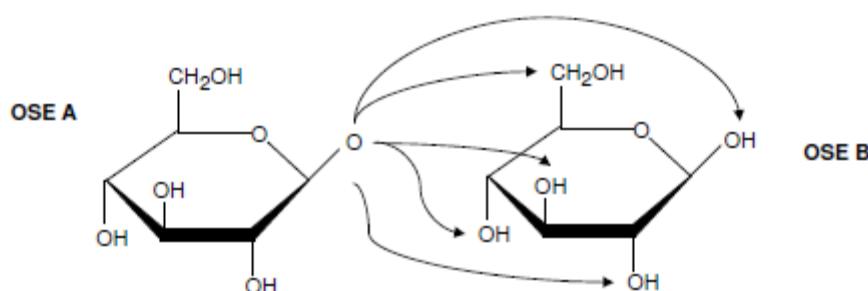
Les osides sont des polymères d'oses, liés par des liaisons osidiques, parmi lesquels on distingue les holosides (dont l'hydrolyse ne libère que des oses, et parmi ceux-ci les oligosides (de 2 à 10 unités) et les polyosides (plus de 10 unités)), et les hétérosides dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycone).

III-2-1 La liaison osidique ou glycosidique

Une liaison osidique est formée par condensation entre l'hydroxyle réducteur (fonction hémiacétalique), d'un ose, porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses) en position α ou β , avec un hydroxyle OH (ou NH₂ ou SH) d'un autre ose.



- Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration α : la liaison osidique est α .
- Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration β : la liaison osidique est β .



- Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses **A** et **B** en un diholoside:
- **A** peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de **B**. dans ce cas le diholoside est réducteur.
- **A** et **B** peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations: $\alpha - \alpha$, $\alpha - \beta$, $\beta - \beta$, et $\beta - \alpha$. dans ce cas le diholoside est non réducteur.

- La liaison osidique est instable en milieu acide (rapidement hydrolysable) et stable en milieu basic. Elle est facilement rompue par l'hydrolyse enzymatique par: **les osidases.**
 - α -osidases : activent sur les liaisons α -osidiques
 - β -osidases : activent sur les liaisons β -osidiques
 - Parmi les osidases on cite: les invertases-amylases-maltases cellulases.....

III-2-2 Nomenclature

La liaison osidique est définie par l'ose (sous forme pyranne ou furanne), la série (D ou L), l'anomérie (α ou β), et par le numéro de l'atome de carbone engagée dans la liaison osidique. On ajoute le suffixe **osyl (ou osido)** pour le premier ose à gauche et les oses à l'intérieur pour les oligo et polyosides). Pour le dernier ose on ajoute **ose** si son OH anomérique est libre (n'est pas engagée dans la liaison osidique), **oside** si son OH anomérique est engagé dans la liaison osidique.

Le diholoside est nomé : $\alpha/\beta, D/L-X \dots \text{osyl}$ ou **osido** (1 $\square n$) $\alpha/\beta, D/L-Y \dots \text{ose/oside}$

X : nom du glucide 1 **Y :** nom du glucide 2

n : numéro de carbone impliqué dans la liaison osidique

Osyl/osido: cela signifie que la fonction hémiacétalique du premier ose est engagée dans la liaison

Pour les cétoses le carbone anomérique est le C2 donc il suffit d'appliquer cette formule générique en remplaçant 1 par 2.

III-2-3 Les holosides

III-2-3-1 Les oligosides

Un oligoholoside ou oligoside est constitué d'un nombre faible de résidus d'oses (de 2 à 10 unités) liés entre eux par des liaisons osidiques. Selon le nombre de résidus d'oses qui entre dans la constitution de l'oligoside, on aura un diholoside, triholoside....etc.

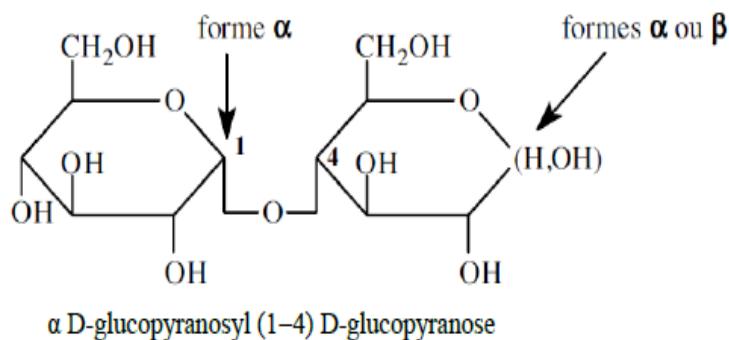
Les oligosides les plus abondants sont des diholosides. Trois diholosides existent à l'état libre, leur formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$, il s'agit du lactose (lait animal), du saccharose (végétal) et du thréalose (hémolymphe des insectes, champignons). Les autres proviennent de l'hydrolyse de polyosides. Selon le mode de liaison des deux oses constitutif, on distingue deux types de diholosides, diholosides réducteurs et diholosides non réducteurs.

A- Les diholosides réducteurs

A1- Le maltose

Le **maltose** est formé par l'union de 2 molécules de **glucose** unies par une liaison α 1-4.

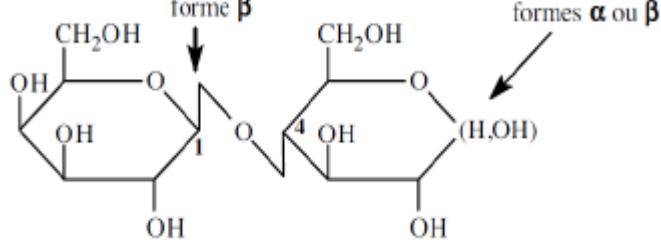
Il est le résultat de l'hydrolyse de **polyosides** comme l'amidon et le glycogène, par les **amylases**, lors de la digestion. Il est lui-même hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la **maltase** (α -glucosidase).



α D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose

A2- Le lactose

Le **lactose** est formé d'une molécule de **galactose** et d'une molécule de **glucose** unies par une liaison β 1-4. Il est présent dans le lait de tous les mammifères et il est hydrolysé par la **lactase** (β - galactosidase).



β D-galactopyranosyl (1-4) D-glucopyranose

A3- Isomaltose

C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Il est formé de deux molécules de glucoses reliés par une liaison de type (**α1-6**).

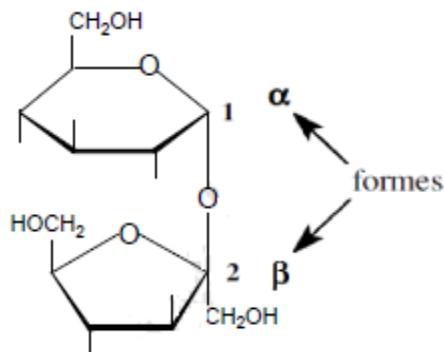
A4- Cellobiose

C'est un produit de dégradation de la cellulose. Il est formé de deux molécules de glucose lié par une liaison osidique de type (**β1-4**).

B- Les diholosides non réducteurs

B1- Le saccharose

Dit aussi sucre de table, est formé d'un résidu de glucose et d'un résidu de fructose lié entre eux par une liaison osidique ($\alpha 1-2\beta$). C'est un diholoside que l'on trouve dans les végétaux. Produit intermédiaire de la photosynthèse, Il est mis en réserve dans les tiges de la canne à sucre et dans les racines des betteraves.

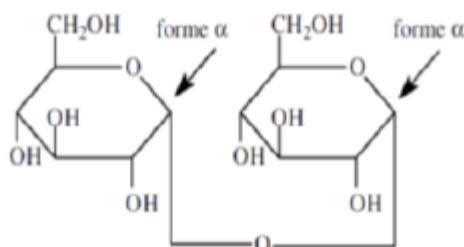


α D-glucopyranosyl (1-2) β D-fructofuranoside

Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec la **saccharase** (ou sucrase) intestinale qui a une activité α -glucosidase, et aussi par l'**invertase**, enzyme qui a une activité **B-fructosidase**.

B2- Tréhalose

Le tréhalose est formé de deux résidus de glucose liés par une liaison osidique ($\alpha 1-1\alpha$). C'est un diholoside que l'on trouve dans les champignons, les bactéries ou encore dans l'hémolymphé d'insectes.

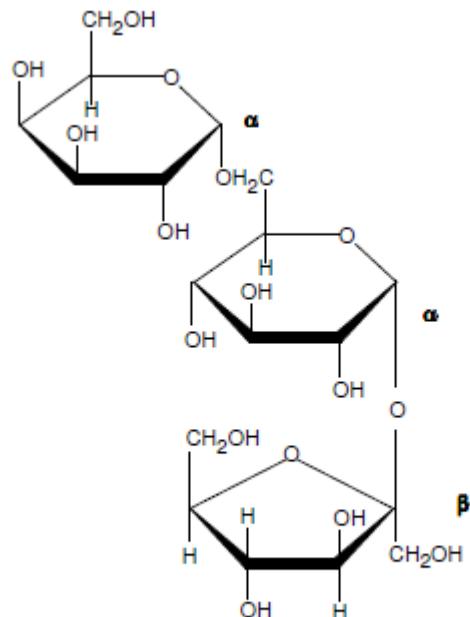


α D-glucopyranosyl (1-1) α D-glucopyranoside

- Le tréhalose est hydrolysé par la **tréhalase**.

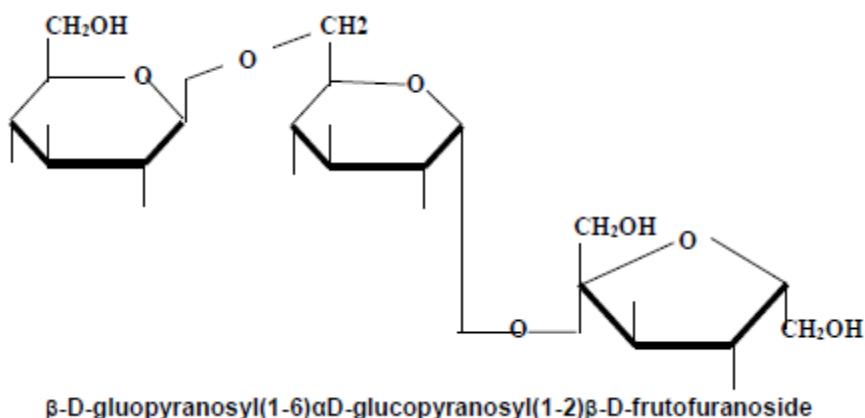
D- Les triholosides: Deux triholosides sont trouvés à l'état naturel, le **raffinose** et le **gentianose**.

D1- Le raffinose: c'est le plus répandu, présent dans de nombreux végétaux, et en particulier dans la betterave et éliminé lors du raffinage du sucre.



α -D-galactopyranosyl(1-6) α -D-glucopyranosyl(1-2) β -D-frutofuranoside

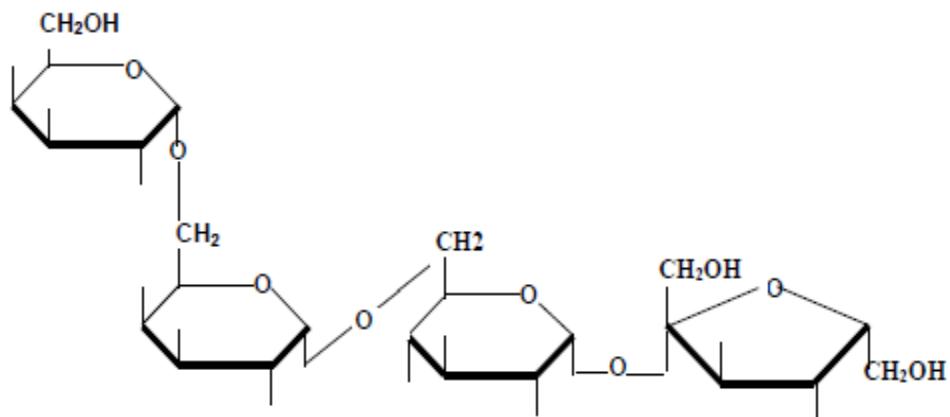
D-2 Gentianose: présent dans la gentiane.



β -D-gluopyranosyl(1-6) α -D-glucopyranosyl(1-2) β -D-frutofuranoside

E- Les tétraholosides

E1- Stachyose



α -D-galactopyranosyl (1-6) α -D-galactopyranosyl(1-6) α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranoside

III-2-3-2 Les polyosides

Les polyosides ou les polysaccharides sont constitués par l'enchainement de quelques dizaines jusqu'à plusieurs centaines ou milliers d'oses formant de grands polymères. Ils diffèrent par :

- La configuration des oses et le type de liaison
- La présence de chaines latérales branchées
- Le nombre d'unités polymérisées qui est souvent variable.

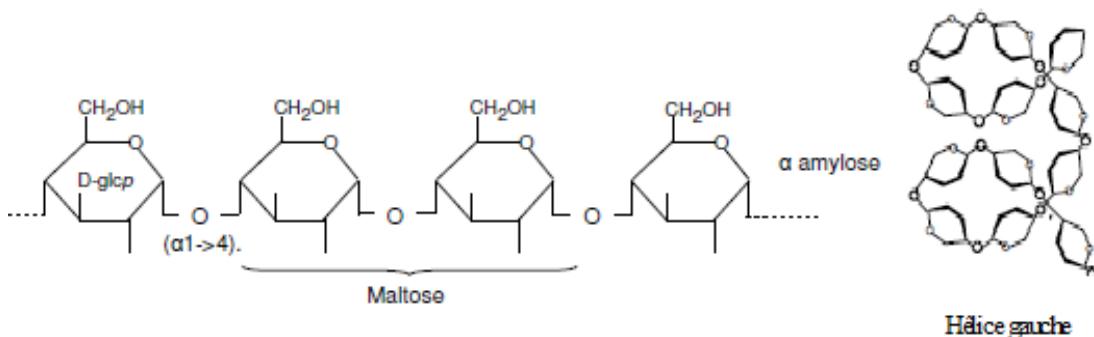
Ils ont deux rôles principaux:

- Celui de **réserve énergétique** (amidon, glycogène...) dont les oses sont associés par des liaisons osidiques en position α).
 - Celui de matériau de **structure et de soutien** (cellulose, chitine), de protection ou de cohésion tissulaire (pectines, protéoglycans), dont les oses sont associés par des liaisons osidiques en position β).
- ❖ On distingue deux classes de polyosides selon les produits de leur hydrolyse totale:
- **Polyosides homogènes:** formés d'un seul type d'ose.
 - **Polyosides hétérogènes:** formés de différents types d'oses et/ou dérivés d'oses.

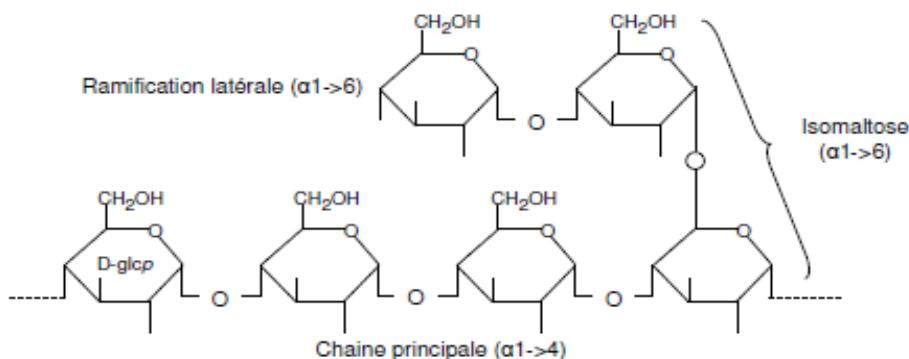
A- Les homopolysaccharides (Polyosides homogènes)

A1- Polysaccharides de réserve

- a- **Amidon:** L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide. Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon. Il est constitué principalement d'amylose (10 à 30%) et d'amylopectine (70 à 90%).
- **L'amylose**, soluble dans l'eau tiède, est un polymère formé de longues chaînes linéaires non ramifiées, d'unités de D-glucose (1000 à 4000 unités) unies par des liaisons $\alpha(1 \rightarrow 4)$. Cette chaîne linéaire prend la forme d'une hélice gauche (6 à 8 résidus de glucose par tour d'hélice) stabilisée par des liaisons hydrogènes.

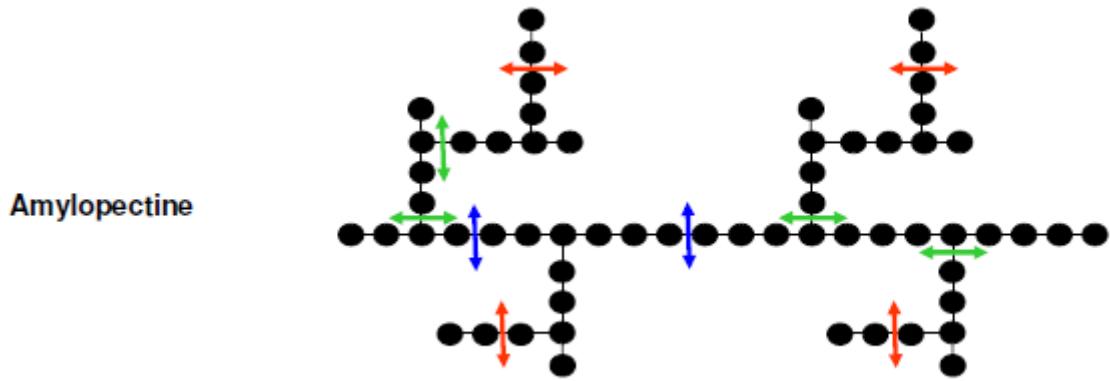


- **L'amylopectine**, donne à chaud un empois visqueux (gel), est un polymère de résidu de D-glucose liés par des liaisons ($\alpha 1-4$) (Chaines identiques à celles de l'amylose) avec des ramifications qui se répètent environ tous les 20 à 30 résidus de glucose; les points de branchement mettent en jeu des liaisons de type ($\alpha 1-6$).



❖ Dégradation enzymatique de l'amidon

- Les α -amylases sont des ($\alpha 1-4$) endoglycosidases (bleue) qui agissent sur des polymères de glucose d'au moins trois résidus.
- Les α -amylases sont des ($\alpha 1-4$) exoglycosidases (rouge) libèrent des maltoses des extrémités non réductrices.
- Les Enzymes débranchantes sont des ($\alpha 1-6$) endoglycosidases (vert).

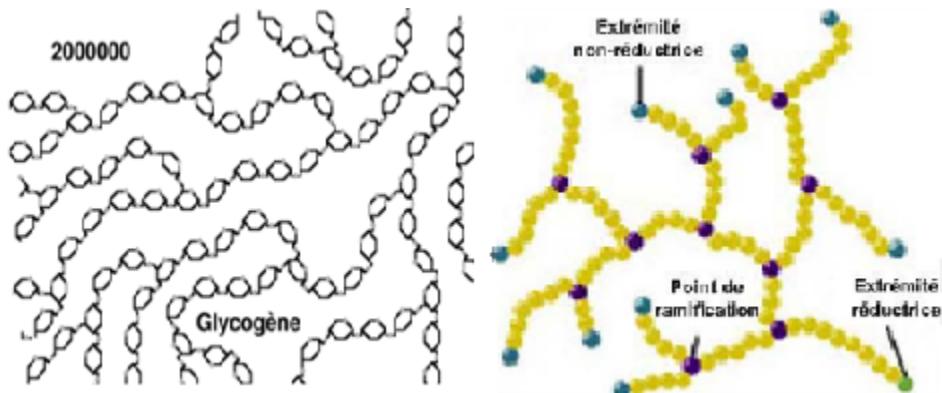


b- Le glycogène: C'est la forme de stockage du glucose chez les animaux, localisé essentiellement au niveau hépatique et musculaire.

Le glycogène est un polymère formé par des molécules de glucose liées par des liaisons glycosidiques ($\alpha 1-4$) et avec des branches formées par liaison glycosidique $\alpha 1-6$. Donc Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine (60000 résidus).
- 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 que celle de l'amylopectine.



❖ Dégradation du glycogène

- Le glycogène alimentaire est dégradé comme l'amylopectine.
- Dans le foie et le muscle, une glycogène-phosphorylase active le glucagon dans le foie, ou l'adrénaline dans le muscle, dégrade séquentiellement le glycogène en libérant un résidu α -glucose-1-phosphate.

c- Inuline : c'est un composé de réserve, un polymère de β -D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons (β 2-1) que l'on trouve chez certains végétaux: dahlias, artichauts, topinambours.

d- 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.

A2- Polysaccharides de structure

a- La cellulose

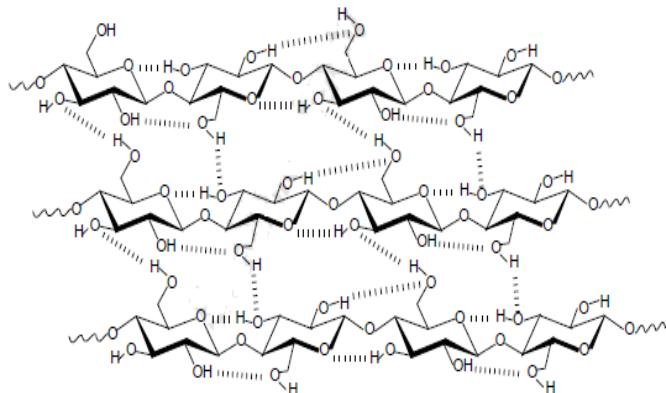
Constituant majeur des fibres des parois végétales. Elle est constituée de longues chaînes, formées de résidus de D-glucose (5 à 15000 unités) reliées par des liaisons (β 1-4) glucosidiques sans aucune ramifications.

Autour de ces liaisons glycosidiques, les résidus successifs sont inversés de 180° l'un par rapport à l'autre; ceci favorise la linéarité des chaînes qui est stabilisée par les liaisons hydrogènes intramoléculaires.

❖ Dégradation de la cellulose

La dégradation de cellulose est réalisée par des β -glucosidases (les cellulases). Cette hydrolyse conduit au cellobiose qui sera hydrolysé en glucose par les cellobiases.

La cellulose n'est pas hydrolysable par les sucs digestifs de l'homme (ne contiennent pas les systèmes enzymatiques nécessaires à l'hydrolyse des liaisons β -osidiques) par contre les ruminants (herbivores) abritent dans leur tube digestif des bactéries saprophytes qui produisent les β -glucosidases nécessaires pour la dégradation de cellulose.



c- chitine

La **chitine** est un polymère linéaire constitué de résidus de **N-acétyl-D-glucosamine**; liés par des liaisons glycosidique (β 1-4). Elle diffère de la cellulose que par le C2 du glucose: son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine. Elle représente le constituant majeur de l'exosquelette des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes) et des **parois cellulaires** de la plupart des champignons et levures.

B- Les hétéropolyosides (les polyosides hétérogenes)

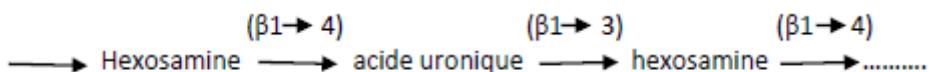
Ce sont des polymères de 2 ou plusieurs types d'oses et/ou dérivés d'oses.

Les **araboxylanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose. Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

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

B1- les glycosaminoglycans (GAG) ou anciennement mucopolysaccharides sont des **hétéropolysaccharides** de longues chaînes linéaires résultant de la condensation d'un grand nombre d'unités disaccharidiques élémentaires formées généralement:

- **d'une hexosamine**, souvent acétylée, sulfatée ou non: N-acétylglucosamine ou N-acétylgalactosamine
 - **d'un acide hexuronique**: acide glucuronique, unis par des liaisons ($\beta 1\text{-}4$) et ($\beta 1\text{-}3$).



Les glycosaminoglycans couramment rencontrés incluent l'hyaluronane, la chondroitine sulfate, le dermatane sulfate, Héparine/ Héparine sulfate, Kératane sulfate.

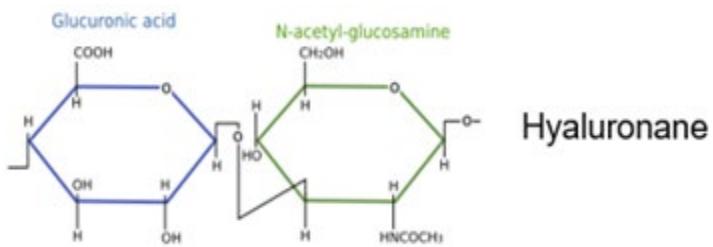
La majorité de ces composés se trouvent dans la matrice extracellulaire (tissu conjonctif), dans les membranes plasmiques et quelques-uns sont intracellulaires.

a- Acide hyaluronique ou hyaluronane

C'est un polymère constitué d'acide- β -glucuronique et de *N*-acétylglucosamine reliés par une liaison β (1→3). Il entre dans la composition de la peau, le liquide synovial, l'humeur vitrée des yeux...

Il joue un rôle important dans le tissu conjonctif en contrôlant la perméabilité interstitielle et en servant de lubrifiant pour les articulations.

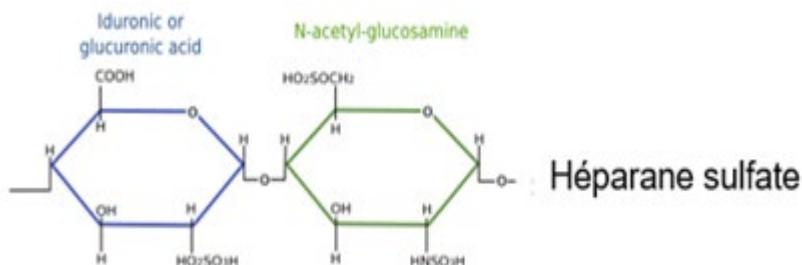
Contrairement aux autres glycosaminoglycane, l'hyaluronane n'est pas un composé sulfaté et n'est pas lié par covalence à des protéines porteuses.



b- Héparine/ Héparine sulfate

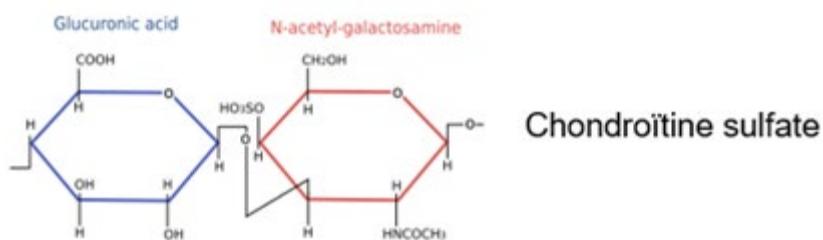
Substance anticoagulante existant particulièrement dans le foie, le poumon, les muscles et aussi dans tous les tissus à très faibles concentrations.

C'est un polymère de motif disaccharidiques l' α -glucuronate-2-sulfate (1-4) glucosamine (2-6) sulfate.



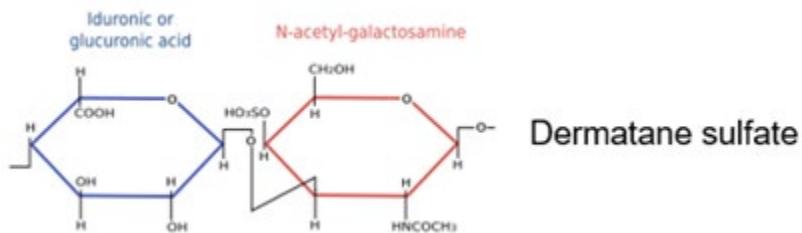
c- Chondroitine sulfate

Glycosaminoglycane sulfaté dont la structure polyosidique contient des acides glucuroniques, qui alternent avec des molécules de N-acétyl-galactosamine, formant des maillons dihexosidiques (β -glucuronosido (1-3) β -N-acétylgalactosamine) attachés au C4 de l'acide glucuronique du maillon suivant. Les radicaux sulfuriques sont attachés au C4 ou au C6 des galactosamines. Il constitue le cartilage, tissu conjonctif...



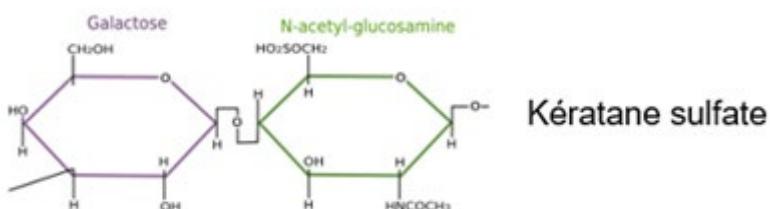
d- Dermatane sulfate

Glycosaminoglycane sulfaté (dérive de la Chondroitine sulfate) dont la structure polyosidique ne contient pas d'acide glucuronique, mais de l'acide L-iduronique qui alterne avec les molécules de N-acétylgalactosamine, formant des maillons dihexosidiques (L-iduronosido (1-3) β -N-acétylgalactosamine) attachés au C4 de l'acide iduronique du maillon suivant. Les radicaux sulfuriques sont attachés au C4 des galactosamines.



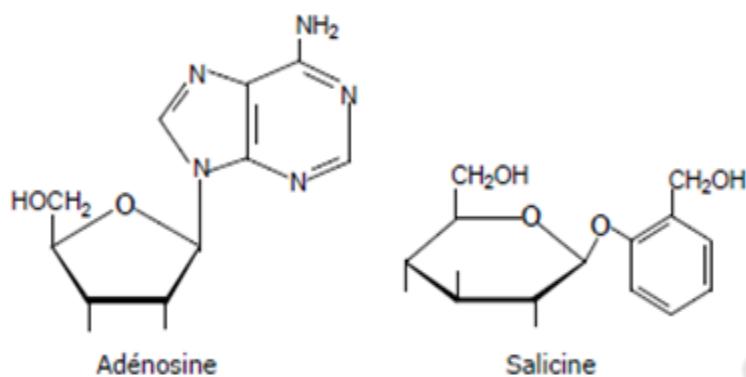
e- Kératane sulfate

Glycosaminoglycane sulfaté dont la structure polyosidique ne contient pas d'acide uronique, mais du D-galactose qui alterne avec les molécules de N-acétyl-D-glucosamine, formant des maillons dihexosidiques (β -galactosido (1-4) β -N-acétylglucosamine) attachés au C3 du galactose du maillon suivant. Les radicaux sulfuriques sont attachés au C6 des glucosamines. Comme la plupart des glycosaminoglycanes, les kératane-sulfates font partie des édifices glycoprotéiniques, les protéoglycanes, des tissus conjonctifs, en particulier du derme, du cartilage et de la cornée.



III-2-4 les hétérosides

Les hétérosides sont des molécules résultant de l'association covalente d'un ose ou d'un oligoside et d'une fraction non glucidique appelée **aglycone**. L'aglycone peut être de nature très variée. L'association implique le groupement hydroxyle porté par un carbone anomérique de l'ose ou de l'oligoside et un atome de l'aglycone pouvant être un oxygène (O-hétéroside), un azote (N-hétéroside) etc. **L'adénosine** et la **salicine** sont respectivement deux exemples des N-hétérosides et des O-hétérosides.



- ❖ Les glycanes peuvent se lier aux lipides ou aux acides aminés des peptides ou des protéines par l'intermédiaire de liaisons glycosidiques pour former des glycoconjugués (Glycolipides, glycoprotéines, protéoglycannes, peptidoglycannes).

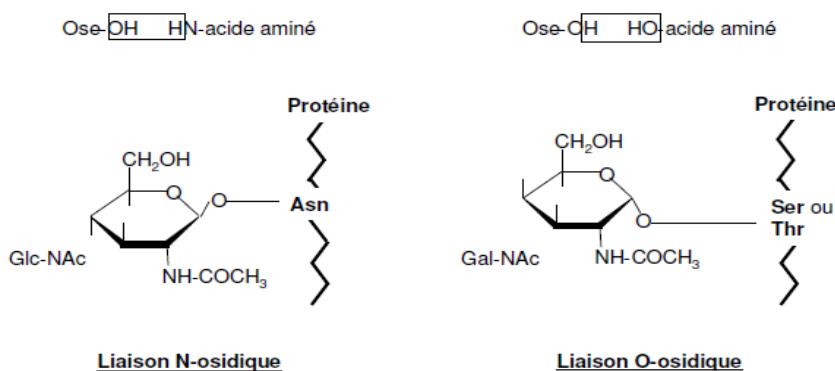
A- Les Glycolipides

Sont des associations d'oligo ou de polyosides avec des lipides. Ils sont présents sur les faces externes des membranes cellulaires.

- Certains types de glycolipides (les glyceroglycolipides) existent chez les végétaux, les autres glycolipides (les glycosphingolipides) existent dans les membranes des cellules animales.
- Chez les animaux supérieurs, les glycolipides (cérébrosides et gangliosides) interviennent dans la transmission nerveuse, l'immunité dans les tissus et la reconnaissance moléculaire inter-cellulaire.

B- les glycoprotéines (GP): sont des protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%). 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**.



B1- les protéoglycannes (PG)

Ce sont des molécules en général très volumineuses, composées par l'association covalente de protéines et de polymères glucidiques appartenant à la famille des glycosaminoglycannes (GAG).

B2- les peptidoglycannes

Réseau de polyosides reliés par de nombreux petits peptides. Ils entrent dans la composition des parois des bactéries.