



جامعة سيدي محمد بن عبد الله
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah
كلية الطب و الصيدلة فاس
ⵜⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès

COURS DE BIOCHIMIE STRUCTURALE

STRUCTURE ET PROPRIETES DES GLUCIDES

Pr Jaouad EL HILALY

2024 - 2025

Sommaire

I. Introduction générale	3
II – Structure des monosaccharides	5
A. les deux familles des Monosaccharides sont des aldoses et cétooses.....	5
B. Les monosaccharides ont des centres asymétriques	6
C. Filiation des oses.....	11
D- Structure cyclique des oses: Anomères	13
III. Propriétés des oses	18
A- propriétés physiques	18
B- Propriétés chimiques.....	19
1- Propriétés dues à la fonction carbonyle	19
2-Propriétés dues à la fonction alcool	26
3-Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins	29
IV-- Oses et leurs dérivés d'intérêts biologiques	31
V-Les osides	36
A- Les oligosides	36
B -Polysaccharides.....	42
1-Homopolysaccharides ou homoglycanes	43
2 Hétéropolysaccharides ou hétéroglycanes	46
C- Hétérosides.....	47

Objectifs

Q1: Quels sont les différents types de glucides?

Obj1: être capable de définir les monosaccharides, les disaccharides et les polysaccharides et de reconnaître les exemples.

Q2: Pourquoi les oses monoascharides sont chiraux, et comment ceci influence Les nombres et les types des isomers?

Obj2: être capable d'identifier le carbone chiral des monoasaccharides, prédire leur nombre d' isomères des différents, et identifier les paires d'énantiomères.

Q3: quelles sont les structures des monosaccharides, et comment sont elles représentées leurs formules

Obj3: être capable d'expliquer les relations entre les chaînes linéaires et cycliques des structures des monosaccharides, décrire leurs isomères, et montrer comment sont 'ils représentées dans les projections de Fischer et les formules cycliques ?

Q4: Comment les monosaccharides réagissent' ils avec les agents oxydants et les alcools?

Obj1 : être capable de reconnaître les glucides réduits et les produits de leur oxydation, reconnaître les acétals des monosaccharides, et décrire les liaisons osidiques des disaccharides;

Q5 : Quelles sont les structures de certains disaccharides importants?

Obj5: être capable d'identifier les monosaccharides combinés dans les principaux disaccharides (le maltose, le lactose et le saccharose) et de décrire les types de liaisons entre les monosaccharides

Q6 : Quelles sont les fonctions de certains glucides importants ayant des monosaccharides structurellement modifiés?

Obj6: être capable d'identifier les fonction de la chitine, de l'héparine, des glycoprotéines, et des polysaccharides du tissu connectif.

Q7 : Quelles les structures et les fonctions du cellulose, de l'amidon, et du glycogène?

Obj7: être capable de décrire les monosaccharides et les liaisons de ces polysaccharides, et leur destinée métabolique

Concepts clés

Acide aldrique - Acid Aldonique - Acide uronique - Aldose -Aldonolactone - Alginates - Anomère α - Anomère β - Carbone anomérique - Amidon- Carbohydrate - Cellulose - Cétose - Chitine - Chondroïtine - Dégradation de Wohl - Dextrane - Disaccharide - Enantiomère - Epimère- Furfural - Glycogène - Glycoside - Glycosaminoglycans - Hétérosides- Héparine- Héxose - Hyaluronate - Inuline - Lactose - Liaison glycosidique - Monosaccharide - Mutarotation - Osazones - Pentose - Peptidoglycane - Polysaccharide - Projection de Fischer - Projection de Haworth - Sugar réducteur - Réactif de Fehling - Réactif de Benedict - Réactif de Tollens - Saccharose - Stereoisomers - Sugars aminés - Sucres Deoxy - Synthèse de Kiliani Fischer - Tetrose- Triose

I. Introduction générale

Les glucides (carbohydrates), le plus abondant groupe de molécules organiques naturelles, représentent approximativement 50 % de la biomasse terrestre.

Historiquement, le mot carbohydrate était attribué à ce groupe de composés parce que la formule moléculaire des carbohydrates simples peut être écrite comme $C_n(H_2O)_n$, faisant ainsi d'eux des **hydrates de carbones**.

Ils sont simples ou complexes, ayant aussi peu que **3** ou autant que des **milliers** d'atomes de C.

Les monosaccharides ont plusieurs groupes fonctionnels (carbonyle, hydroxyle, amine...), ce qui leur permet de subir une variété de changements structuraux et de réactions chimiques :

- Ils réagissent entre eux pour former des **disaccharides** et des **polysaccharides**.
- Ils réagissent avec les alcools, les lipides et les protéines pour former des biomolécules fonctionnelles.
- Leurs structures et propriétés peuvent être comprises en appliquant les principes de base de la **chimie organique**.
- Sont communément référés aux sucres et à l'amidon, sont des aldéhydes et des cétones polyhydroxylés, ou composés qui peuvent être hydrolysés en eux.

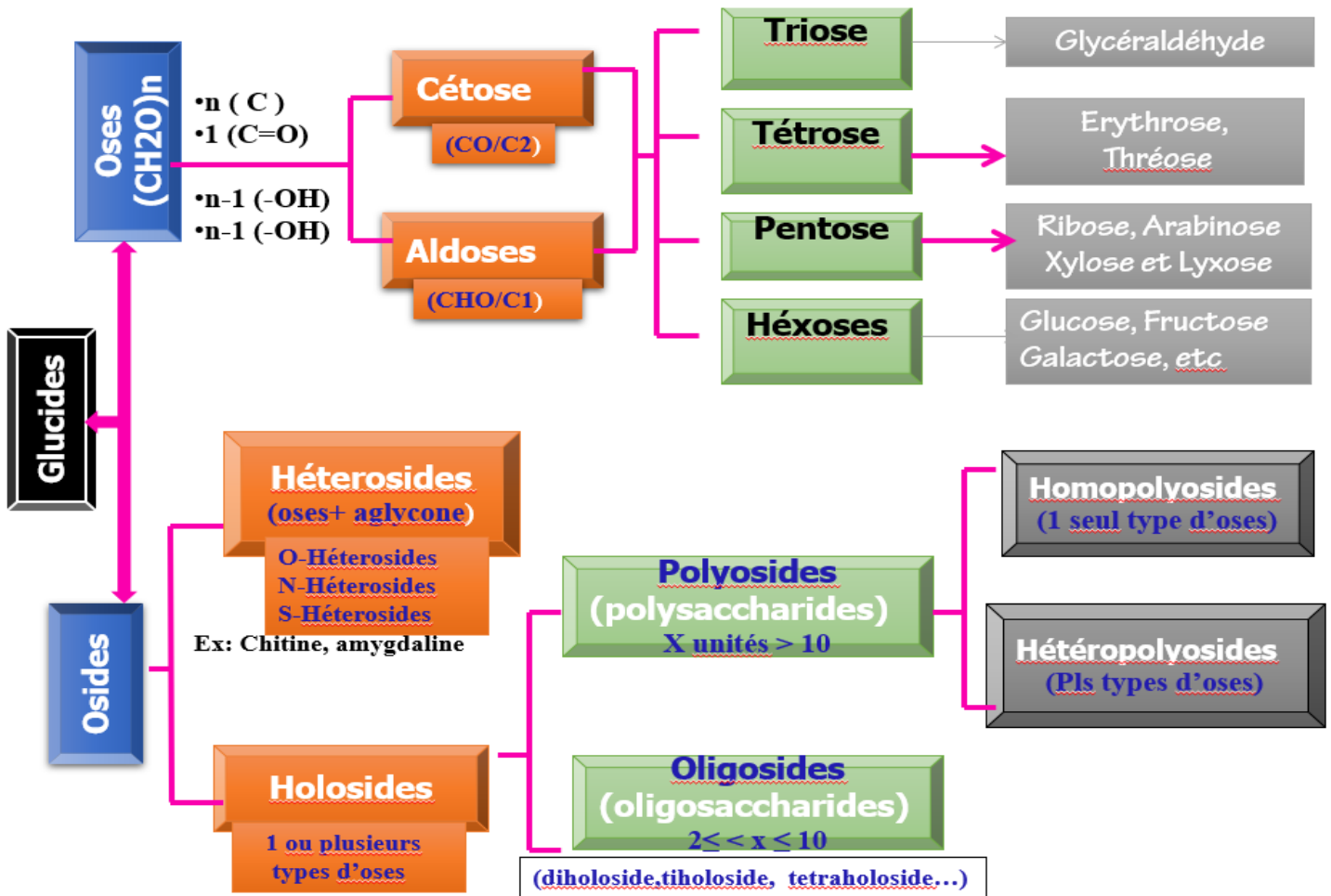
Importance biologique des glucides

- Polysaccharides insolubles : rôle structural et protecteur : paroi bactérienne, plantes, tissus connectifs des animaux,
- Autres polysaccharides lubrifient les articulations squelettiques.
- Ils participent dans la reconnaissance et l'adhésion entre les cellules.
- 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides.
- Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène).
- Eléments de soutien (cellulose).
- Ils sont des constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ATP, NAD(P)H...
- Parfois, d'autres atomes font parties des glucides, comme l'azote des acides aminés (AA) certains de ces produits telle que la **glucosamine** a la capacité de moduler les douleurs articulaires.
- Le glucose réjouit d'une importance biologique primordiale :
 - Principal carburant des tissus,
 - Unique carburant du fœtus,
 - Tous les glucides alimentaires sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie,
 - Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.
- Processus de fertilisation : l'ovule attire le SPZ par l'intermédiaire d'un tétrasaccharide (**Sialyl-Lewis^X**) attaché sur O-glycan à la surface cellulaire.

Classification des Carbohydrates

Il y a une variété de schémas de classification étroitement liés ; le plus utilisé divise les carbohydrates en **3** groupes selon le nombre d'unités simples d'oses (monosaccharides):

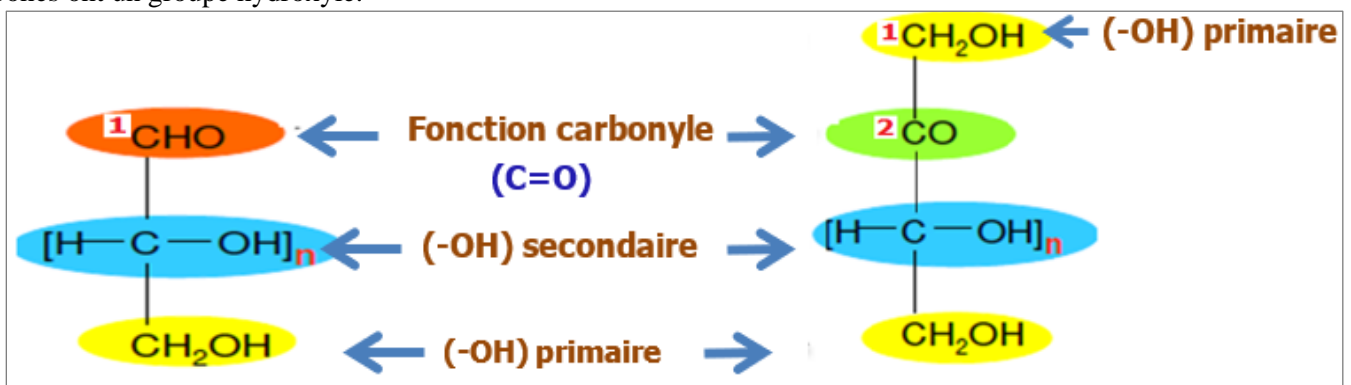
- Les **monosaccharides** contiennent une seule unité simple.
- Les **disaccharides** contiennent deux unités d'oses.
- Les **polysaccharides** contiennent plusieurs unités comme polymères- la plupart sont formés par le glucose comme unité monosaccharidique.



II – Structure des monosaccharides

A. les deux familles des Monosaccharides sont des aldoses et cétoses

Les plus simples des glucides, généralement ont une chaîne de 3-6 C (qq fois 7, voir 8 C), avec un groupe carbonyle, situé soit sur le carbone terminal **C1**, ou sur le carbone qui lui est adjacent (**C2**). Généralement, le reste des carbones ont un groupe hydroxyle.



Les monosaccharides sont Classifiés selon :

Le nombre d'atomes de C présents dans la molécule. Ainsi, un ose contenant le groupe fonctionnel **aldéhyde** est appelé **aldose**, et un ose contenant un groupe **cétone** est nommé **cétose**.

Ces deux classifications sont fréquemment combinées :

- Un aldose C₄ est nommé **aldotétrade**.
- Un cétose C₅ est nommé **cétopentose**.

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

Nb C		Nom générique
3	trioses	aldotrioses, cétotrioses
4	tétrade	aldotétrade, cétotétrade
5	pentoses	aldopentoses, cétopentoses
6	hexoses	aldohexoses, cétohexoses
7	heptoses	aldohéptoses, cétoheptoses

(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$

(2) $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$

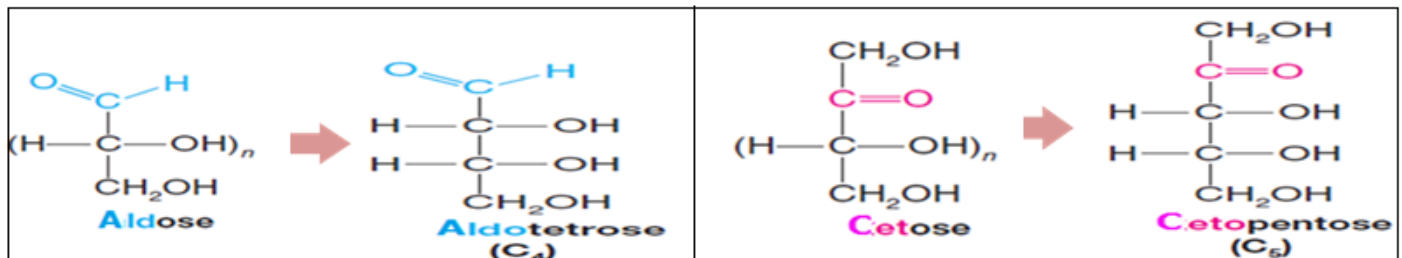
(3) $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$

(4) $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$

(5) $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$

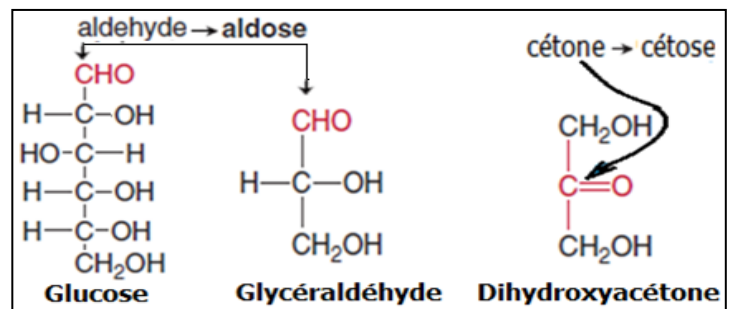
(6) $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$

(7) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$



Le **Glycéraldéhyde (GAD)** et le **dihydroxyacétone (DHA)** sont les plus simples des aldoses et des cétoles, respectivement. Les deux oses ont la même formule moléculaire C₃H₆O₃; ils sont donc des **isomères constitutionnels** (même formule mais un arrangement d'atomes différent).

Le glucose est l'aldose le plus fréquent. Tous les glucides ont des noms communs sauf ceux du Gly et du DHA qui ne se terminent pas par le suffixe **-ose**.



B. Les monosaccharides ont des centres asymétriques

1 - Stéréochimie des carbohydrates : Projection de Fischer

a. Stéréoisomérisie et chiralité

Les glucides ont souvent plusieurs centres **de chiralité**, d'où la nécessité d'une **représentation stéréochimique**.

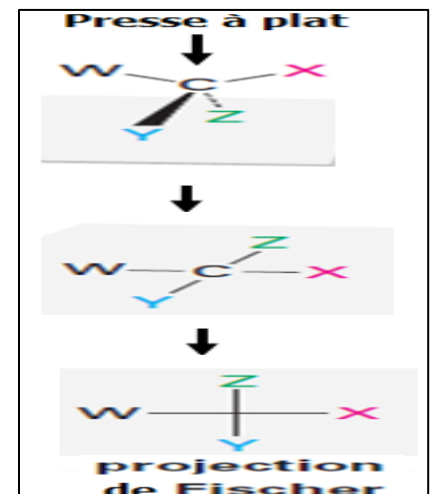
En 1981, **Emil Fischer** suggéra une méthode de la projection du C tétrahyrique sur une surface plane.

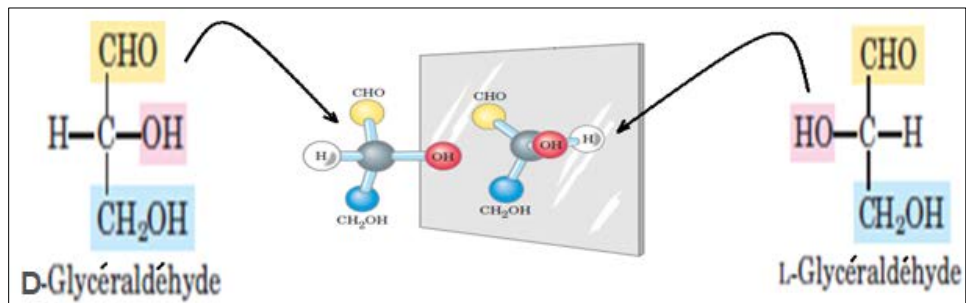
Le **C tétrahyrique** est représenté dans la projection de Fischer par deux lignes croisées :

- La **ligne horizontale** représente les liaisons **sortant** de la page.
- La **ligne verticale** représente les liaisons **entrant** dans la page.

b. Séries D & L des oses

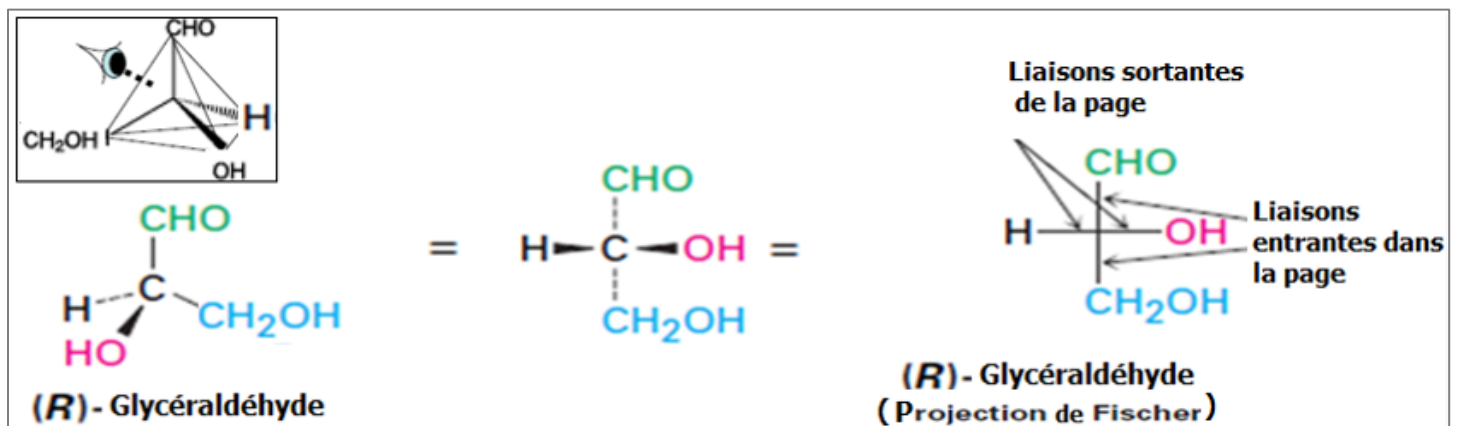
GHA et DHA sont les plus simple des oses. Seul le GHA contient un centre chiral et par conséquent, il a deux énantiomères.





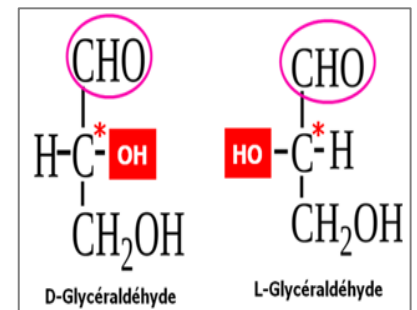
Seul l'énantiomère **dextre** se produit naturellement. Il tourne le plan de la lumière polarisée dans le sens de l'aiguille d'une montre, noté **(+)**

Comme **(+)-GHA** avait été configuré **R-GHA** à C2, Il peut être représenté dans la projection de Fischer comme suite :



Bien que le **système R, S** est largement accepté aujourd'hui comme une configuration standard, la configuration des glucides est communément désignée en utilisant le **système D, L** proposé par Fischer (1981).

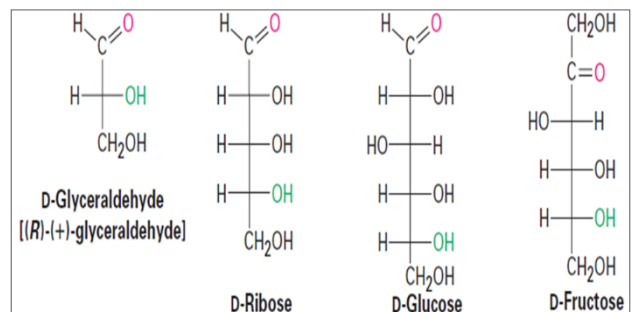
Fischer sut que l'un des énantiomères du GHA avait une rotation spécifique de $+13,5^\circ$ et l'autre de $-13,5^\circ$. Il désigna arbitrairement les 2 énantiomères par D et L sans savoir expérimentalement le **pouvoir rotatoire spécifique** de chacun : D pour celui qui un **pouvoir rotatoire positif**, et L pour celui qui un **pouvoir rotatoire négatif**.



En 1952, les propositions de Fischer pour le système D, L ont été confirmées.

D-GHA et L-GHA servent de point de référence pour la configuration relative de tous les aldoses et cétooses. Le point de référence est le **pénultième carbone** (avant-dernier) :

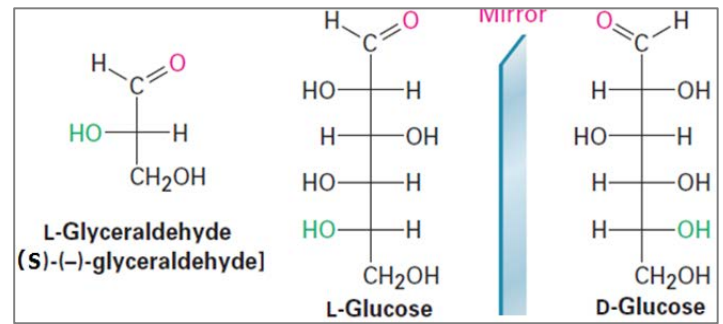
- Un **D-ose** a la même configuration dans son **pénultième C** comme le D-GHA (son groupe $-OH$ est à droite sur la projection de Fischer).



Un **L-ose** a la même configuration dans son pénultième C comme le **L-GHA** (son groupe –OH est à gauche sur la projection de Fischer).

Contrairement aux D-monosaccharides, les L-monosaccharides ont une configuration **S** au pénultième **chiral C** avec un OH orienté à gauche sur la projection de Fischer.

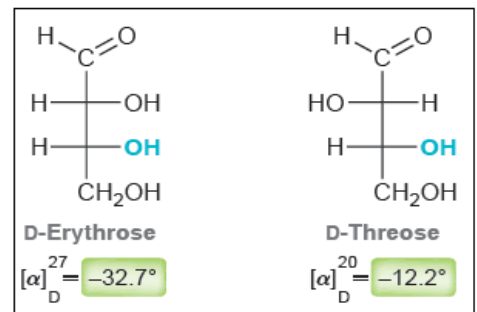
Les D-monosaccharides est l'image miroir de L-monosaccharides correspondants : tous les centres chiraux sont opposés :



- Les notations D et L n'ont aucun rapport avec le **pouvoir rotatoire** des sucres ; un D-ose peut être **dextrogyre** ou **lévogyre**: le préfix D indique seulement que OH du pénultième centre chiral est à droite sur la projection de Fischer.
- Le système D, L des oses décrit uniquement la configuration d'un seul centre chiral et ne dit rien à propos de la configuration des autres centres asymétriques.

Si le D-glycéraldéhyde est dextrogyre (par définition), autre D-oses ne le sont pas nécessairement. Par exemple, **D-érythrose** et **D-thréose** sont effectivement **lévogyres**.

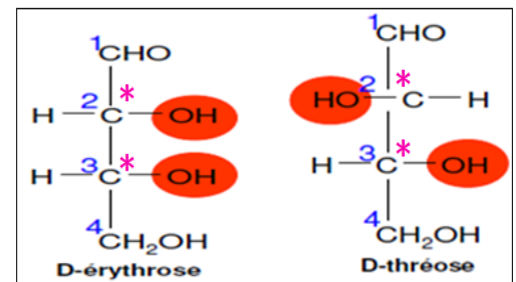
Dans ce contexte, le D ne fait plus référence à la direction dans laquelle la lumière polarisée est mise en rotation. Toutefois, il signifie que le **centre chiral** le plus bas (le plus loin du groupement carbonyle a une configuration R comme il le fait dans le (+)-glycéraldéhyde. Semblablement, L-oses ne sont pas nécessairement Lévygyres, mais un L-ose est simplement l'énantiomère du D-ose correspondant.



b. Configuration des oses

Tout *C (C chiral) est défini par sa configuration absolue décrivant l'arrangement dans l'espace des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié.

- Deux *C adjacents avec une même configuration absolue R ou S forment un **couple érythro** (ex : D-erythrose).
- Deux *C adjacents avec deux configurations absolues opposées forment un **couple thréo** (D-thréose).

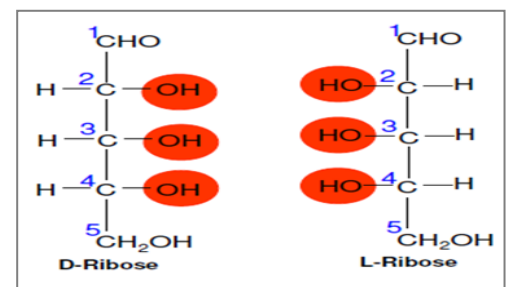


Il existe un nom commun pour chaque combinaison de configurations. Ex: le ribose est un aldopentose dont les **3** *C ont la même configuration absolue: **érythro 2 à 2**

La **configuration érythro** optiquement inactive est dite **méso**.

Un mélange dont l'activité optique globale est nulle : **mélange racémique**.

Le nombre n des structures moléculaires possibles avec **n***C suit une progression géométrique : **2ⁿ** (stéréoisomères).



Ex1 : Aldotétraoses ont deux C^* :

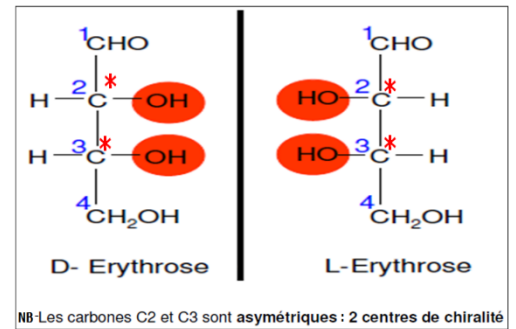
- $2^2 = 4$ stéréoisomères possibles, ou 2 paires D, L d'énantiomères appelés **érythrose** et **thréose**.

Ex 2 : Aldopentoses à 3 C^* :

- $2^3 = 8$ stéréo-isomères possibles = 4 paires D, L d'énantiomères : **ribose, arabinose, xylose** and **lyxose**
D-Ribose : ARN ; L-arabinose: Plusieurs plantes ; Xylose: végétaux et animaux

Ex3 : Aldohéxoses à 4 C^* :

- 2^4 stéréoisoméris possibles or 8 paires D, L d'énantiomères : **allose, altrose, glucose, mannose, gulose, idose, galactose, et talose**. Les plus répandus sont :D-glucose(amidon et cellulose), D-gal (gums and fruit pectins)
- D-mannose et D-talose sont produit naturellement mais en faible abondance.

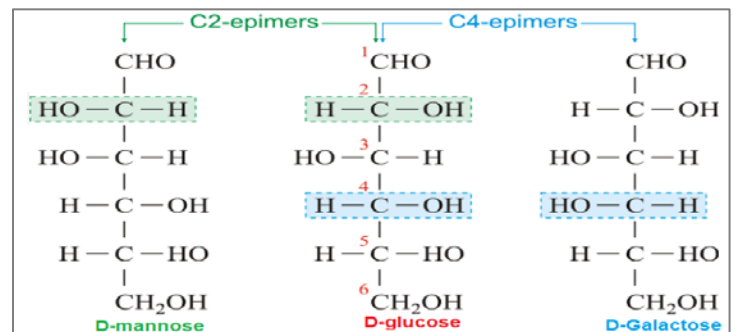


Le cétriose (dihydroxyacétone) est une molécule achirale, il n'a pas d'activité optique (pas de pouvoir rotatoire), donc son image dans un miroir est la même.

c. Epimérie

Deux épimères sont deux isomères qui ne diffèrent que par la configuration absolue d'un seul centre chiral.

Ex: **D-galactose** et **D-mannose** sont deux épimères de **D-glucose** en **C2** et **C4** respectivement. Chaque épimère ne diffère de D-glucose que par la configuration d'un seul centre chiral.



e. Diastéréoisoméris

On appelle **diastéréoisomères** des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères. Pour concevoir un diastéréoisomère à partir d'une molécule possédant plusieurs centres de chiralité, il suffit de changer la configuration absolue d'un de ses centres de chiralité.

Le **D-glucose** et le **D-gulose** sont **diastéréoisomère** car ils diffèrent par la configuration de 2 sur 4 de leur carbone asymétriques.

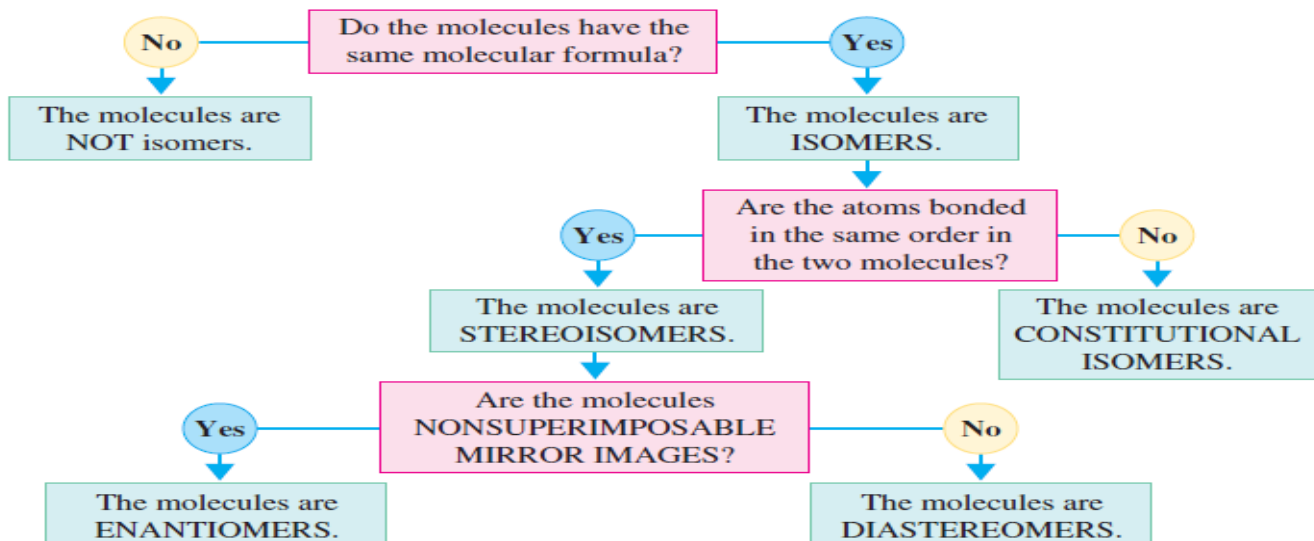
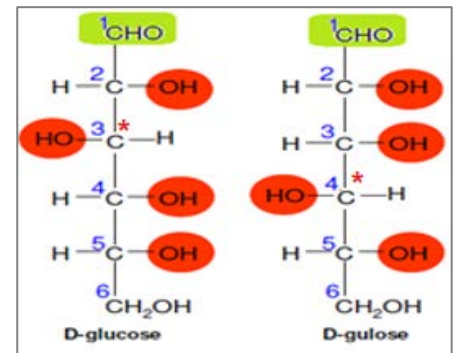
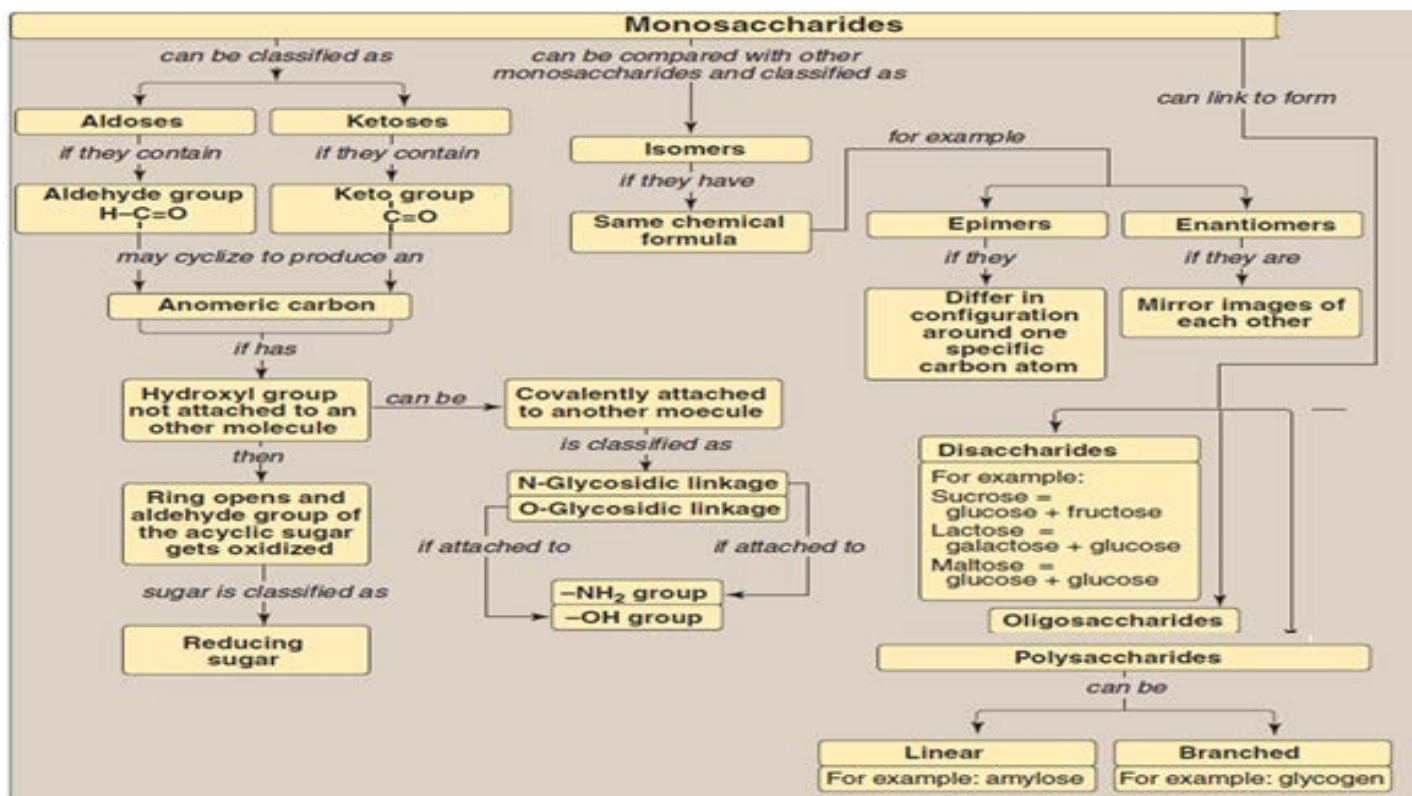
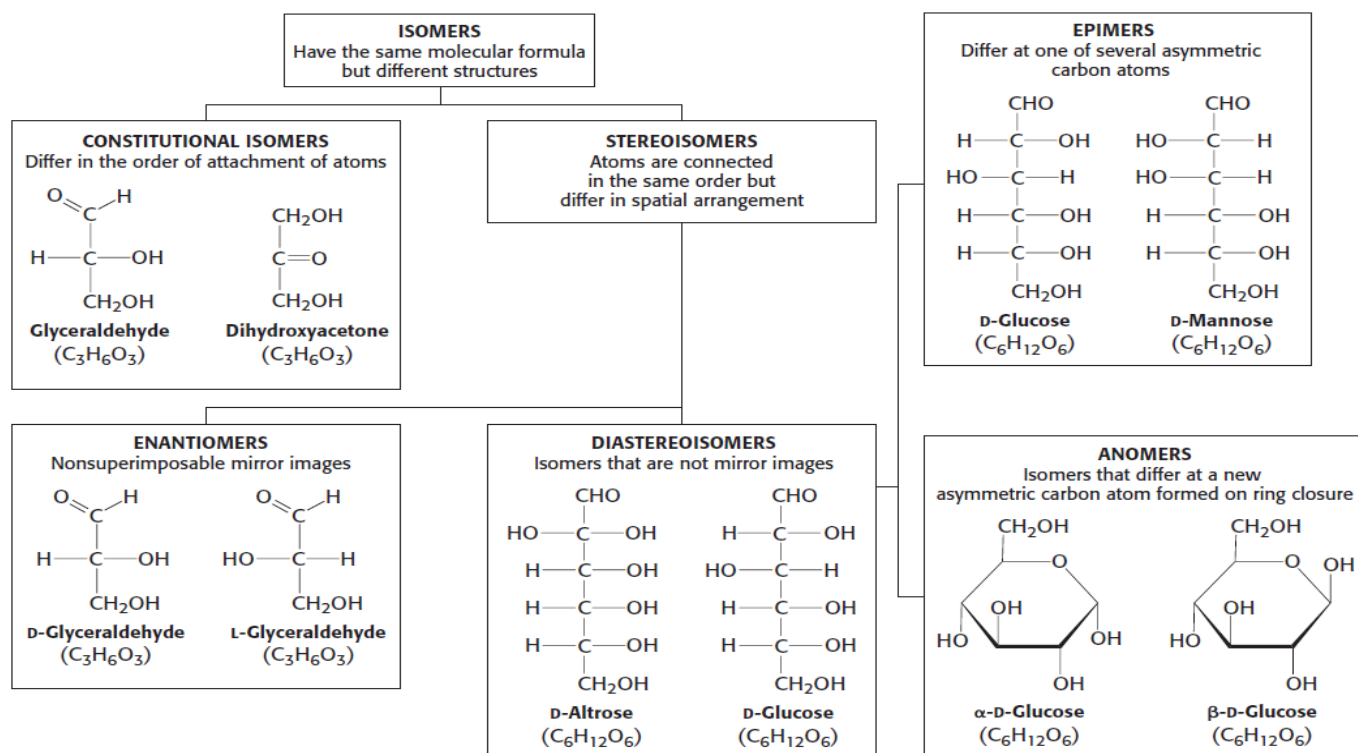


Fig. Possible relationship between two molecules



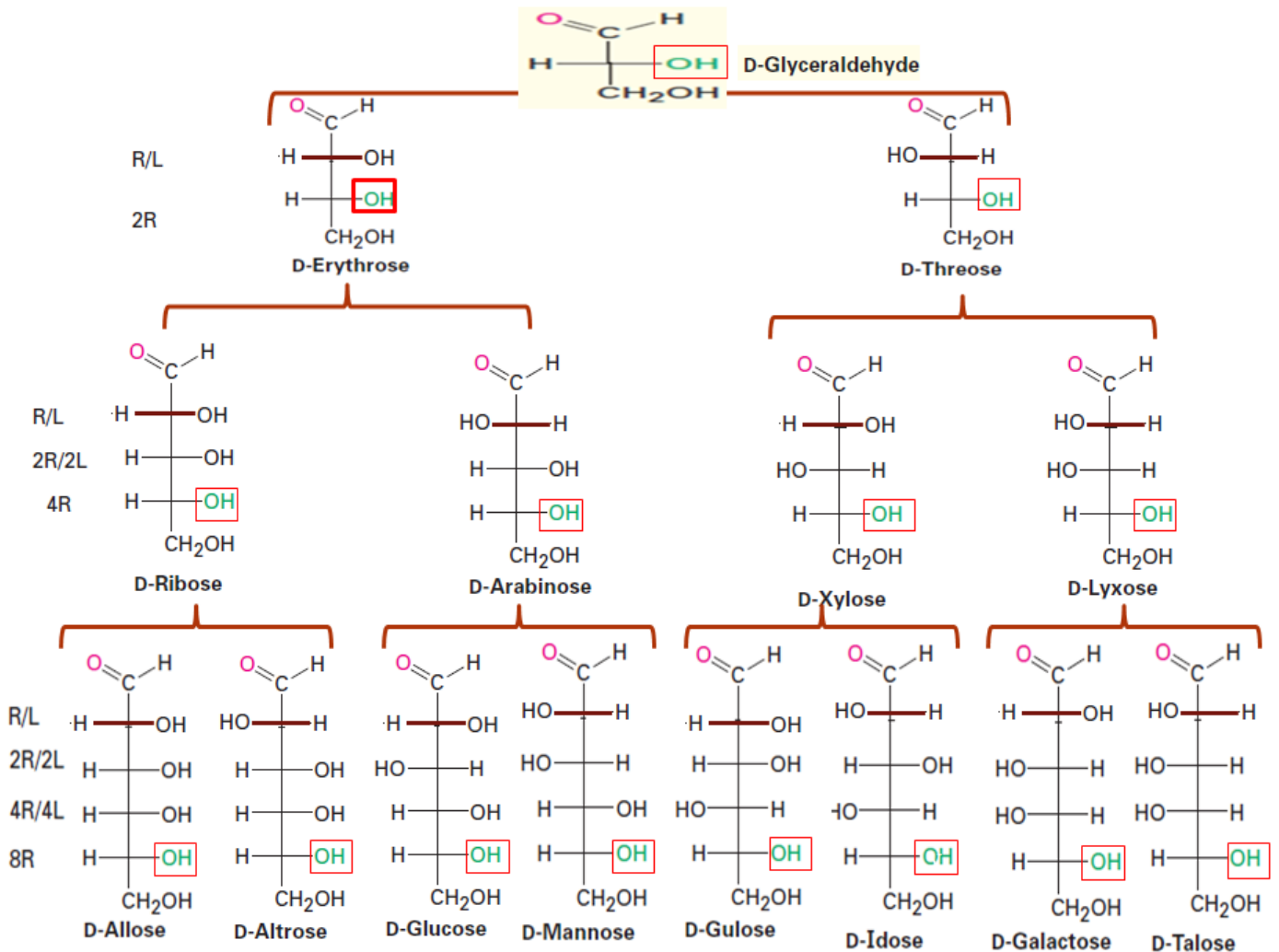
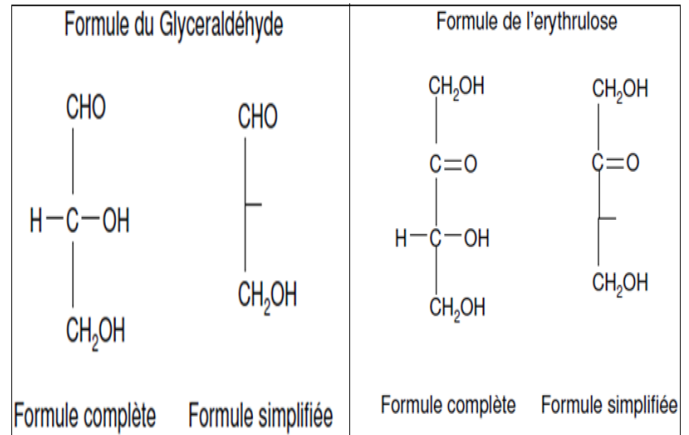
C. Filiation des oses

a- Filiation des aldoses

Un ose peut être représenté par une formule **complète** ou **simplifiée** :

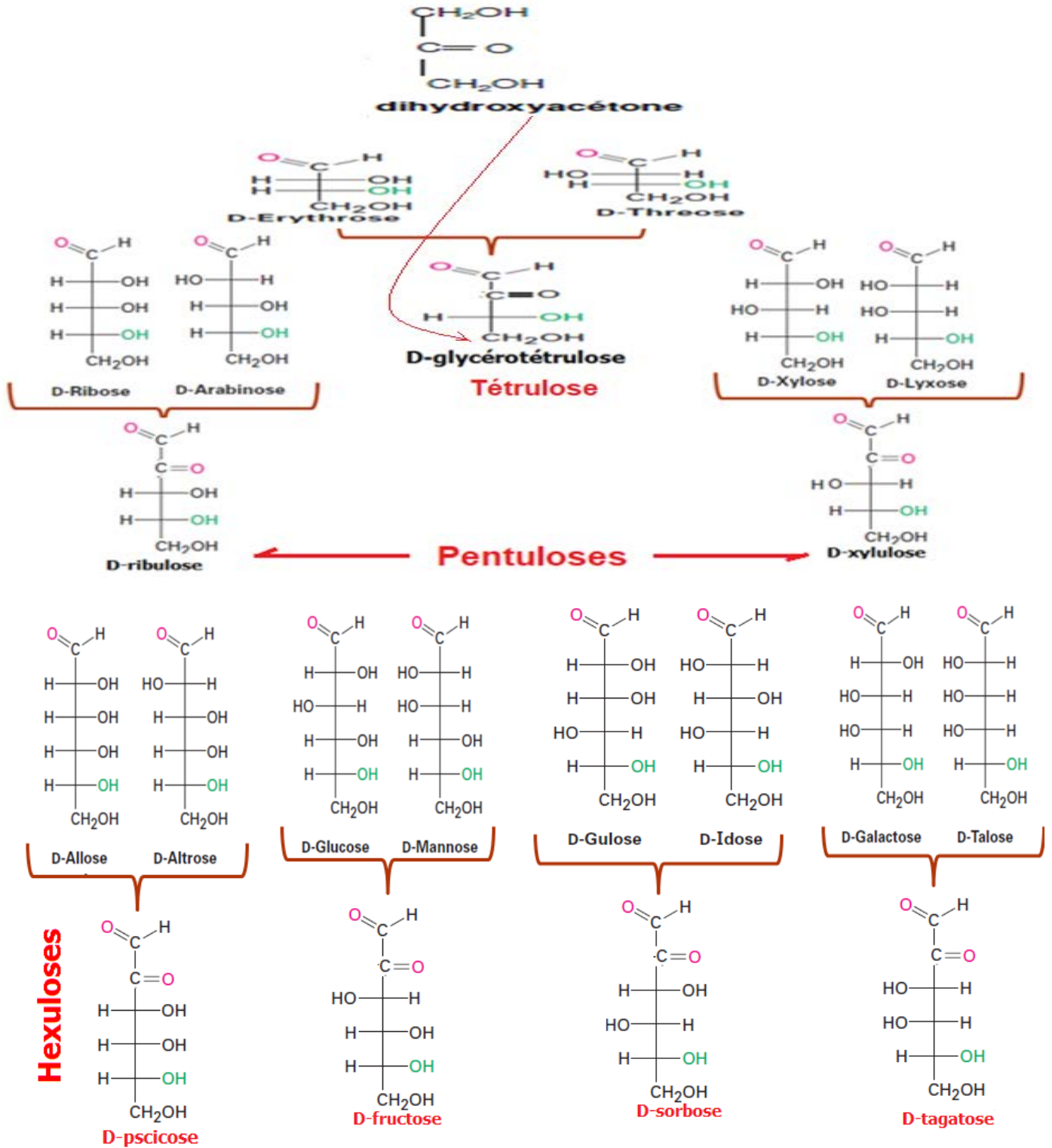
La projection de Fischer des D-aldoses à 4, 5, 6 C est illustrée dans la figure ci-dessous :

- On ajoute chaque fois un *C (groupe (HCOH)) juste au-dessous du **carbone aldéhyde** de telle sorte qu'il forme avec le C adjacent deux configurations : couple **érythro** et couple **thréo**. Ainsi, chaque élément de la paire d'aldose de (n-1) C conduit à deux D-aldoses de n C (4 au total). En plus, chaque D-aldose de la figure a son miroir image, L enantiomère (n'est pas montré).
- La figure montre qu'à deux aldoses **épipères en C2** correspond un **même cétose** (l'interconversion peut avoir lieu en milieu alcalin (eau de chaux)) (Voir filiation des cétooses).



d. Filiation des cétooses

Filiation de la série D du cétotrirose aux **cétohexoses**.



Comment se souvenir des structures et les noms des oses?

- Etape 1:** tracer 8 FP (CHO au sommet, CH₂OH à la base) Etape 2: à C5, placer tous les 8 -OH gpes à droite
- Etape 3:** à C4, alterner 4 -OH à droite et 4 autres à gauche
- Etape 4:** à C3, alterner 2 -OH à droite, deux autres à gauche
- Etape 5:** à C2, alterner -OH à droite, gauche, ...
- Etape 6:** nommer les 8 isomères par cette phrase mnémotechnique: **All** Altruists **Gladly** Make **Gum** In **Gallon** Tanks
La structure des 4 **D-aldopentoses** peuvent être générés de la même manière et nommer: **Ribs** **Are** **Extra** **Lean**
Héxuloses: interconvertir les paires d'épimères des **héxoses** et nommer les: **Pure** **Fruit** **Sounds** **Tasty**

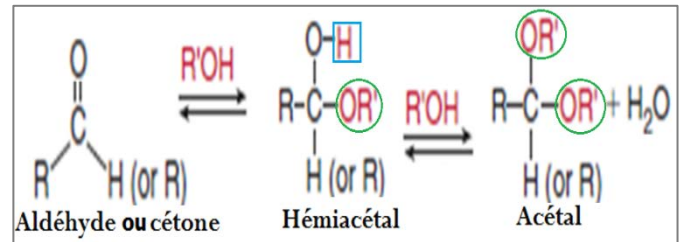
D- Structure cyclique des oses: Anomères

1. Objections à la structure linéaire des oses

La structure linéaire n'explique pas toutes les propriétés chimiques des oses:

- Formation d'Acétal**

Les aldéhydes et les cétones subissent des réactions d'**addition** avec les **alcools** (2 -OH) pour former les **hémiacétals** et des **acétals**.



- Mutarotation (anomères)**

- La valeur du pouvoir rotatoire d'un ose n'est pas fixée immédiatement ; elle le devient au bout d'un certain temps. Ce phénomène est lié à :
 - L'existence de 2 formes isomériques, l'**anomère α** ou **β** : **mutarotation**.
 - Ces 2 anomères diffèrent par la position dans l'espace du **OH hémiacétalique**
 - Les oses, contrairement aux aldéhydes, ne recolorent pas le **réactif de SCHIFF** (NaHSO₃)
 - La **méthylation** des **hexoses** ne se fait pas au niveau des **C4** ou **C5**.

C/C: les oses en solution, (y compris les compartiments liquidiens biologiques), existent sous **forme cyclique**.

2. Cyclisation des oses

a. Structure cyclique de Tollens

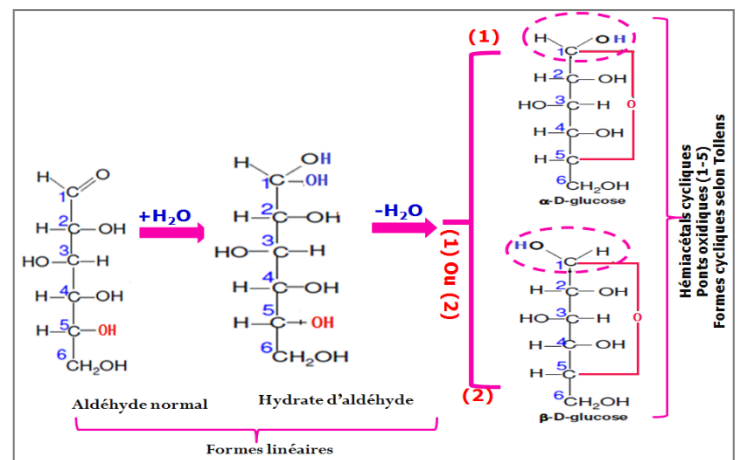
C'est une représentation cyclique plane.

La fonction carbonyle hydratée engage un OH dans un **pont oxydique** intramoléculaire avec un OH alcoolique.

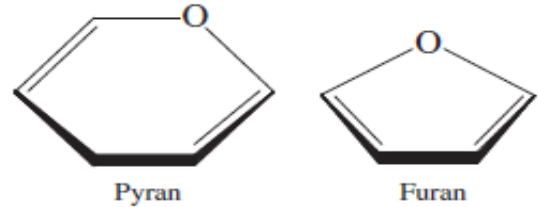
L'**hémiacétalisation** crée, un **nouveau C chiral**: **Anomérisation**

Le C de la fonction (C=O) engagé dans le cycle est nommé **C anomérique**: **anomérie α** ou **β**.

- Hydratation de la fonction (CHO),
- Combinaison de la CHO avec -OH du C4 ou C5: Pont oxydique,
- Si le pont oxydique (PO) a lieu entre C1 -C5: Cycle hexagonal,



- Si le PO se fait entre C1-C4: Cycle pentagonal.
 - Le cycle hexagonal est nommé (en Ch. O.) **cycle Pyrane.**
 - Le cycle pentagonal est nommé **cycle Furane.**

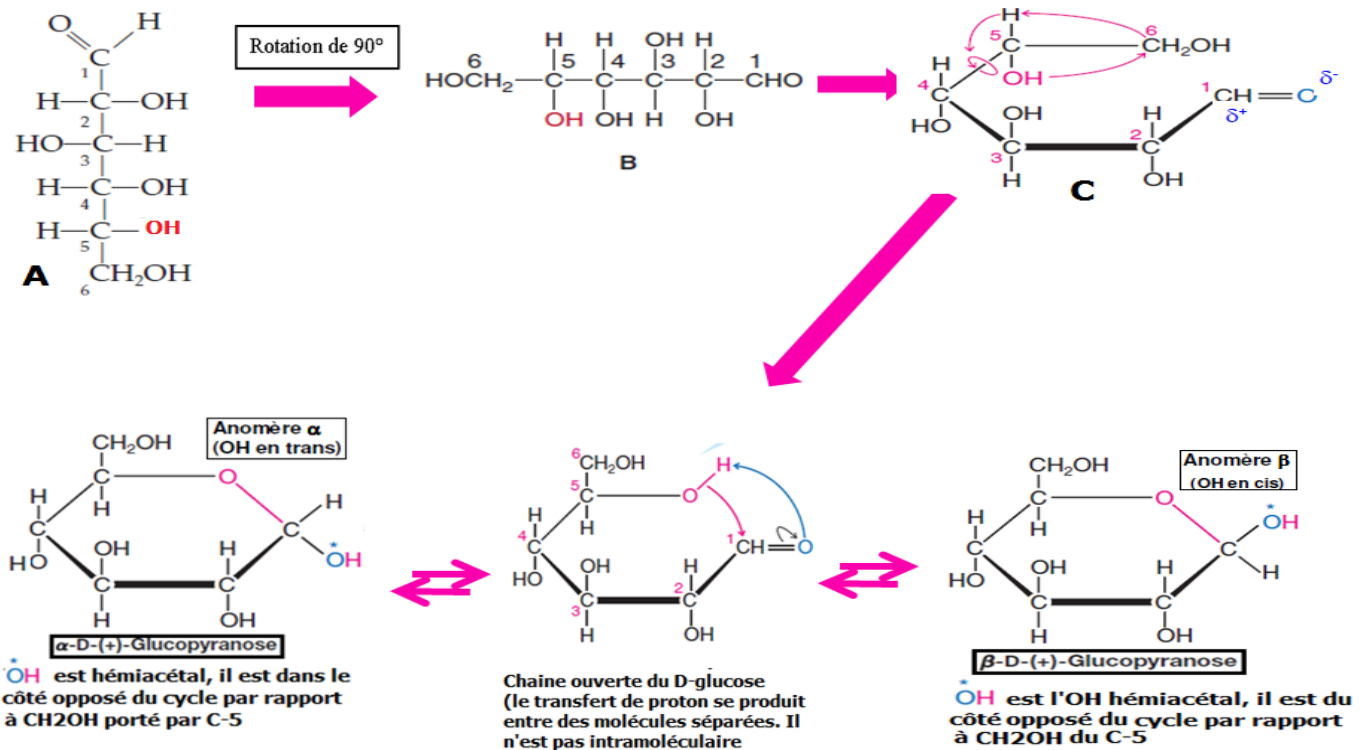


- Pour les oses (aldoses et cétooses):
 - Les aldoses : **C1-C5** (Pyranoses) et **C1-C4** (Furanoses)
 - Les cétooses: C2-C6 ((Pyranoses) & C2-C5 (Furanoses)

- Seuls les oses à 5 ou 6 C forment des structures cycliques stables; les tétooses sont stables dans les solution sous forme ouverte.

Structure cyclique de Haworth

i-Cyclisation des aldose: formation de pyranoses (C1-C5)



Les étapes de conversion de la forme acyclique à la forme cyclique :

- 1-faire une rotation de 90°, dans le sens de l'aiguille d'une montre, de la chaîne carbonée. Les groupes représentés à droite dans la forme A finissent au-dessous de la forme B.
2. Faire tordre la chaîne B pour situer le groupe OH de C₅ proche du groupe aldéhyde, forme C.
3. Faire une rotation de la liaison C4-C5 de telle façon que les groupes portés par C₅ tourne de 90°, amenant le CH₂OH verticalement et OH horizontalement.
4. Finalement, la liaison hémiacétale O-R est formée en connectant l'Oxygène du groupe OH du C₅ à C₁, et le groupe hémiacétal OH est placé sur C₁.

Le C hémiacétal (C₁) dans les structures cycliques est lié à deux atomes d'oxygène (1 dans OH et l'autre dans le cycle) ; ce carbone est chiral. Par conséquent, il y a deux formes cycliques de glucose : **α anomère et β**

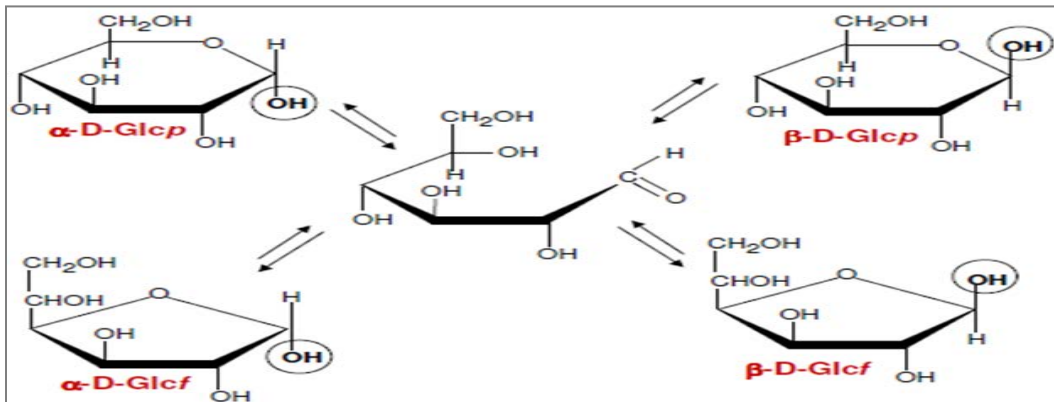
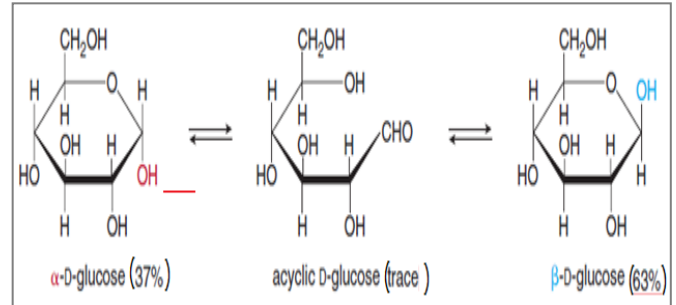
Anomère:

- α anomère: L'hydroxyle OH de C₁ est dirigé en dessous, et dans le côté opposé du cycle par rapport au groupe CH₂OH

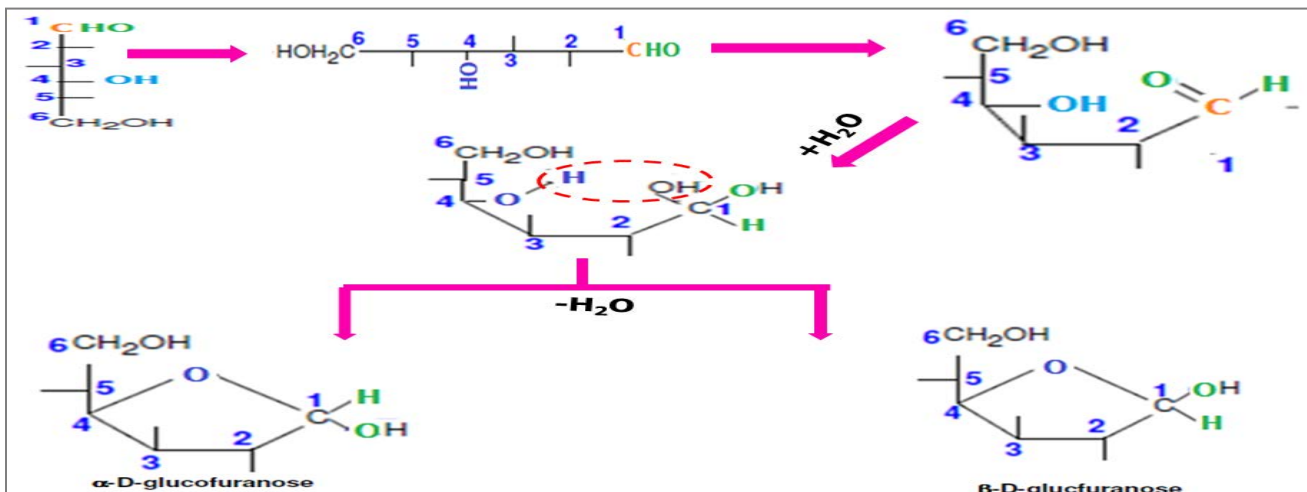
- β anomère: le OH du C1 est pointé en haut, et dans le même côté du cycle que le groupe CH_2OH porté par C5
- Les oses qui diffèrent uniquement dans les substituants de C1 : oses anomères et C1= C anomérique
- (C1 pour aldose et C2 pour cétose)
- Les anomères α et β d'un ose donné ne sont pas des isomères optiques (ne sont pas des miroir images)
- Cette légère différence structurale entre les α et β anomères a des conséquences biologiques énormes :

- Digestibilité des polysaccharides : la cellulose (polymère de β -D-Glucose) est **non digestible** mais l'amidon (polymère de α -D-Glucose) est digestible.
- Les enzymes sont spécifiques et sélectives vis-à-vis des types d'anomères d'oses et leurs conformations
- L'anomère α est la forme cristalline ordinaire du glucose. Une fois solubilisée dans l'eau, un équilibre s'établit entre la chaîne ouverte et les deux anomères. La rotation optique de la solution de α -D-glucose change graduellement de sa valeur originale jusqu'à atteindre une valeur constante de l'activité optique du mélange de l'équilibre : **Mutarotation**

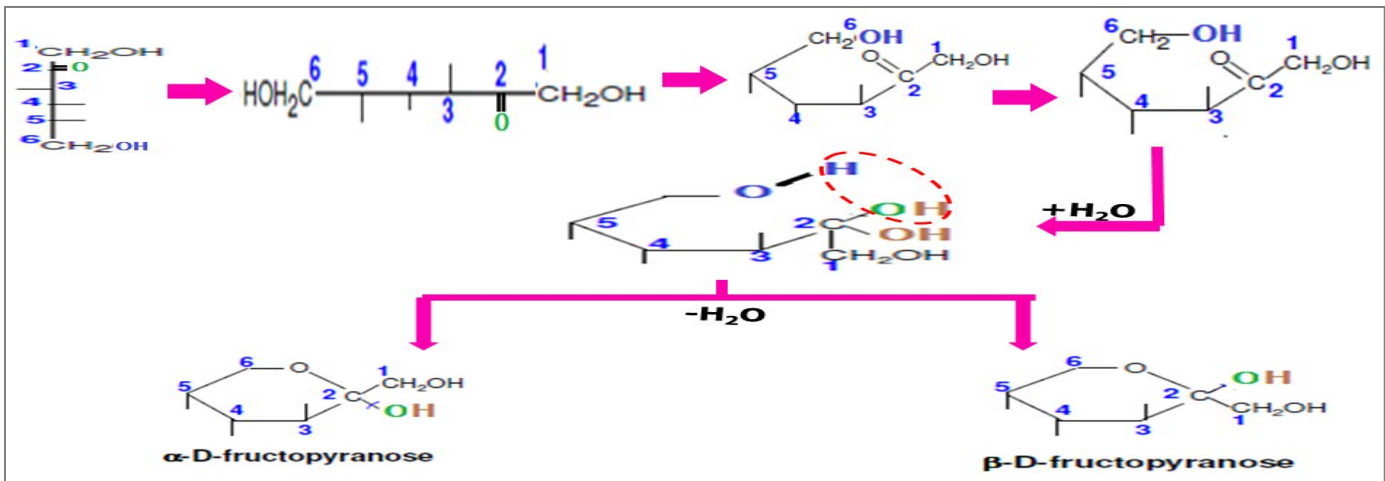
- Les deux anomères du D-glucose ont des propriétés physiques et chimiques légèrement différentes, y compris des rotations optiques différentes :
- Les anomères interconvertissent librement dans la solution aqueuse, donc à l'équilibre, le D-glucose est un mélange du β anomère (63.6 %) et le α anomère (36.4 %). La forme linéaire est normalement présente avec des quantités seulement infimes :
- Tous les monosaccharides à C5 ou C6 atomes de carbones établissent un équilibre similaire mais avec des % différentes formes.



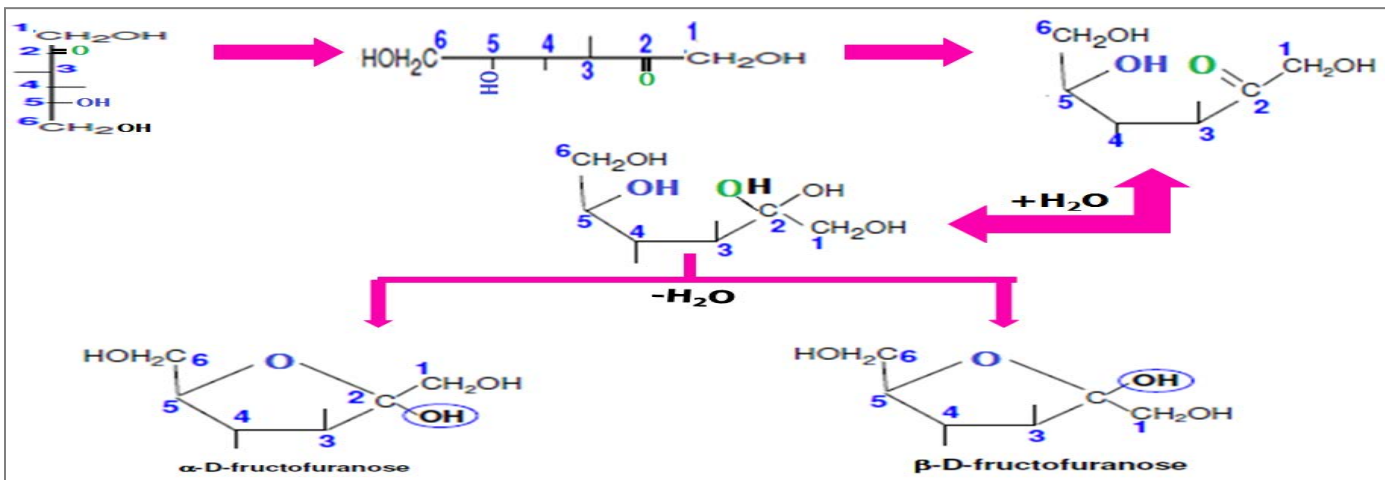
ii-Cyclisation des aldoses: formation de furanoses (C1-C4)



iii-Cyclisation des cétooses: formation de pyranoses (C2-C6)



iv-Cyclisation des cétooses: formation de furanoses (C2-C5)



Conclusion

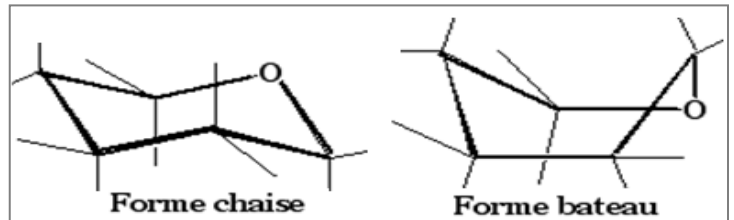
En passant de la représentation de Fischer (RF) à celle de Haworth (RH):

- Les groupes OH situés à droite de la RF sont en dessous du plan horizontal du cycle de la RH
- Les groupes de gauche dans la RF deviennent au-dessous du cycle de la RH
- L'anomère α d'un D-ose possède le pouvoir rotatoire spécifique (PRS) le plus élevé: position « trans » du OH en C1 pour les **aldoses** et C2 pour les cétooses par rapport au CH_2OH porté par C_{n-1}
- L'anomère β est en position « cis »
- L'anomère α a son groupe OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le haut dans la série L et inversement pour l'anomère β .
- Si le groupe OH entrant dans le pont oxydique est situé à droite, le CH_2OH terminal sera au-dessus du plan du cycle et l'inverse est vrai s'il est situé à gauche.

c-Conformation des représentations des monosaccharides

Les cycles des **pyranoses** et des **furanoses** peuvent assumer différentes conformations :

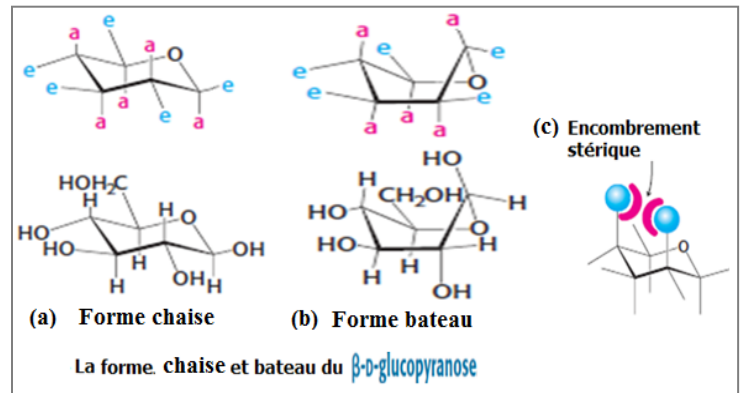
- Le **cycle pyrane** des oses n'est pas planaire, à cause de la géométrie tétraédrique de ses C saturés
- Le cycle **pyranose** adopte deux classes de conformations : chaise et bateau (**conformères**).



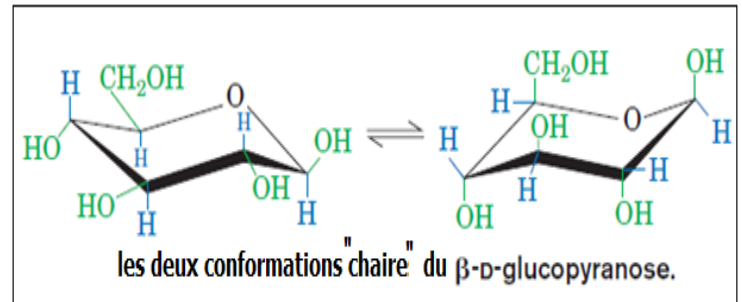
Dans la forme chaise, les substituants de l'hexagonal ont deux orientations : **axiale** et **équatoriale**.

- Les substituants axiaux gênent les uns autres s'ils émergent du même côté du cycle (groupes 1,3 diaxial).
- Les substituants équatoriaux sont moins encombrés.

Des deux conformations de chaise possibles, celui qui prédomine est le celui dans lequel les substituants les plus volumineux du cycle occupent des positions équatoriales plutôt que les positions axiales plus encombrées.



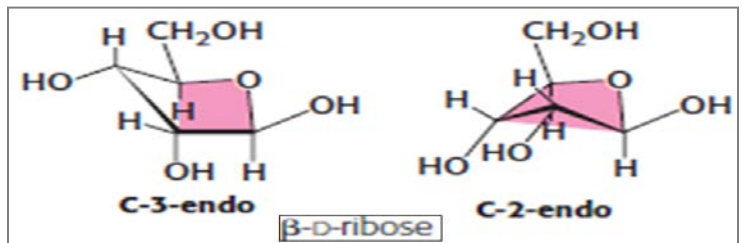
Seulement, le **β -D-glucose peut simultanément avoir tous les cinq de son non-H substituants dans des positions équatoriales**. Peut-être c'est pourquoi le glucose est le monosaccharide le plus abondant dans la nature.



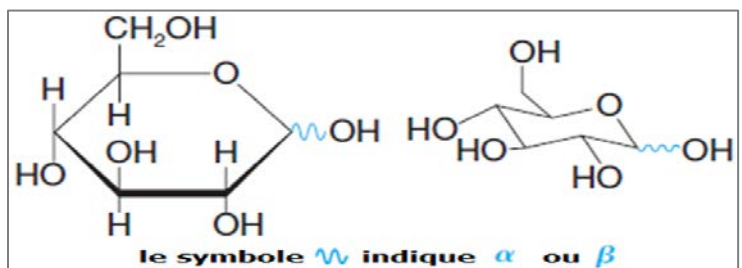
La forme chaise du **β -D-Glcp** prédomine car toutes les positions axiales sont occupées par les atomes d'H. les groupes -OH et -CH₂OH émergent à la périphérie la moins gênante. La forme bateau du **Glu** est défavorable parce qu'elle est stériquement gênante.

La forme bateau du **Glu** est défavorable parce qu'elle est stériquement gênante.

Les cycles furanoses, comme les pyranoses ne sont pas planaires. Ils peuvent être plissés au point que 4 atomes sont coplanaires et le 5^{ème} est à peu près 0.5Å^o loin du plan : forme enveloppe. Dans le ribose de la plupart des biomolécules, soit C-2 ou C-3 est à l'extérieur du plan du même côté du cycle comme le C-5 : conformation C-2-endo et C-3-endo.



Il est commode parfois de représenter les structures cycliques d'un monosaccharide sans spécifier la nature de la configuration du carbone anomérique α ou β . Dans ce cas on adopte La formule de la figure suivante



Les cycles furanoses peuvent aussi adopter des conformations différentes, dont les stabilités dépendent des dispositions de substituants volumineux. Notez qu'un monosaccharide peut aisément changer sa conformation, parce qu'aucune liaison n'est cassée dans le processus. Le changement dans la configuration entre les formes anomériques α et β ou entre les formes pyranoses et les formes furanoses, qui exigent la cassure et reformation des liaisons, se produit lentement dans la solution aqueuse. D'autres changements de la configuration, comme l'**épimérisation**, n'arrivent pas dans des conditions physiologiques sans l'enzyme appropriée.

III. Propriétés des oses

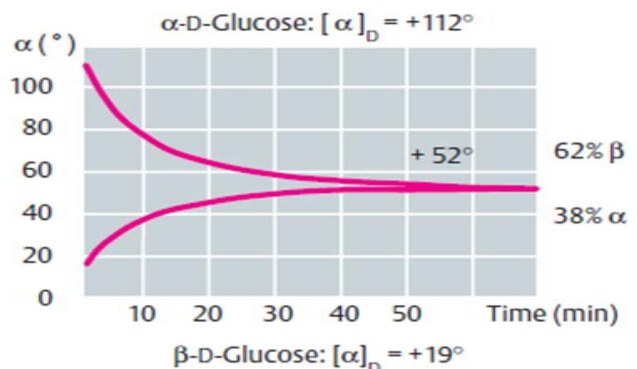
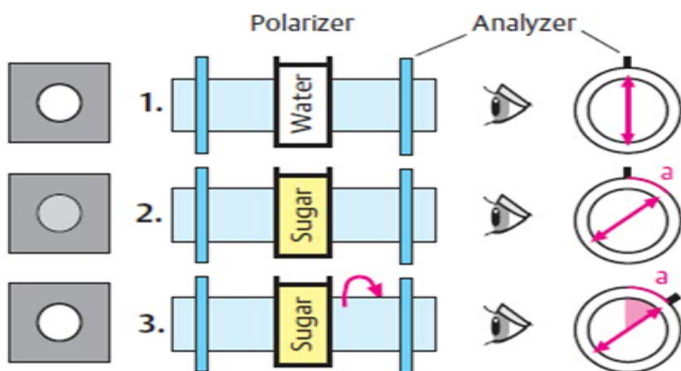
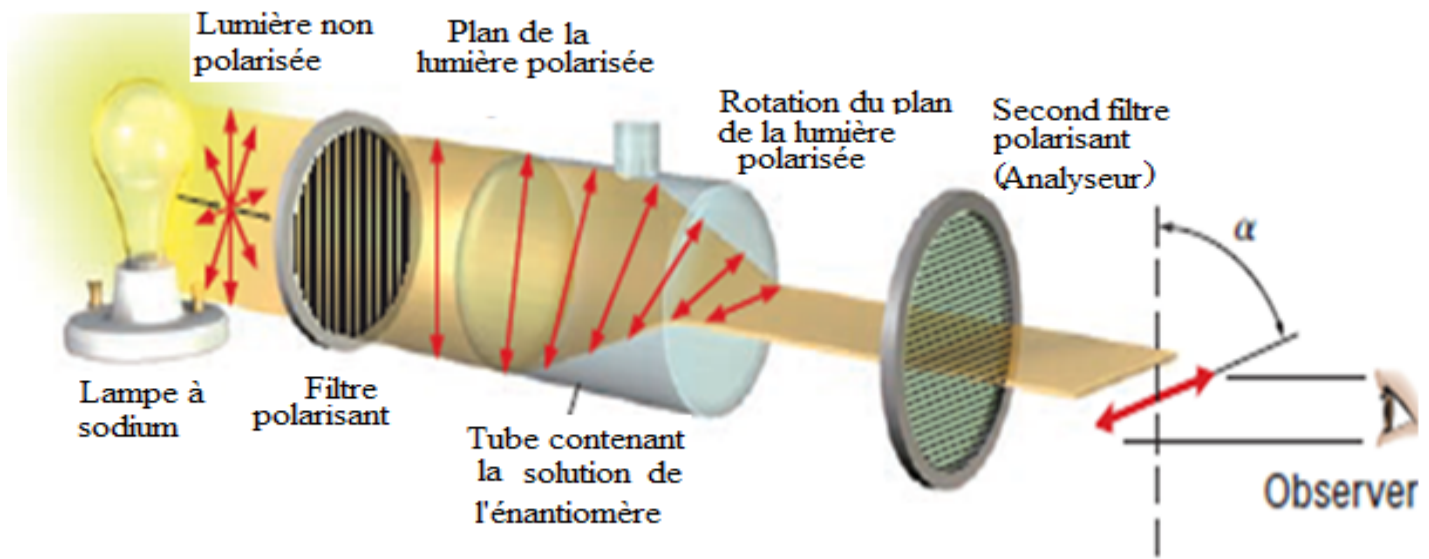
A- propriétés physiques

- Les oses sont hydrosolubles (présence de plusieurs groupes hydroxyles).
- La cristallisation est difficile : les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses (la cristallisation est facilitée par l'addition du méthanol ou de l'éthanol où les oses sont moins solubles).
- Les oses sont solubles dans le **méthanol** mais sont insolubles dans l'**éther** : les oses peuvent être séparés par chromatographie sur couches minces (CCM).
- Les oses ont des caractéristiques spectrales spécifiques : ils absorbent dans l'infrarouge (IR) mais pas dans l'UV.
- Chaque ose est identifié par son pouvoir rotatoire spécifique (loi de Biot).
- L'existence de carbones asymétriques permet aux oses de dévier le plan de lumière polarisée.
- PRS (α): quantité indiquant le degré de l'activité optique d'une substance en solution. Sa grandeur et son signe dépend de la structure de la molécule, et généralement varie selon la λ d'onde la lumière utilisée et la concentration de la substance.

$$\text{Specific rotation} = [\alpha] = \frac{\alpha}{c \times l}$$

C : Concentration (g/cm^3)
 l : longueur (cm)
 $[\alpha]_D^{20^\circ}$: pouvoir rotatoire spécifique ($\text{degrees}/(\text{g}/\text{cm}^2)$)
 α : angle (degrees)

$$\alpha = [\alpha]_D^{20^\circ} \times l \times C$$



B- Propriétés chimiques

1- Propriétés dues à la fonction carbonyle

1.1- Réduction des oses: Réductions aux alditols

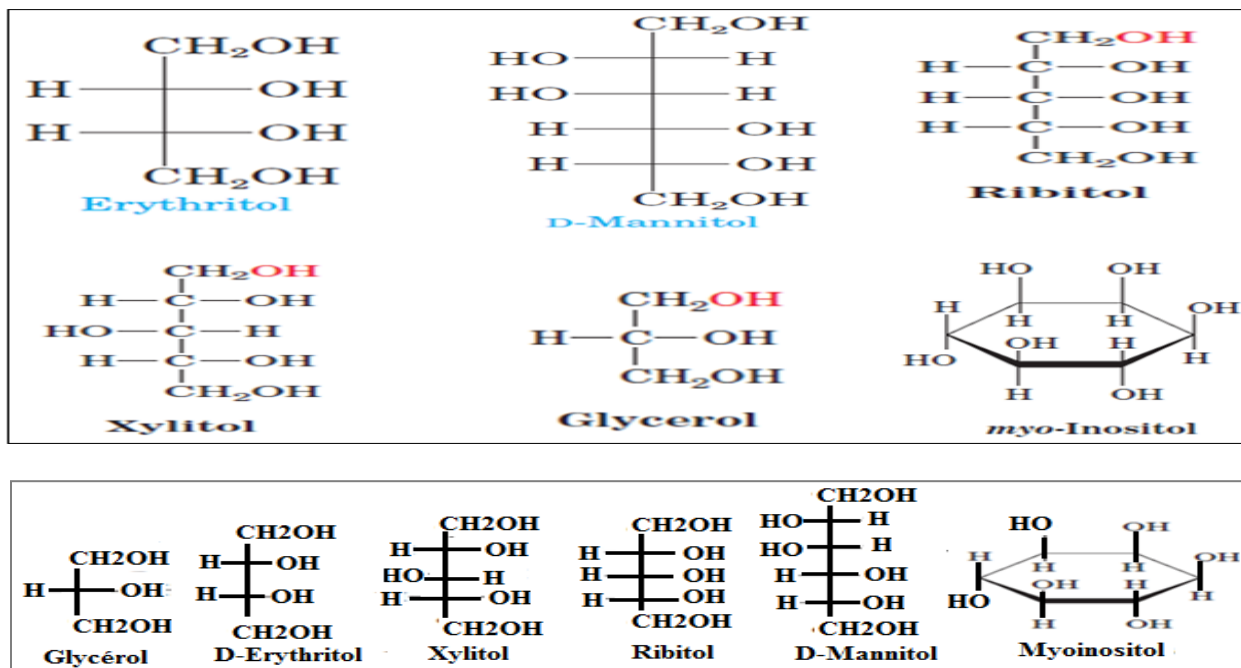
Le groupe -CHO de la forme acyclique d'un monosaccharide subit 2 deux **réactions courantes**:

- **Réduction à un alcool**
- **Oxydation à un acide carboxylique**

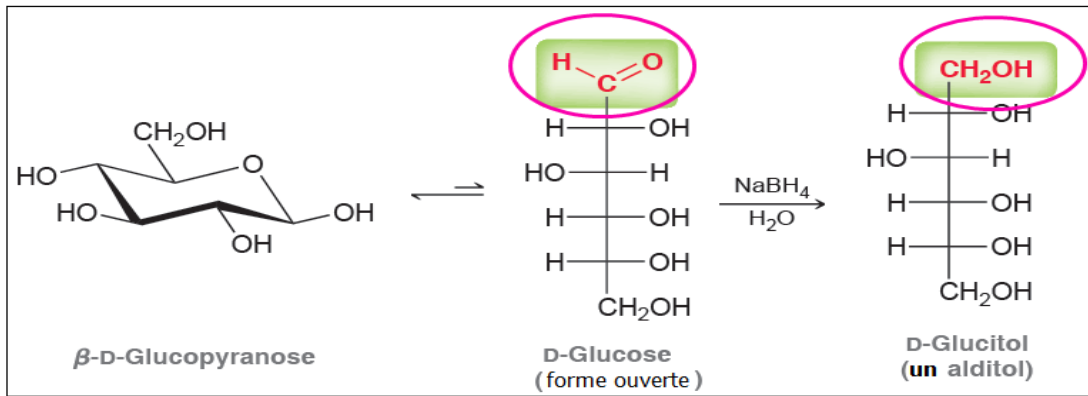
Le groupe carbonyle d'un ose peut être réduit à un groupe hydroxyle par une variété d'**agents réducteurs** H₂, catalyseur métallique de transition (ex : Palladium, Borohydrures alcalins (NaBH₄, LiBH₄). Les produits de réduction sont nommés: **Alditols**

Nomenclature: ald**ose** → Racine (ald) + **itol**= **alditol**

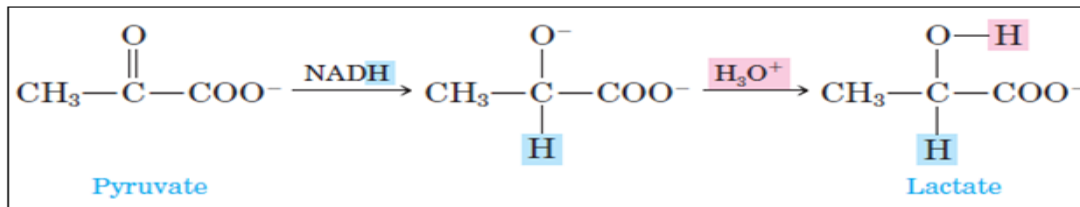
Exemples : -; le D-mannose donne le D-mann**itol** ; le D-glucose donne le D-gluc**itol** (D-sorb**itol**) .



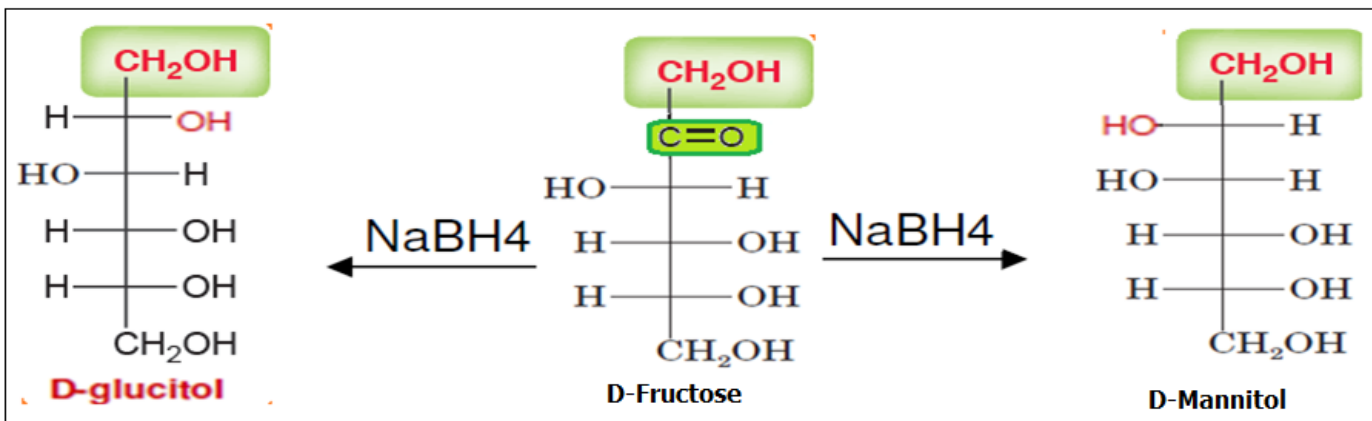
- Le **ribitol** est un composant des coenzymes **flavines**.
- **Glycérol** et **myoinositol** sont des constituants importants des **lipides**.
- Le xylitol est **édulcorant** utilisé dans les gommages et les bonbons sans sucres.



Le NADH, agent réducteur biologique, est l'équivalent de NaBH_4



La réduction du D-fructose par NaBH_4 donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, **alditols épimères** en C2.

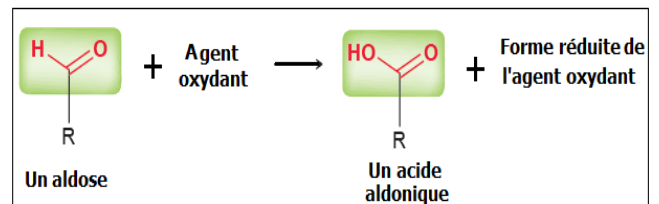


1.2 Oxydation des oses

a-Oxydation aux acides aldoniques: sucres réducteurs

Les aldéhydes (RCHO) sont oxydés aux acides carboxyliques (RCOOH) par plusieurs agents oxydants.

De même le groupe **aldéhyde** d'un aldose peut être oxydé, sous les conditions basiques, à un groupe **carboxylate**.

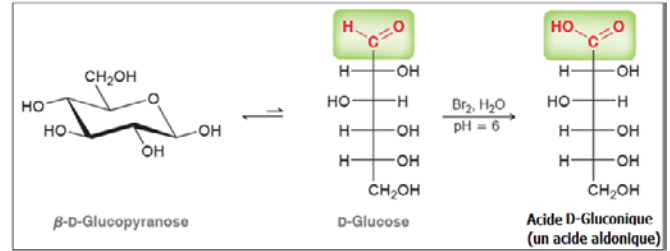


Agents oxydants : I₂, Br₂, HNO₃ dilué.

L'eau de brome oxyde sélectivement le groupe **-CHO** à **-CH₂OH** en convertissant un aldose à un ac aldonique

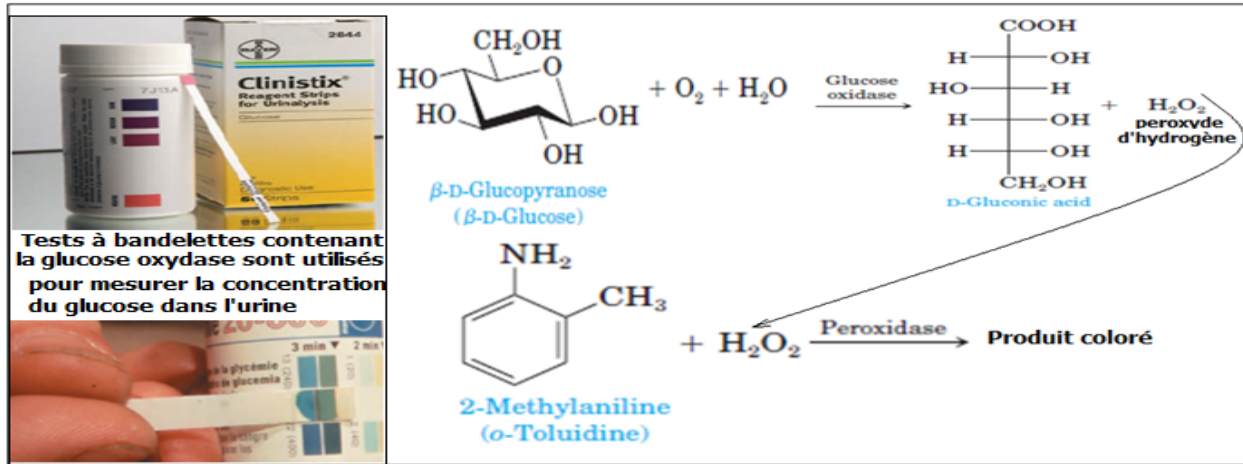
Nomenclature: Racine de l'aldose = ald + **onique** → **Acide aldonique**

Ex: Glucose devient **Gluconique**

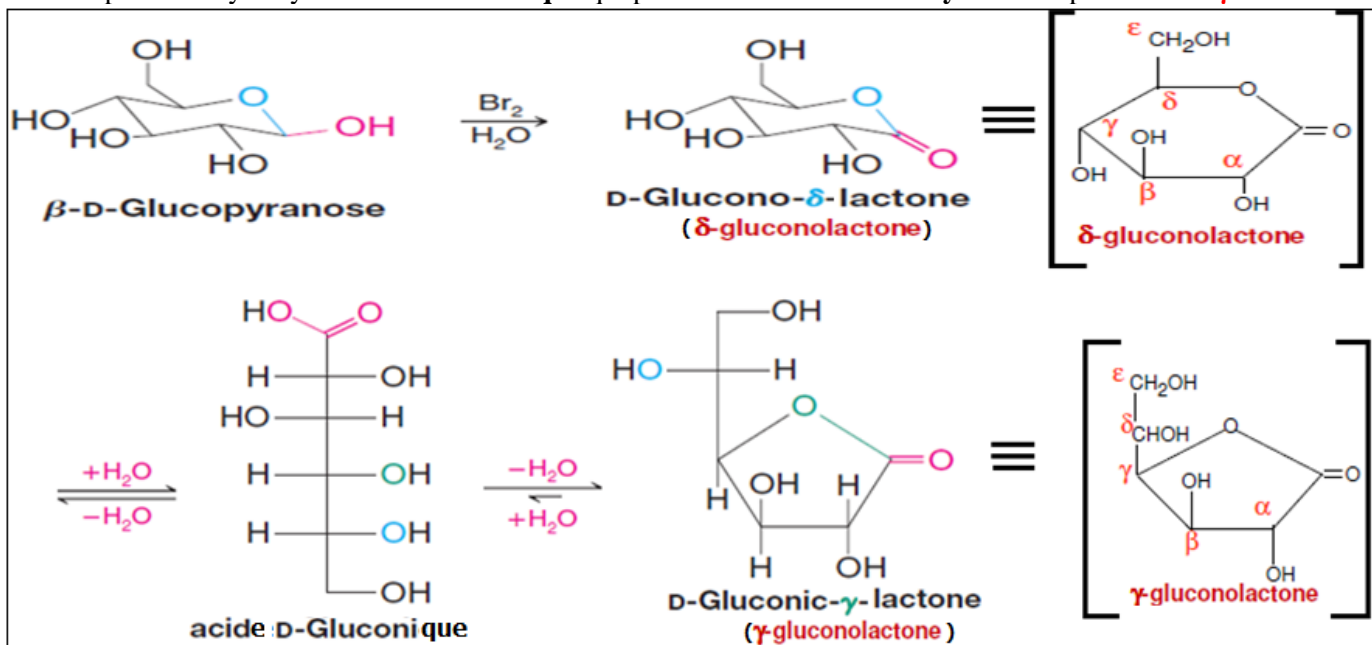


Les **personnes diabétiques** mesurent fréquemment leur glycémie par une méthode impliquant l'oxydation du glucose à l'acide aldonique par une enzyme appelée **glucose oxydase** :

- En présence de cette enzyme, l'oxygène de l'air oxyde le groupe **aldéhyde** du glucose à un groupe **carboxylique**
- L'oxygène, à son tour, est réduit au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Dans les tests à bandelettes, le peroxyde d'hydrogène formé dans la réaction catalysée par le **glucose oxydase** oxyde l'**o-toluidine** incolore en un produit coloré, dans une réaction catalysée par l'enzyme peroxydase.
- L'intensité de la coloration est corrélée à la quantité du glucose dans le sang ou l'urine



L'eau de brome oxyde spécifiquement l'anomère β, et le produit initial formé est le **δ-aldonolactone**. Cette dernière peut être hydrolysée en **acide aldonique** qui peut à son tour subir une **cyclisation** pour former **γ-aldonolactone**:



Tout glucide qui réagit avec un agent oxydant pour former un **acide aldonique** est classifié comme un **sucre réducteur**.

Les 2-cétooses sont également des sucres réducteurs. Le C1 (groupe CH₂OH) du cétose n'est pas oxydé directement. Sous les conditions basiques de cette oxydation, un 2-cétose existe en équilibre avec un aldose par la voie d'un intermédiaire **enediol**. L'aldose est ensuite oxydé par oxydant doux.

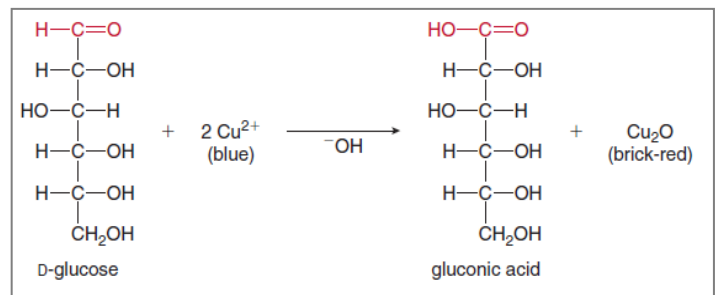
c- Réactions de Benedict, de Fehling et de Tollens

Le **réactif de Benedict** (solution alcaline contenant un ion complexe de **citrate de cuivre**) et la solution de Tollens [Ag+(NH₃)₂OH] oxydent et donnent des tests positifs avec les aldoses et les cétooses.

<p>☐ Réactif de Benedict</p> <ul style="list-style-type: none"> • 100 g de carbonate de sodium ; • 173 g de citrate de sodium ; • 17,3 g de sulfate de cuivre(II). 	<p>☐ Réactif de Fehling</p> <p>Deux solutions aqueuses sont préparées et mélangées à part égale, :</p> <ul style="list-style-type: none"> • solution 1 : ~45 g de sulfate de cuivre (CuSO₄) dans 1000 ml d'eau distillée • solution 2 : 200 g (tartrate de sodium et de potassium, KNaC₄H₄O₆·4H₂O) et 150 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 1000 ml d'eau distillée
<p>☐ Réaction de Benedict</p> $R-CHO + 2 Cu^{2+} + 4 OH^- \rightarrow R-COOH + 2 CuOH + H_2O.$ <p style="text-align: center;">↑ Précipité rouge brique d'hydroxyde de cuivre</p>	<p>☐ Réaction de Fehling</p> $R-CHO + 2Cu^{2+}_{(aq)} + 5HO^-_{(aq)} \rightarrow RCOO^- + Cu_2O_{(s)} + 3H_2O$ <p style="text-align: center;">↑ Précipité rouge brique d'oxyde cuivreux</p>

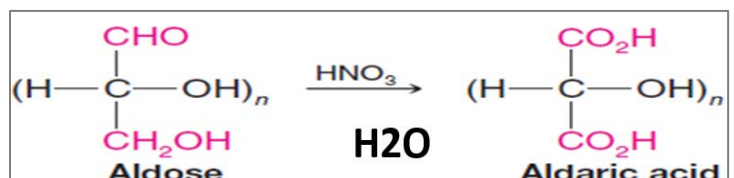
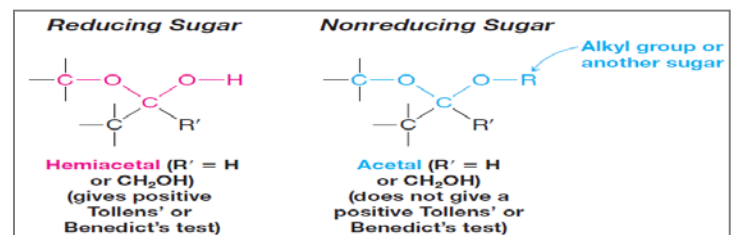
Le **réactif de Benedict** est une sorte de substitut de la **liqueur de Fehling** dans laquelle l'**hydroxyde de sodium** est remplacé par le **carbonate de sodium**, ce qui le rend moins fort, et le citrate remplace le tartrate ce qui le rend plus stable.

Les solutions de tartrate et de citrate de cuivre sont bues, et la réduction de Cu²⁺(bue) est réduit à Cu⁺, donnant Cu₂O (rouge brique).



Les sucres donnant un **test positif** avec la solution de Benedict ou de Tollens sont des sucres réducteurs. Tous les sucres contenant un **groupe hémiacétalique** donnent des **tests positifs**.

Les carbohydrates contenant uniquement un **groupe acétal** ne donnent pas des tests positifs avec les Solution de ° de Benedict et de Tollens.

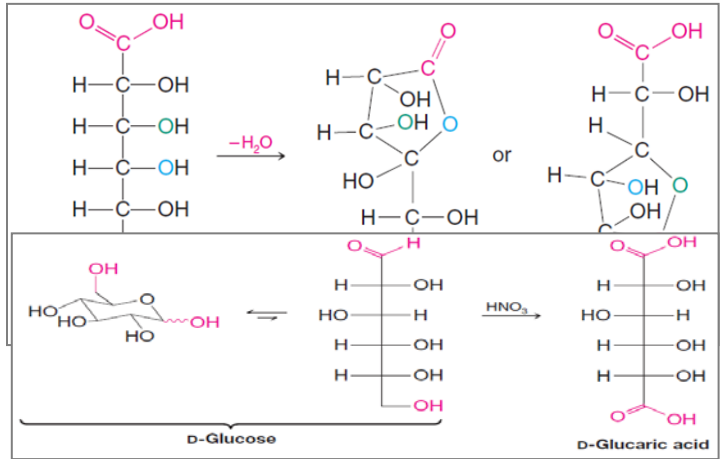


d- Oxydation par l'acide nitrique: Acides aldariques

L'acide nitrique [HNO₃] dilué (oxydant fort par rapport avec l'eau de brome) oxyde le groupe **-CHO** et le le groupe **-CH₂OH** de l'aldose au groupe **-COOH** formant un acide dicarboxylique: **acides aldariques**.

On ne sait pas si un lactone est un intermédiaire dans l'oxydation d'un aldose à un **acides aldariques**, Cependant, les acides aldariques forment facilement les **λ et δ-lactones**.

L'acide aldarique obtenu à partir du D-glucose est nommé **D-acide glucarique**.



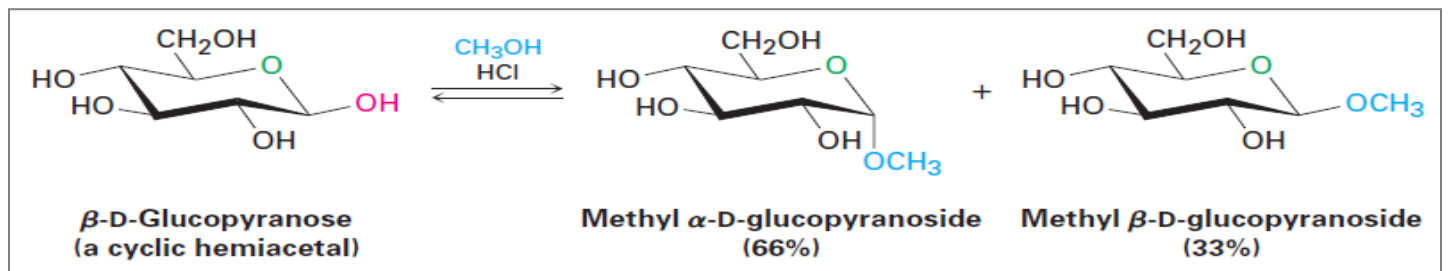
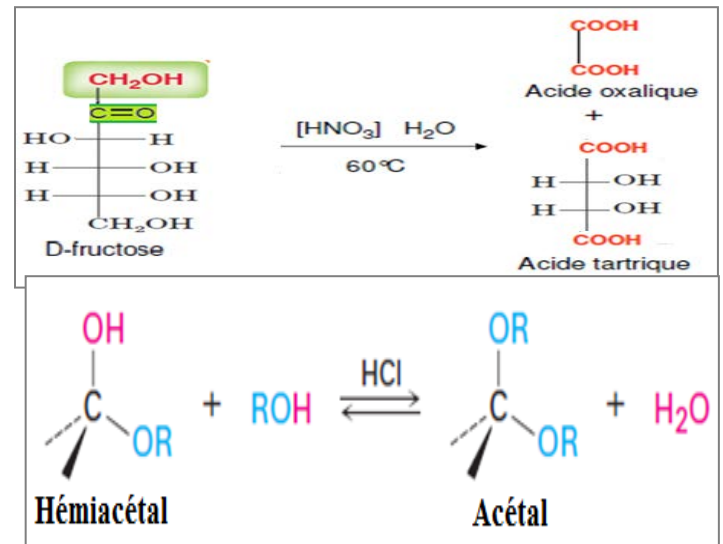
Les cétooses subissent les mêmes réactions d'oxydation coupant leur squelette carboné.

d-Formation des Glycosides

Le traitement de l'hémiacétal avec un alcool et un catalyseur acide donne un acétal. De la même façon, la traitement d'un ose hémiacétalique avec un alcool et catalyseur acide forme un acétal appelé : **glycoside** .

Le OH anomérique de ce glycoside a été remplacé par un groupe **-OR**: La liaison du C anomérique au groupe **-OR** est appelée une **liaison glycosidique**

Formation des O-sides



NB- Le glycoside est le nom du groupe fonctionnel pour un sucre quelconque, mais le glucoside est le glycoside formé spécialement à partir du glucose.

Nomenclature:

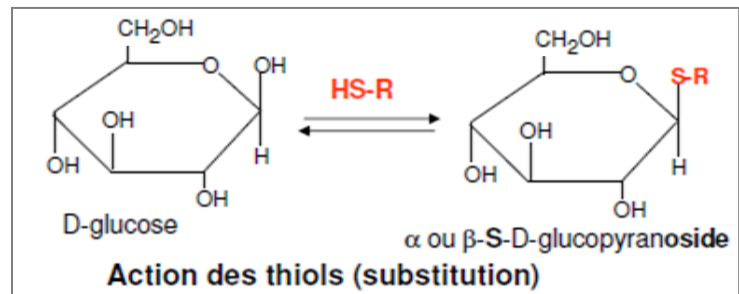
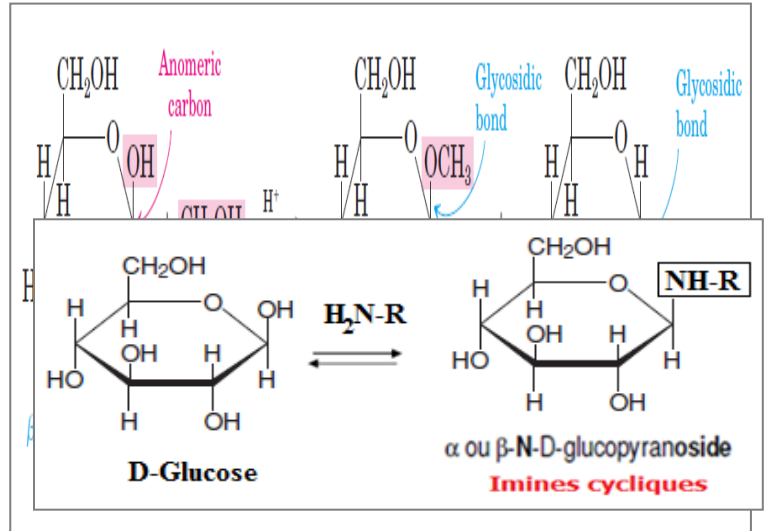
- 1^{ère} citation du groupe **alkyl**
- remplacer « ose » du sucre avec « -oside »
- Les glycosides sont stables dans l'eau neutre, ne sont pas en équilibre avec la chaîne ouverte, et ne montrent pas de mutarotation.
- Ils peuvent être hydrolysés en ose plus alcool dans une solution acide.
- Sont abondant dans la nature, avec des rôles biologiques importants (ex: digitoxine)

Formation de N-Hétérosides

- Le traitement des oses par les amines primaires donne des imines cycliques (Réaction de substitution)
- Comme les O-glycosides, les N-glycosides entrent dans la composition de diverses molécules biologiques : nucléosides, nucléotides...
- Les **imines cycliques** (glycoylamines N-substituées ou N-glycosides) formées sont douées d'une mutarotation des formes α et β .

Formation de S-Hétérosides

Contrairement aux cétooses, les aldoses peuvent donner des **S-Hétérosides. 2**

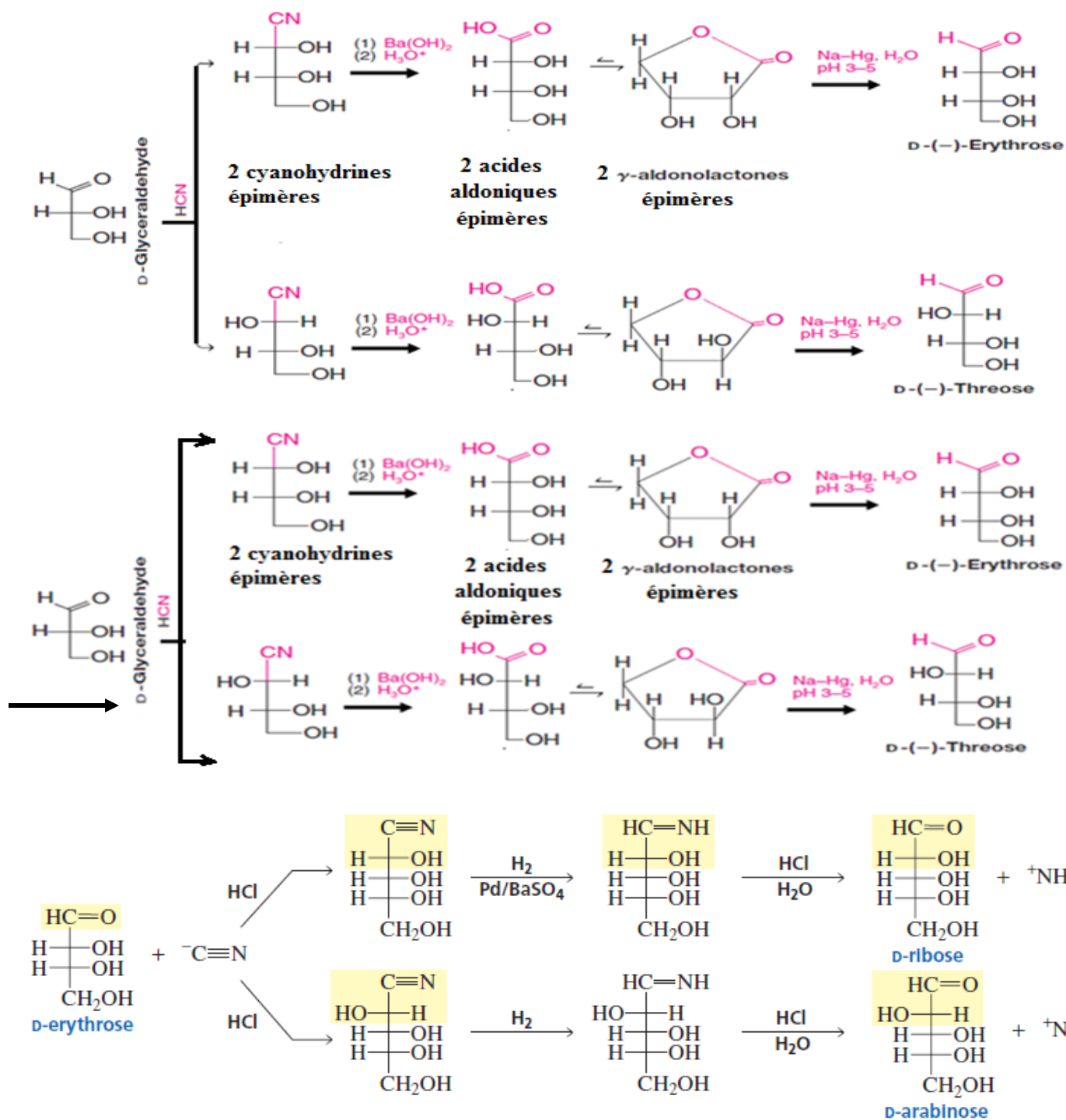


e-Synthèse et dégradation des monosaccharides

i-Synthèse de Kiliani-Fischer

Un aldose peut être converti à un **acide aldonique** épimérique ayant un C de plus à travers l'addition de cyanure d' H_2 et une hydrolyse subséquente des cyanhydrines épimères. Les **aldonolactones** abtenus à partir de l'acide aldonique peuvent être réduit aux aldoses. Aujourd'hui, cette méthode d'élongation de la chaîne carbonée des aldoses est appelée : **Synthèse de Kiliani-Fischer.**

Ex: synthèse de D-thréose et de D-Erythrose à partir du glycéraldéhyde

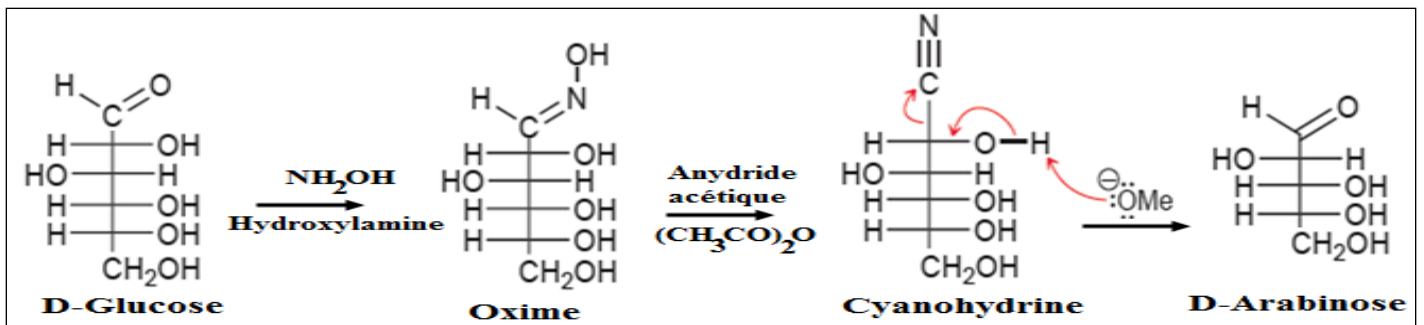
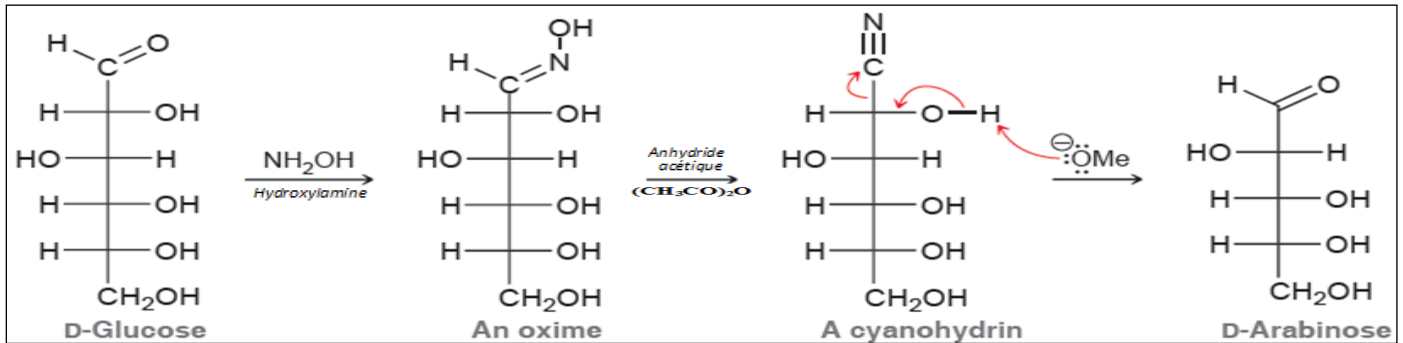


L'addition de cyanure d'hydrogène (HCN) au glycéraldéhyde produit deux cyanohydrines épimères car la réaction crée un nouveau centre chiral. Les cyanhydrines peuvent être séparés facilement (puisque ce sont des diastéreoisomères), et chacun peut être converti à un aldose par l'hydrolyse, l'acidification, lactonisation et réduction avec Na-Hg à pH 3-5. L'un des cyanhydrines produit finalement D (-) erythrose et l'autre produit D-(-)-thréose. Pour s'assurer de la filiation D de ces deux sucres, nous les oxydons les deux aldotétrose aux acides aldariques, un D- (-)-erythrose produira produit optiquement inactif(méso) quant à l'autre D-(-) thréose produira un élément optiquement actif.

ii-Dégradation de Wohl: Raccourcissement de la chaîne

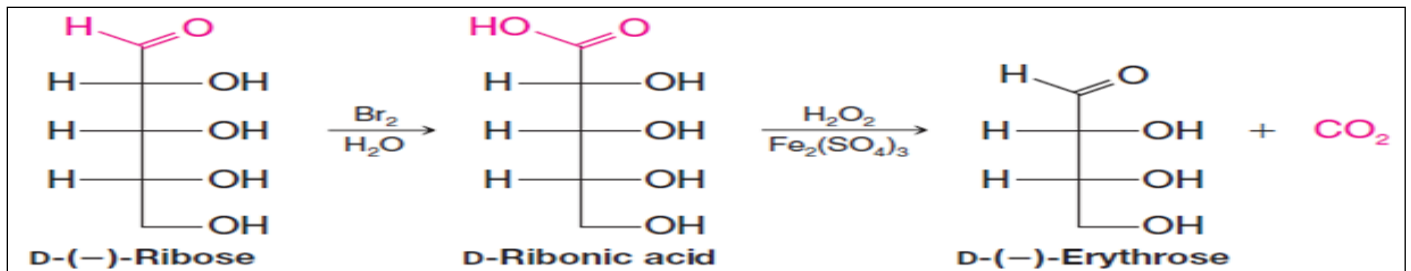
La dégradation de Wohl est l'inverse de la synthèse Fischer-Kiliani et implique la suppression d'un atome de carbone d'un aldose. Le groupe aldéhyde est d'abord converti en une cyanhydrine, suivie par la perte de HCN en présence

d'une base. Au total, le résultat net est la capacité à **raccourcir une chaîne glucidique** par un **atome de carbone**. La conversion de l'aldéhyde en un **groupe cyano** est réalisée par formation **d'oxime** suivie d'une **déshydratation**. La cyanhydrine résultante perd alors HCN lorsqu'il est traité avec une base forte pour donner le nouveau glucide qui a un atome de carbone de moins que celui de départ:



- Induit une oxydation d'un aldose à un acide aldonique par ($\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$) et une décarboxylation oxydative de l'acide aldonique à un aldose plus petit, en utilisant le peroxyde d' H_2 et le sulfate ferrique.

Ex: Dégradation de D-ribose à D'érythrose



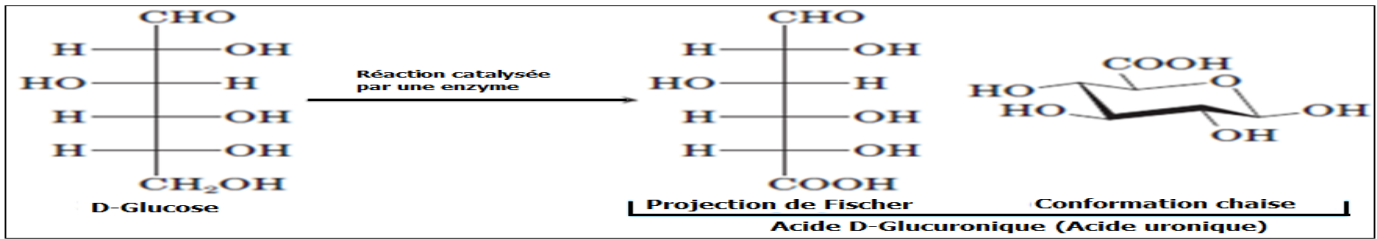
2-Propriétés dues à la fonction alcool

2.1- oxydation aux acides uroniques

L'oxydation de l'alcool primaire (C6) d'un hexose donne un **acide uronique**.

Nomenclature: racine de l'aldose = **ald** + suffixe= **uronique**

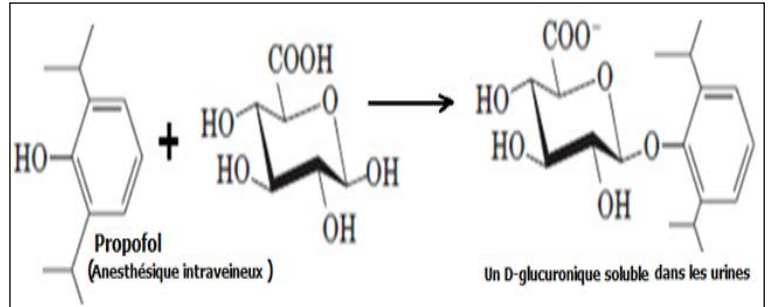
Glucose → acide glucuronique



L'acide glucuronique est largement distribué dans le règne animal et végétal.

Chez l'homme :

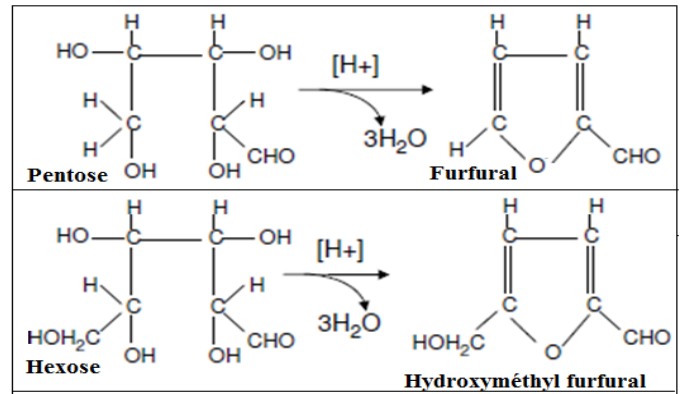
- Il sert comme acide polysaccharidique du **tissu connectif**.
- Il détoxifie les phénols et les alcools au niveau du foie en les convertissant en **glycosides de l'acide glucuronique (glucuronides)**, et excrétés dans les urines.



2.2 Déshydratation en milieu acide : Furfurals

Les oses ($C_n \geq 5$) subissent une déshydratation dans un milieu acide concentré et à chaud en produisant des furfurals ou dérivés.

La condensation des furfurals et leurs dérivés avec des phénols donnent des produits colorés. Ces derniers sont utilisés dans la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses

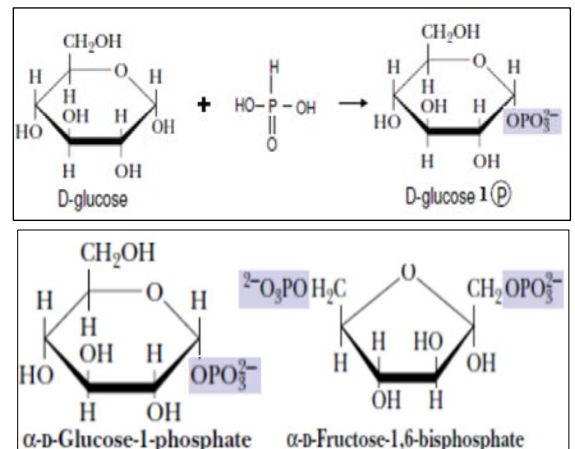


Réaction de MOLISH	Réaction de BIAL	Réaction de SELIVANOFF
Tous les oses $\xrightarrow[\text{HCl à chaud}]{\alpha\text{-naphтол}}$ Anneau violet	Pentoses $\xrightarrow[\text{HCl à chaud}]{\text{Orcinol}}$ Coloration verte	Cétoses $\xrightarrow[\text{HCl à chaud}]{\text{résorcinol}}$ Coloration rouge

2.3 Formation d'Esters

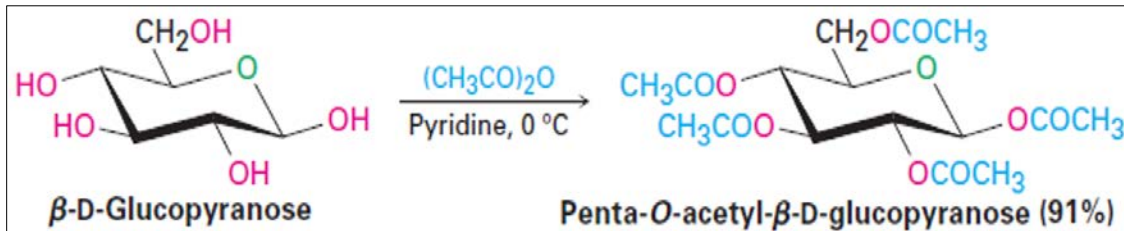
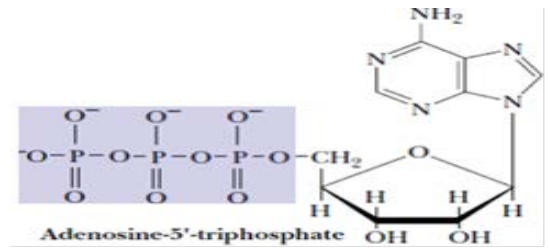
Des esters d'oses existent à l'état naturel ; des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.

Les **esters phosphoriques d'oses**, synthétisés par **voie enzymatique**, jouent des rôles biologiques cruciaux en tant qu'intermédiaires métaboliques. La phosphorylation enzymatique du Glucose au niveau du C6 a lieu par deux enzymes, la **glucokinase** et l'**hexokinase**. Le **ribose** des nucléotides (ATP, GTP, UTP...) est **phosphorylé** au niveau du **carbone 5'** (voir Biochimie métabolique).



L'estérification est normalement réalisée en traitant les carbohydrates avec un acide chlorhydrique ou un anhydride d'acide en présence d'une base. Tous les groupes -OH réagissent, y compris celui porté par le C anomérique.

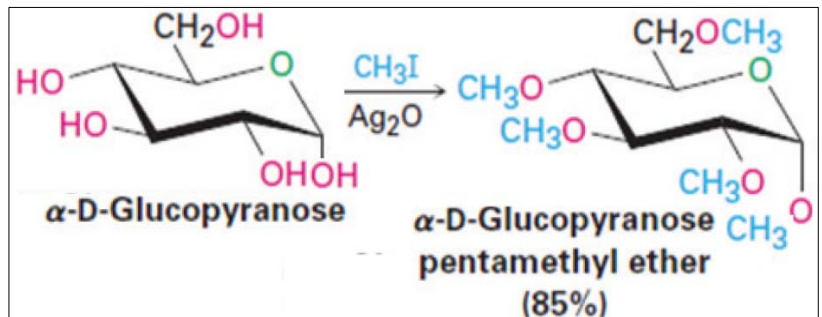
Le D-glucopyranose est converti à un **penta-acétate** par traitement avec l'anhydride acétique dans une solution de pyridine.



2.4 Formation d'éthers

Les glucides sont convertis en éthers par traitement avec un halogène alkyl en présence d'une base. Par exemple, le α -D-glucopyranose est converti en son pentaméthyle éther à 85% avec un iodométhane et Ag_2O . Les éthers méthyliques sont plus utilisés pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînements des holosides.

Les carbohydrates sont convertis en éthers par un traitement avec un halogène alkyl en pce d'une base.



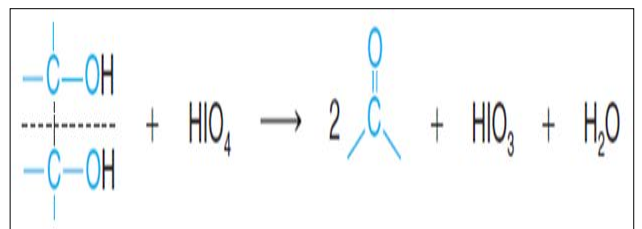
Les éthers méthyliques sont plus utilisés pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînements des holosides

Ex : α -D-Glcp est converti en son penta- méthyle éther à 85% avec un iodométhane et Ag_2O .

2.5 – Oxydation par l'acide périodique

Les composés ayant des groupes -OH sur les atomes adjacents subissent un clivage oxydatif quand ils sont traités par une solution aqueuse de l'acide périodique (HIO_4).

La réaction brise les liaisons C-C et produisent des composés carbonyles (aldéhydes, cétones ou acides). La stœchiométrie du clivage oxydatif par HIO_4 est :

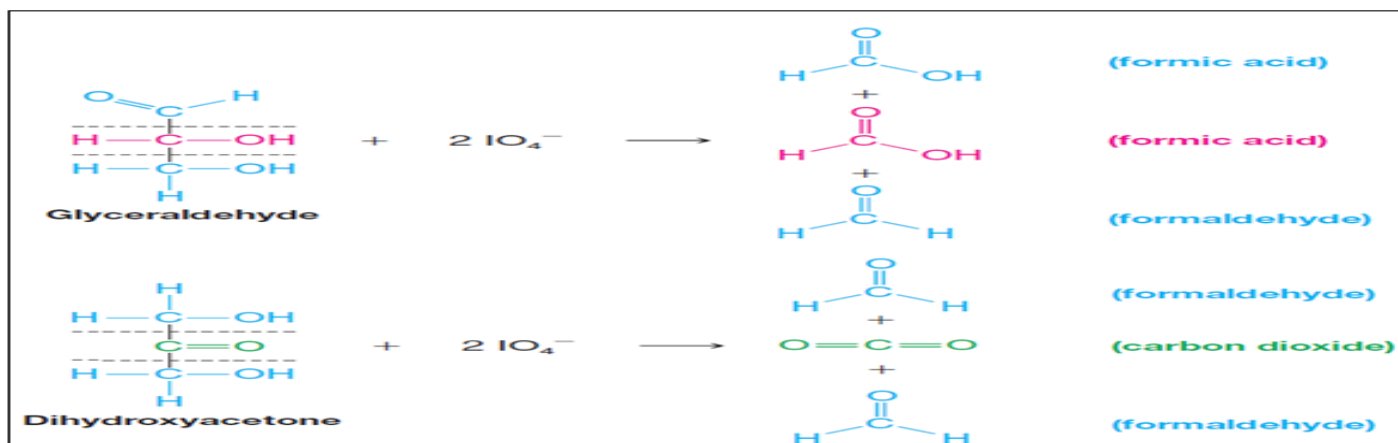
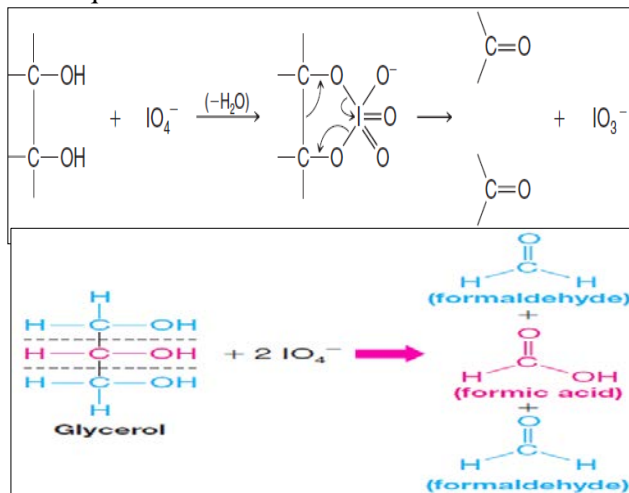


Pour chaque liaison C-C cassée, une liaison C-O est formé sur chaque Carbon.

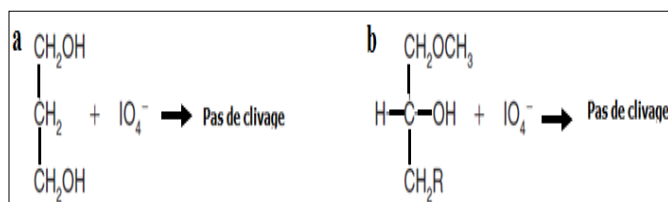
Quand trois ou plusieurs groupes -CHOH sont adjacents, ceux du milieu sont obtenus comme **acide formique** :

Ex : Oxydation/HIO₄ du glycérol donne 2 équivalents molaires de formaldéhyde et un équivalent molaire de l'acide formique.

Le clivage oxydatif a lieu aussi quand un groupe -OH est adjacent au groupe carbonyle d'un aldéhyde ou une cétone (mais non pas celui d'un acide ou un ester). Le Glycéraldéhyde produit deux équivalents molaires de l'acide formique et un équivalent molaire d'un formaldéhyde. Quant aux dihydroxyacétone, il donne deux équivalents molaires de formaldéhyde et un équivalent molaire du CO₂.



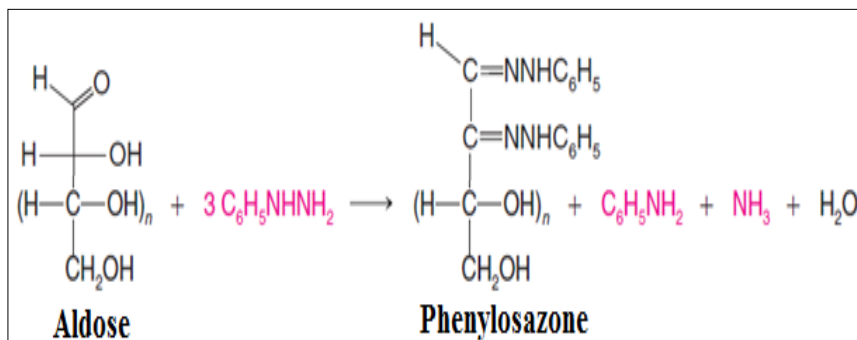
L'acide périodique ne clive pas les composés dans lesquels les groupes hydroxyles sont séparés par un groupe CH₂ intermédiaire, et ceux ayant des groupes hydroxyles adjacents aux fonctions **éther** ou **acétal**.



3-Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins

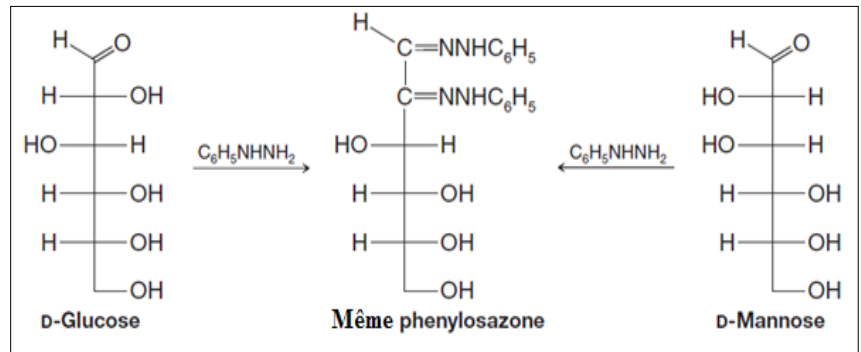
3.1 Réactions des Monosaccharides avec la Phénylhydrazine: **Osazones**

Généralement, Les réactifs des groupement carbonyls, comme hydroxylamine (NH₂OH), phénylhydrazine (C₆H₅NHNH₂)..., forment des dérivés d'aldéhydes et des cétones (voir chimie organique des aldéhydes et des cétones).



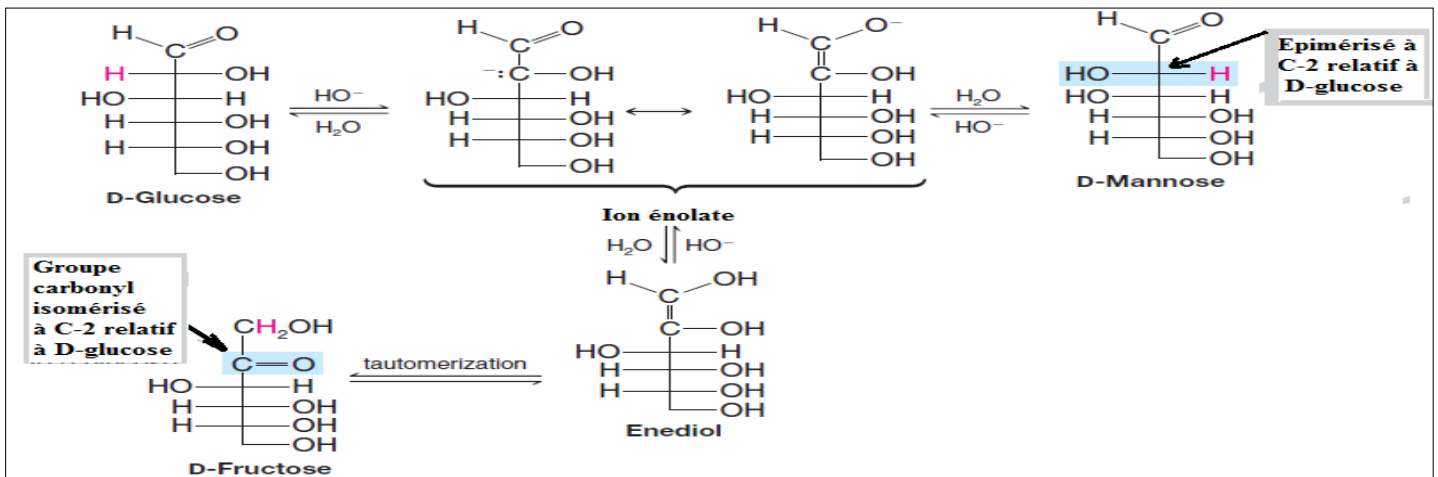
Le groupe aldéhyde d'un aldose réagit avec les réactifs de la fonction carbonyle (ex. **hydroxylamine** et **phénylhydrazine**). Avec l'hydroxylamine, le produit formé est une oxime. Mais la réaction avec la phénylhydrazine, trois équivalents molaires de cette dernière sont consommés dont l'un est introduit à C-2. Le produit est appelé **phénylosazone**. Les phénylosazones cristallisent facilement (contrairement aux sucres) et sont des dérivés utiles pour l'identification des sucres.

La formation d'**osazone** conduit à une perte du centre chiral à C-2 mais n'affecte pas les autres centres chiraux; D-glucose et D-mannose, par exemple, produisent le même phénylosazone

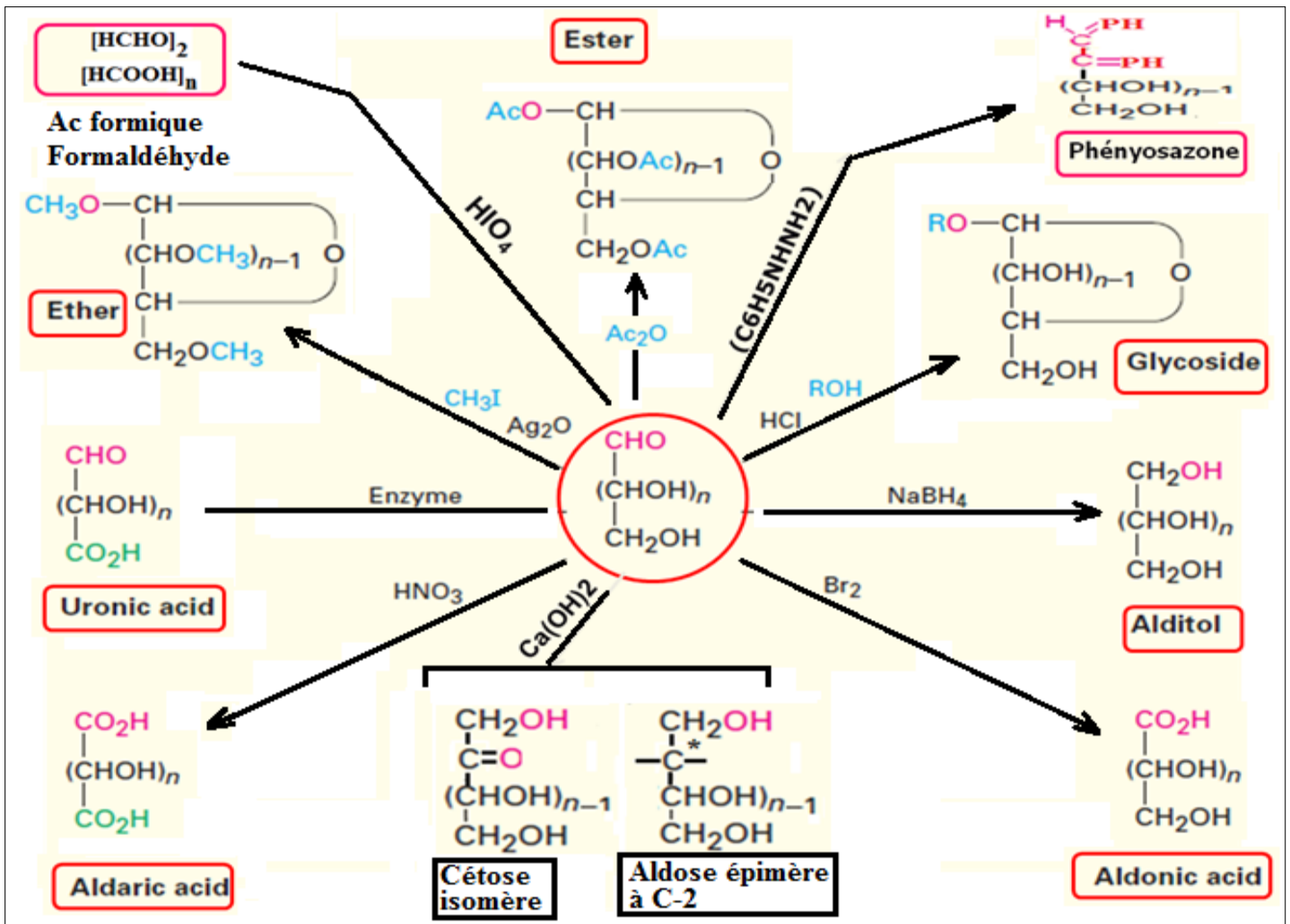


3.2 Enolisation, Tautomérisation, et Isomérisation

La dissolution des monosaccharides dans une solution aqueuse basique entraîne leur énolisation, et céto-enol tautomérisation qui conduit à des isomérisations. Si, par exemple, une solution de D-glucose est solubilisé dans une solution contenant l'hydroxyde du calcium, après plusieurs jours, certains produits peuvent être isolés, incluant le D-fructose et le D-mannose



Conclusion

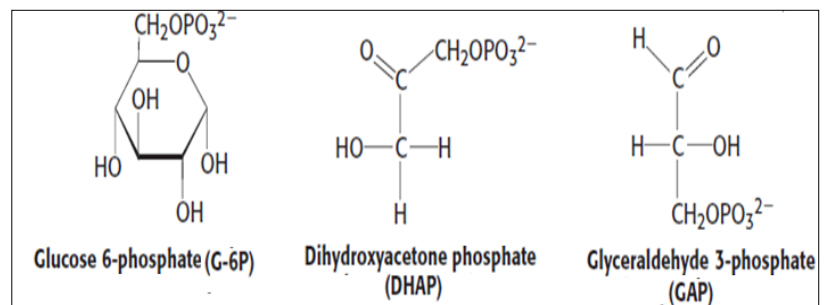


IV-- Oses et leurs dérivés d'intérêts biologiques

1-oses d'intérêts biologiques

1.1 Trioses

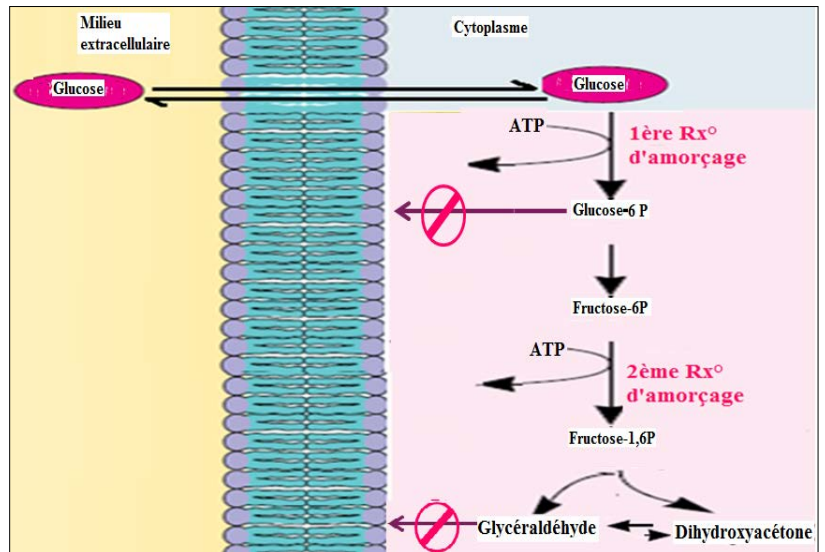
Les oses phosphorylés sont des intermédiaires clés dans la génération d'énergie et dans la biosynthèse des sucres. A titre indicatif, la 1^{ère} étape de la **glycolyse** est la phosphorylation du glucose en glucose-6-phosphate. En outre, plusieurs intermédiaires subséquents de cette voie métabolique, comme le **Dihydroxyacétone-P** et le **glycéraldéhyde-P**, sont des oses phosphorylés.



La **phosphorylation** rend les sucres **anioniques** ; la charge négative empêche ces sucres de quitter spontanément la cellule en traversant les membranes plasmiques (double couche lipidique). La phosphorylation crée également des réactifs intermédiaires qui vont se lier à d'autres molécules. Les **dérivés phosphorylés du ribose** jouent des rôles clés dans la biosynthèse des nucléotides purines et des pyrimidines.

La phosphorylation rend les sucres anioniques, la charge négative empêche ces sucres de quitter spontanément la cellule en traversant les membranes plasmiques (double couche lipidique).

La phosphorylation crée également des intermédiaires réactifs qui vont se lier à d'autres molécules. Les dérivés phosphorylés du ribose jouent des rôles clés dans la biosynthèse des nucléotides purines et des pyrimidines.



1.2 Tétroses

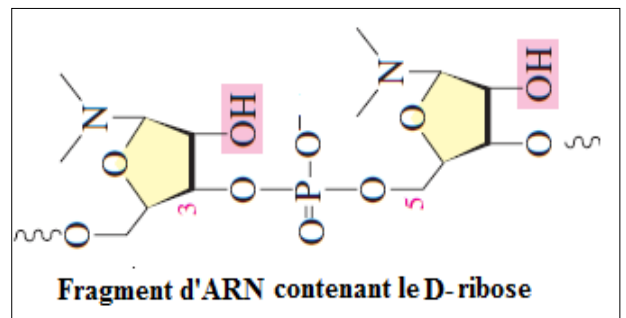
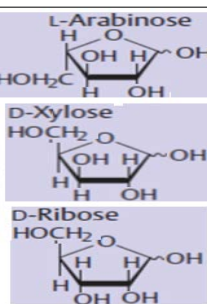
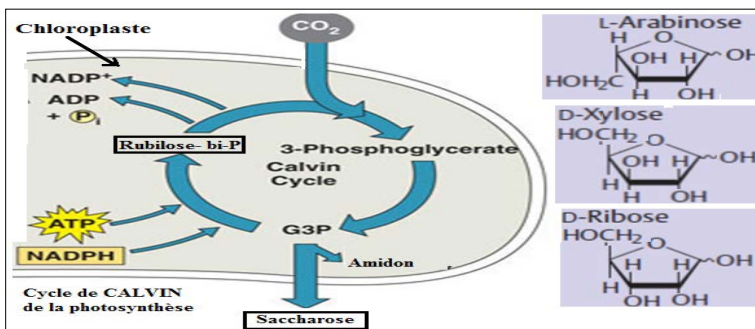
Le seul tétrose d'intérêt est le D-érythrose. Son ester-4-phosphate est l'un des intermédiaires de la photosynthèse et la dégradation de l'acide phospho-gluconique.

1.3 Pentoses

D-ribose, largement distribuée, est un composant de l'ARN et des coenzymes nucléotidiques, il existe toujours sous forme furanique. Les dérivés phosphorylés du ribose jouent des rôles clés dans la biosynthèse des **nucléotides purines** et **pyrimidines**.

D-xylose et L-arabinose sont rarement trouvés sous forme libre. Ils sont des constituants des polysaccharides des membranes végétales.

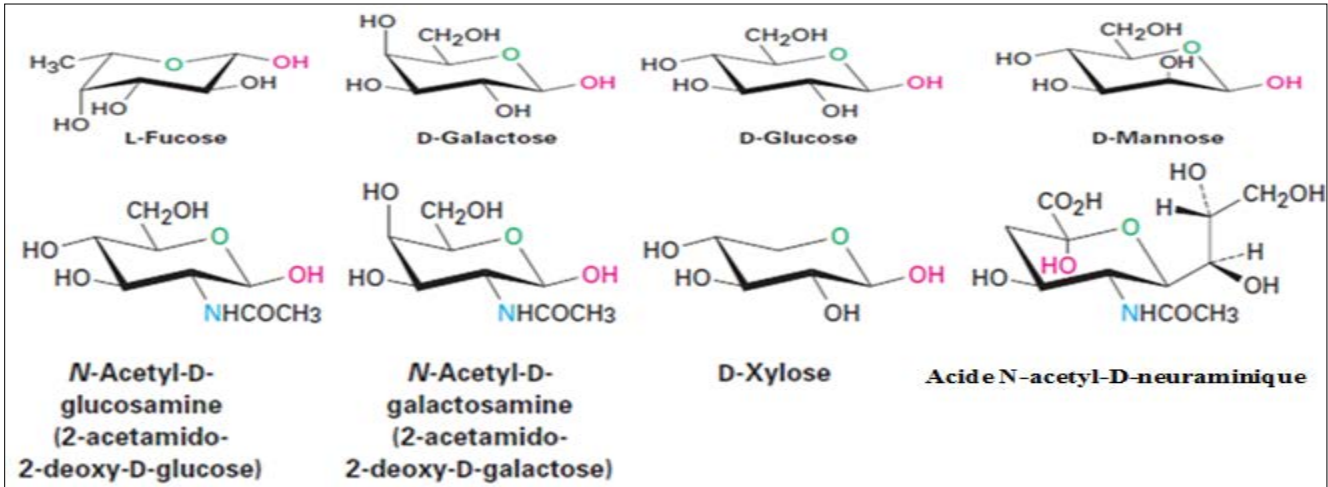
Les **esters d'acide phosphorique** du D-ribulose sont des intermédiaires de la voie des Pentoses et de la photosynthèse.



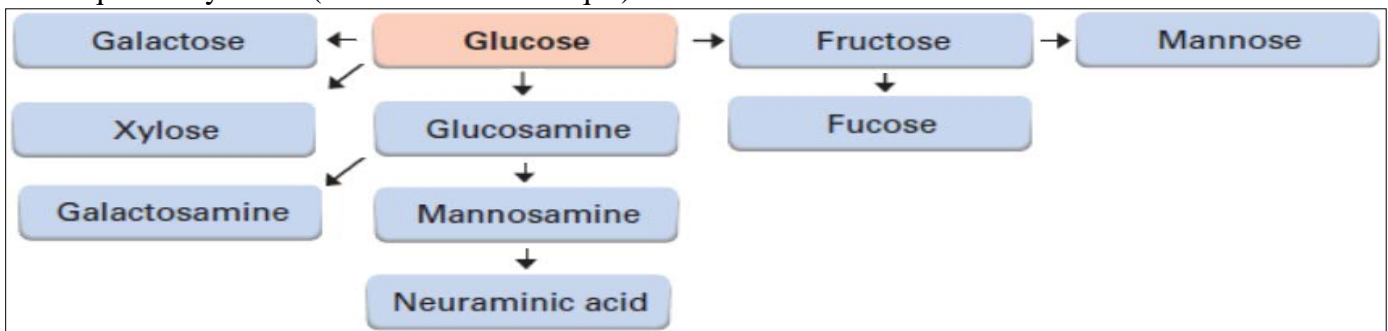
1.4 Héxoses

- D-glucose constitue la proportion substantielle des polymères de glucose (cellulose et amidon), trouvé dans les jus de plantes, le sang des animaux, le lactose.
- D-Galactose est un composant du régime alim humain. Il est trouvé, avec le D-man dans les glycolipides et glycoprotéines.

- D-fructose est plus abondant, il existe sous forme libre dans les jus de fruits et dans le miel. Le fructose lié est trouvé dans le saccharose et les polysaccharides des végétaux.
- Le D-mannose est peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange. Il entre dans la composition des polysaccharides tels que les **mannanes** et les **glycoprotéines**.
- Les humains ont besoin d'obtenir 8 oses considérés essentiels pour le bon fonctionnement du corps. Bien qu'ils puissent être biosynthétisés par le corps à partir des précurseurs simples en cas de nécessité, le mécanisme est énergiquement très coûteux.
- Les 8 monosaccharides sont : **L-fucose**, (**6-deoxy-L-galactose**), **D-galactose**, **D-glucose**, **D-mannose**, **N-acetyl-D-glucosamine**, **N-acetyl-D-galactosamine**, **D-xylose**, et **Acide N-acetyl-D-neuraminique**.



Tous les monosaccharides essentiels dérivent du Glucose, par des conversions à travers diverses voies métaboliques de synthèse (Biochimie métabolique).



2. Dérivés d'oses

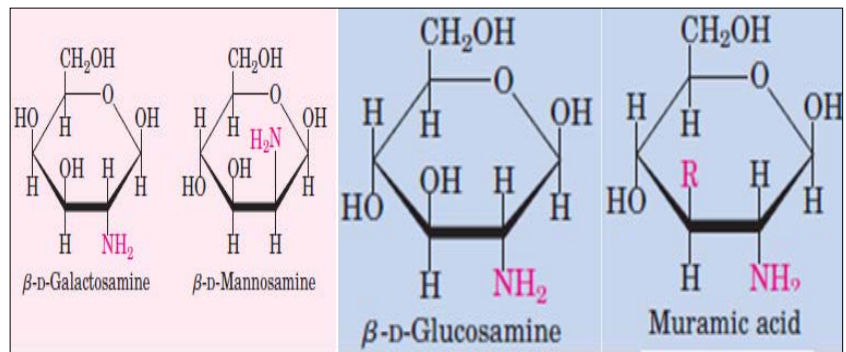
Le groupement -OH du composé parent est remplacé avec un autre substituant. Le C est oxydé en groupe carboxylique.

Les sucres aminés

Le groupe -OH à C2 du composé parent est remplacé par un groupe **amine**.

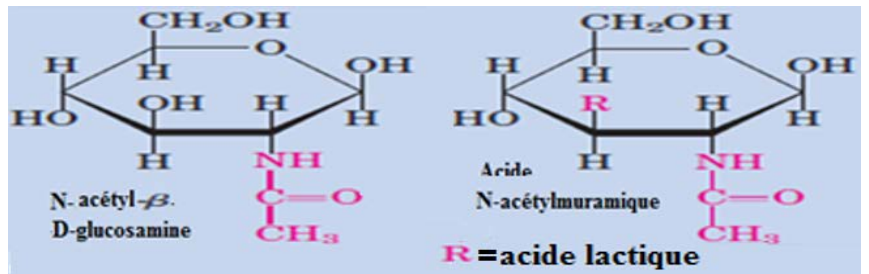
Le groupe amine est souvent condensé avec un acide acétique.

Les sucres amino acétylés, **N-acetyl-D-glucosamine** et **N-acétyl-D-gal**



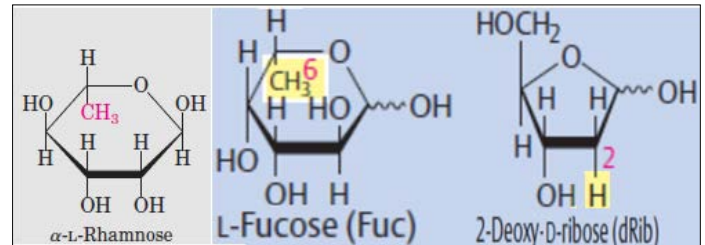
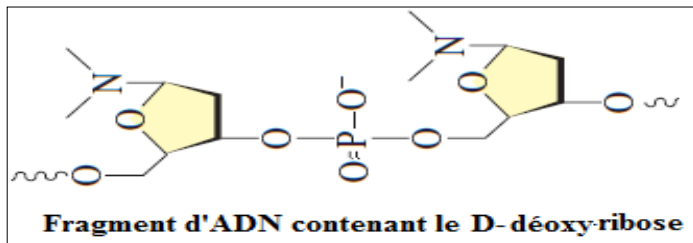
actosamine, sont souvent rencontrés comme composant des glycoprotéines.

La paroi bactérienne contient des dérivés de glucosamine, L'**acide N-acétylmuramique**, dans lequel l'**acide lactique** est lié à l'oxygène à la **position C-3** par une **liaison éther**.



2.1 Les désoxyoses ou désoses

La substitution du groupe -OH par un hydrogène au carbone C-6 du L-galactose ou du **L-mannose** produit le **L-fucose** ou le **L-rhamnose**, respectivement. Ces désoxyoses sont trouvés dans les polysaccharides des plantes, et dans le complexe oligosaccharidique composant les glycoprotéines et les glycolipides. Le **2-deoxy-D-ribose**, **composant de l'ADN**, est réduit en C2.

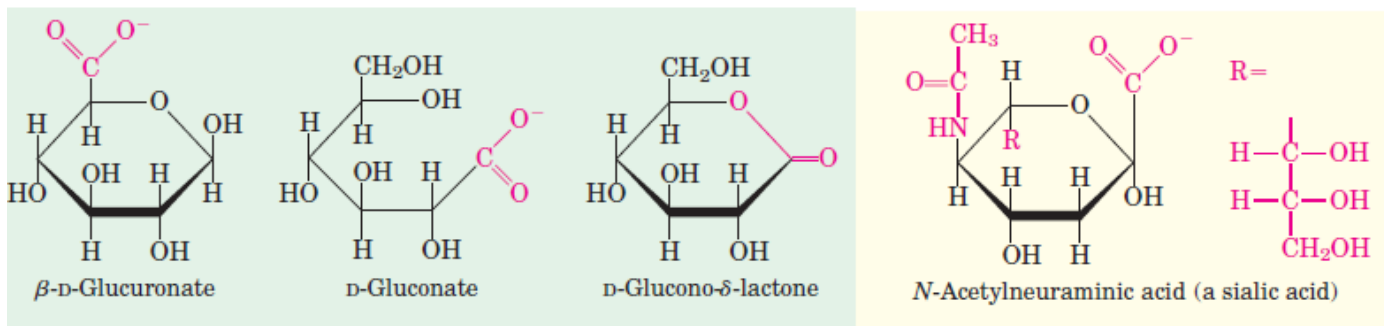


2.2. Dérivés acides d'oses biologiques

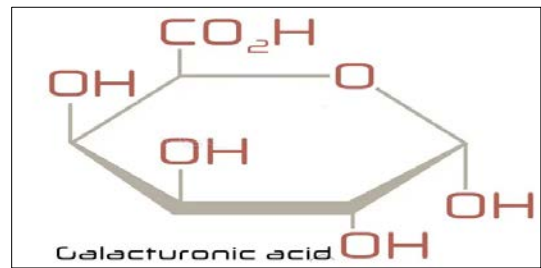
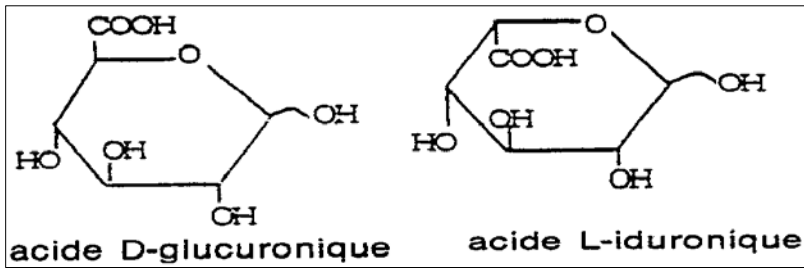
L'oxydation du carbonyle aldéhyde au groupe carboxyle produit les acides aldoniques. L'oxydation du carbone 6 de la terminaison de la chaîne carbonée du glucose, du galactose, du mannose... forment les acides uroniques qui sont respectivement l'acide glucuronique, l'acide galacturonique et l'acide mannuronique.

Les acides uroniques et aldoniques forment des esters intramoléculaires stables appelés lactones.

L'acide **N-acétylneuraminique** ou l'**acide sialique** est un dérivé de **N-acétylmannosamine**. Il est un composant des glycoprotéines et des glycolipides. Chez les animaux, les groupes carboxyliques des oses acides s'ionisent à pH 7, et par conséquent, sont nommés des **carboxylates** : **glucuronates**, **galacturonate**, etc.



Certains oses acidiqes sont des constituants typiques des glycosamines trouvés dans les tissus connectifs (ex: acides D-glucuronique, acide D-galacturonique et acide L-iduronique).

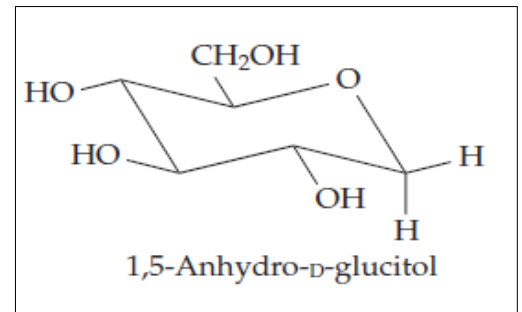


2.3 Les polyalcools : les alditoles

Les **sucre polyols** résultent de la réduction de la fonction carbonyle au groupe $-OH$. Il s'agit des produits naturels, comme le **D-glucitol** (D-sorbitol) obtenu par réduction de **D-glucose** ou de **L-sorbose**.

Le **D-glucitol** est un produit majoritaire de la photosynthèse, trouvé en abondance dans les **bactéries**, le **règne animal**, et le **sperme humain**. Il s'accumule dans les cellules rétinales du diabétique.

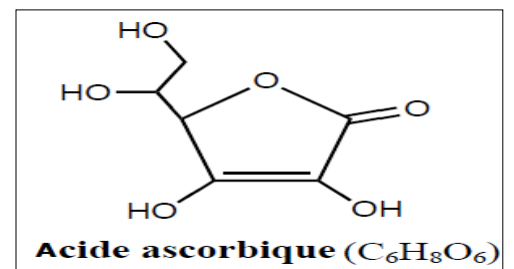
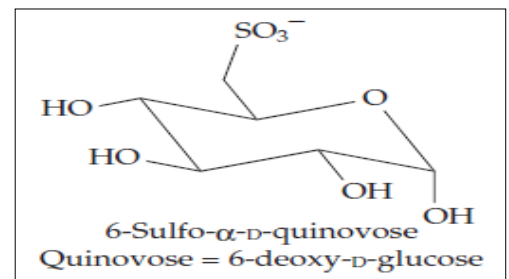
Autres **alditoles**: mannitol, **1,5-anhydro-D-glucitol**.



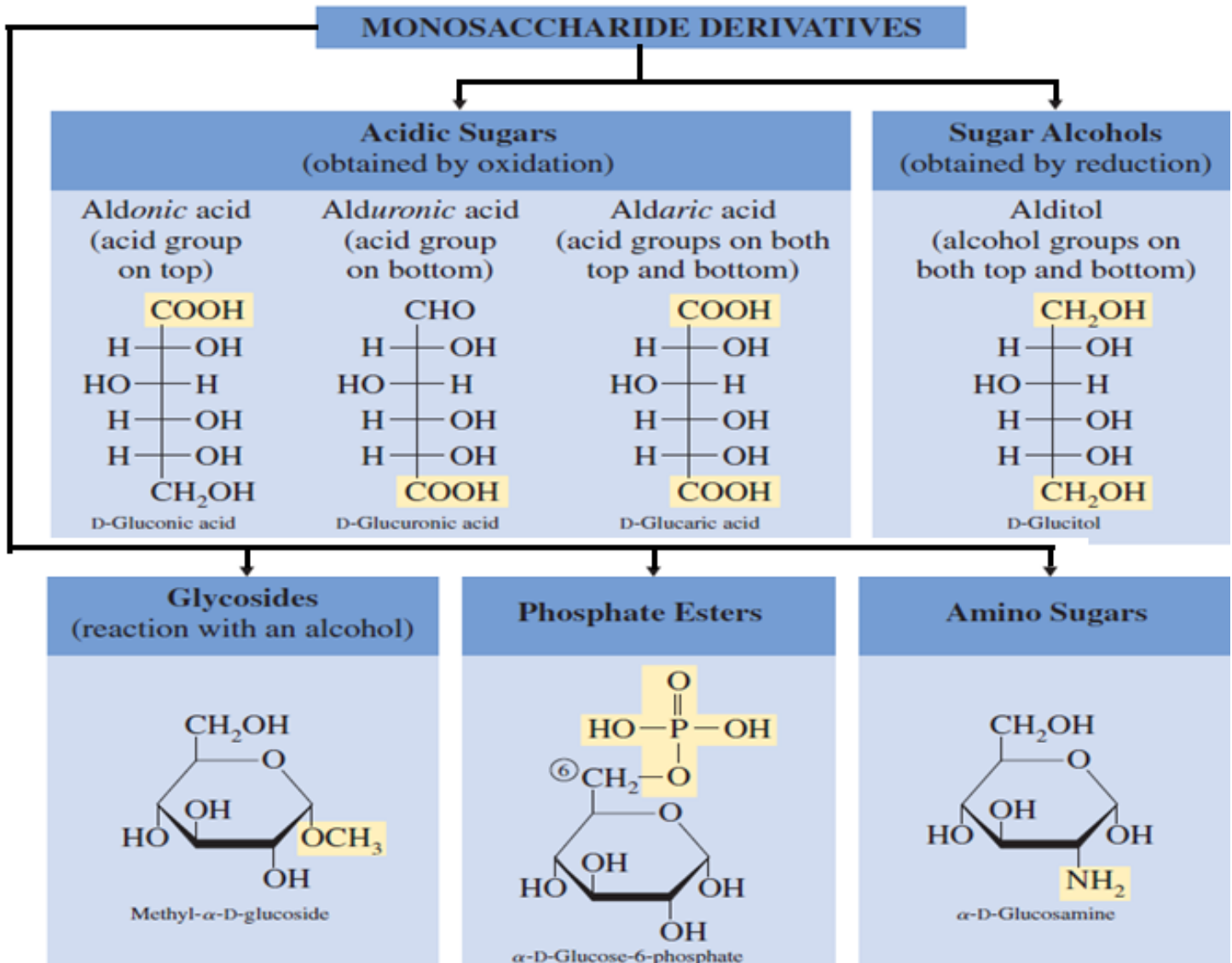
2.4 Autres dérivés

Le **6-Sulfo- α -D-Quinovose**, trouvé dans les lipides des membranes photosynthétiques. Le groupe sulfate est attaché avec une liaison ester aux unités des sucres.

L'**acide ascorbique** est un **antioxydant** ; il s'oxyde facilement en acide déhydroascorbique par une réaction réversible. Il participe activement dans les processus cellulaires rédox.



Conclusion



V- Les osides

En plus de leur état libre, les oses se trouvent généralement condensés avec d'autres sucres, et forment des holosides, ou combinés à d'autres molécules en constituant des hétérosides.

La taille de ces associations détermine deux classes :

- **Oligoholosides**: le nombre d'ose est compris entre deux et 10 ($2 \leq n \leq 10$).
- **Polyholosides**: le nombre d'ose est supérieur à 10. Ils sont soit homopolysaccharides (constitués d'un seul type d'oses) ou hétéropolysaccharides (constitués de plus d'un type d'oses).

La liaison entre deux oses ou une partie aglycone est appelée liaison osidique ou glycosidique.

A- Les oligosides

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses ou des dérivés d'oses par formation entre chacune d'elles d'une liaison éther.

1-La liaison osidique

Elle s'établit entre l'hydroxyle OH semi-acétalique en position α ou B d'un ose porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses), avec le groupe hydroxyle -OH (-NH₂ ou -SH) d'une autre molécule (ose ou aglycone).

S'il s'agit d'un ose (R=ose) qui est engagé dans la liaison osidique, on parle alors d'un holoside. Mais en cas d'engagement d'un **aglycone (génine)**, (R ≠ ose) l'oligosaccharide sera un hétéroside.

Ainsi, on distingue trois types d'hétéroside selon le type de liaison:

- **O-hétéroside**: hétéroside d'alcools ou de phénols.
- **N-hétéroside**: hétéroside d'amine.
- **S-hétéroside**: hétéroside de thiol.

Si le groupe hydroxyle hémiacétal initial est en configuration α alors la liaison osidique est α .

Si le groupe hydroxyle hémiacétal initial est en configuration β alors la liaison osidique est β .

Il existe (au moins) 20 enchainements possibles entre deux aldohexoses dans un **diholoside**:

- **X** peut être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des cinq fonctions alcools de **Y**.

- **X** et **Y** peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations : **$\alpha - \alpha$** , **$\alpha - \beta$** , **$\beta - \beta$** , et **$\beta - \alpha$** .

Dans le cas d'un **holoside**, trois types de liaisons peuvent se former :

- **OH semi-acétalique + OH d'un alcool primaire (diholoside réducteur)**, le OH semi-acétalique est libre).
- **OH semi-acétalique + OH d'un alcool secondaire (diholoside réducteur)** : idem)
- **OH semi-acétalique + OH semi-acétalique (diholoside non réducteur)**, pas de OH semiacétalique libre).

La liaison osidique est stable à pH 7, mais il peut être hydrolysée *in vivo* par des enzymes spécifiques : **osidases** (spécificité du type de liaison : nature de l'ose engagé par son -OH hémiacétalique, position α ou β).

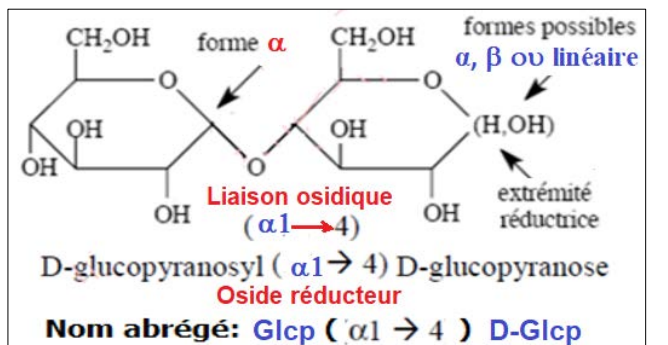
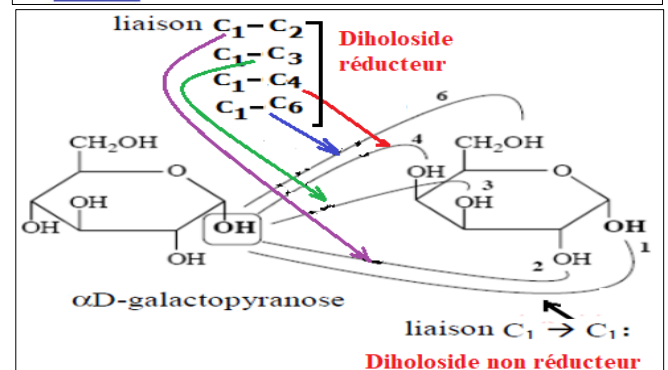
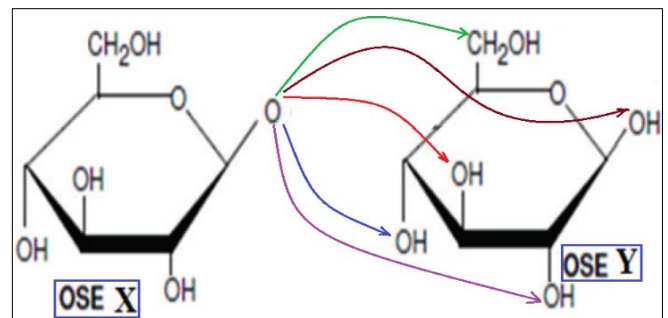
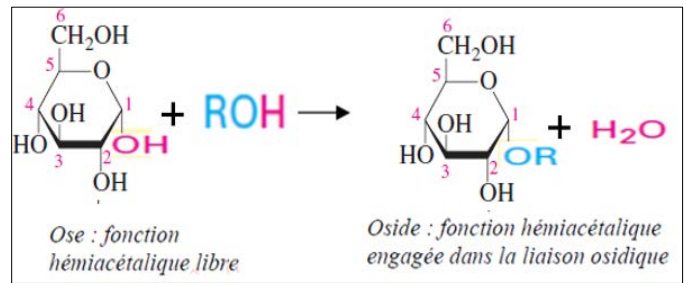
In vitro, la liaison osidique peut être rompue par hydrolyse acide (pH 1 à 2, 60°C).

Nomenclature :

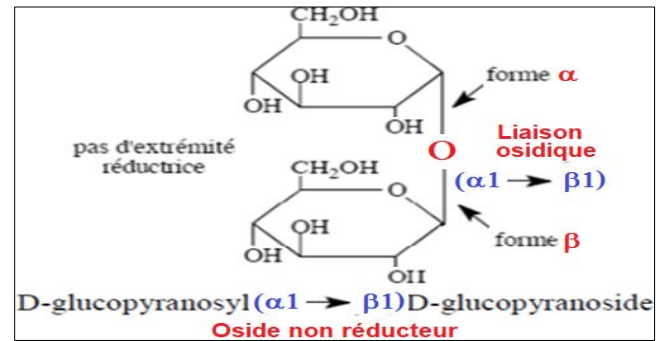
Une **liaison osidique** est caractérisée par :

- la nature des 2 oses et leur forme cyclique,
- la configuration anomérique α et β , et
- Le **numéro du carbone** portant le groupe -OH engagé **dans la liaison** (cas des sucres réducteurs)

Ainsi, l'oside sera nommé comme suite :



- **X..osyl** (α ou β 1 \rightarrow n) **Y...ose**
- **X..osyl** (α ou β 1 \rightarrow α ou β 1) **Y...oside**
 - **n**: numéro du C non anomérique (C-2 est le C anomérique des cétooses, donc appliquer cette formule en remplaçant 1 par 2)
 - **Ose**: le groupe -OH hémiacétalique est libre.
 - **Osyl**: le groupe -OH hémiacétalique du 1^{er} ose est engagé dans la liaison osidique.
 - **Oside**: le groupe -OH hémiacétalique du dernier ose est engagé dans la liaison osidique.



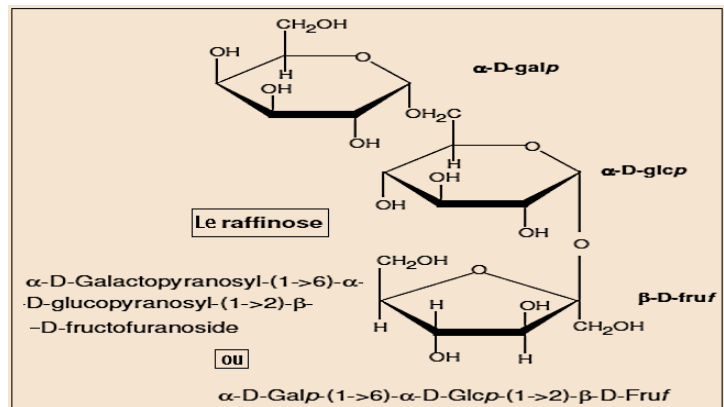
Abbreviations des monosaccharides usuels et certains de leurs dérivés				
Abequose	Abe	Acide	Acide Glucuronique	GlcA
Arabinose	Ara		Galactosamine	GalN
Fructose	Fru		Glucosamine	GlcN
Fucose	Fuc		N-Acetylgalactosamine	GalNAc
Galactose	Gal		N-Acetylglucosamine	GlcNAc
Glucose	Glc	Acide	Iduronique	IdoA
Mannose	Man	Acide	Muramique	Mur
Rhamnose	Rha	Acide	N-Acetylmuramique	Mur2Ac
Ribose	Rib	Acide	N-Acetylneuraminique	Neu5Ac
Xvlose	Xvl		(Acide sialique)	

Cas d'oligosaccharides ramifiés

Mettre les différentes chaînes sur des lignes différentes, la chaîne la plus **longue** est la **chaîne principale**.

Ce même oligoside peut être écrit d'une autre manière en écrivant toute la structure sur la même ligne. La **chaîne secondaire** est écrite entre **crochets** [], et immédiatement à gauche de la **chaîne principale**.

La structure de ce même **oligoside** peut être écrite sur la même ligne en mettant la chaîne secondaire entre crochets [], et immédiatement à gauche de la chaîne principale.



α -D-Glcp(1->4)-[α -D-Glcp(1->4)- α -D-Glcp- α 1]->6- α -D-Glcp(1-4)- α -D-Glcp

α -D-Glcp(1->4)- α -D-Glcp- α 1 | \leftarrow chaîne secondaire de 2 résidus
 α -D-Glcp(1->4)- α -D-Glcp(1->4)- α -D-Glcp \leftarrow chaîne principale de 3 résidus

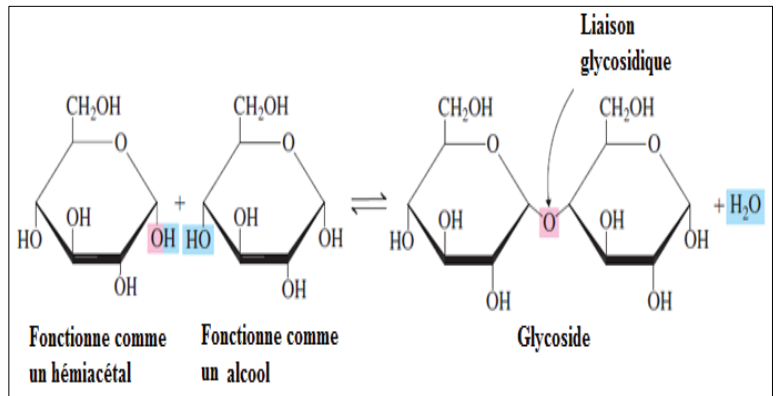
2-Les disaccharides

Un monosaccharide cyclique (**hémiacétal**) peut réagir avec un **alcool** pour former un **glycoside (acétal)**. La même réaction peut produire un disaccharide où l'un des monosaccharides réactifs fonctionne comme un hémiacétal, et l'autre comme un alcool.

Trois diholosides existent à l'**état libre**, les autres proviennent de l'hydrolyse des polyosides. Ils résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de deux hexoses.

Leur formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$; il s'agit du **lactose** (trouvé lait animal), du **saccharose** (disaccharide végétal) et du **tréhalose** (=mycose or tremalose, trouvé dans l'hémolymphe des insectes, et dans les champignons).

L'usage a consacré une classification en rapport avec le caractère réducteur des diholosides (réaction avec la liqueur de Fehling), conséquence de la nature de la liaison glycosidique. Ainsi on distingue deux classes : les **disaccharides réducteurs** et **disaccharides non réducteurs**.



2.1 Disaccharides réducteurs

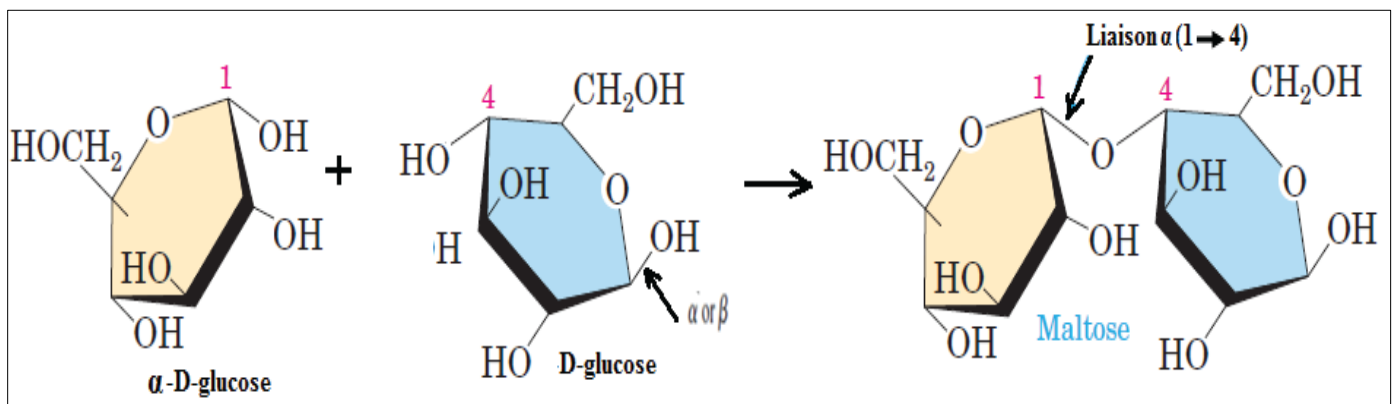
C'est un osido-ose qui possède une fonction -OH semi-acétalique libre. Le diholoside est réducteur et se présente sous deux formes d'anomères α et β et une structure linéaire en équilibre.

2.1.1 Maltose

Le **maltose** (sucre du malt) est produit chaque fois l'amidon est hydrolysé. Ceci a lieu lors de la germination des graines et pendant la digestion humaine de l'amidon. Structuralement, le **maltose** est fait de deux **unités de D-glucose**, l'une d'elles doit être un **α -D-glucose**.

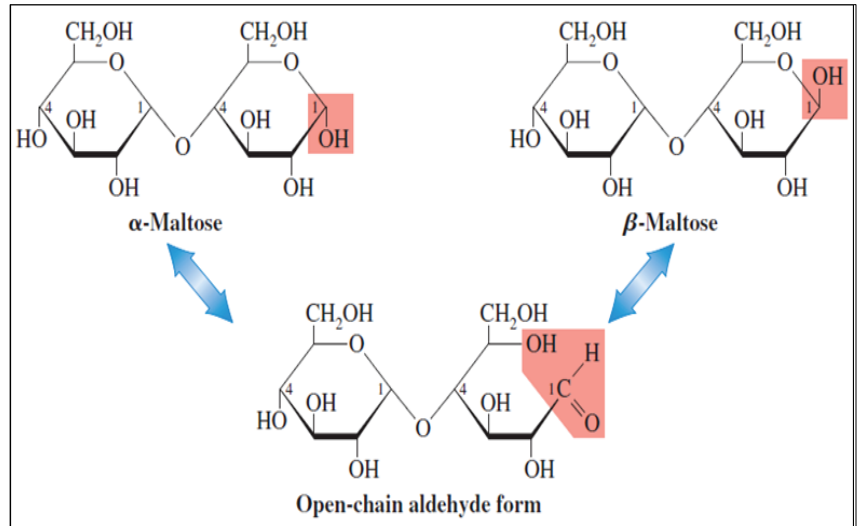
La **liaison glycosidique** entre les deux unités du glucose est appelée une **liaison α (1 \rightarrow 4)**.

Les deux groupes -OH formant la liaison glycosidique sont attachés respectivement au carbone **C-1 de la première unité** du Glucose et au carbone **C-4 du second ose**.



Le maltose est un **sucre réducteur** car le glucose de la droite a un **carbone hémiacétalique (C-1)**. D'où, il peut s'ouvrir et se fermer ; il est en équilibre avec sa forme aldéhydique ouverte.

L'hydrolyse de D-maltose dans les conditions acides ou en présence de **maltase** donne deux molécules de glucose.



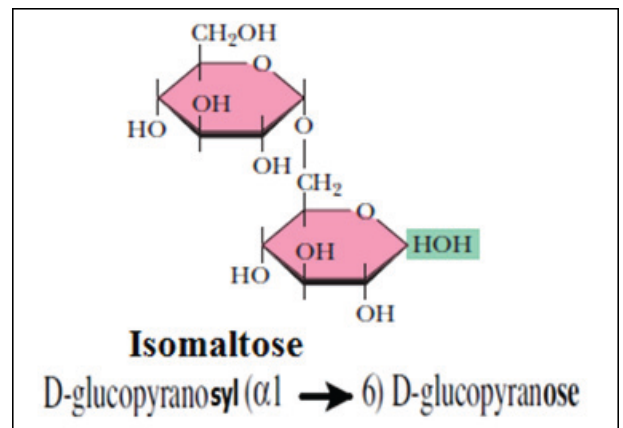
2.1.2 Isomaltose

Il résulte de la dégradation de l'**amidon** et du **glycogène**.

2.1.3 Cellobiose

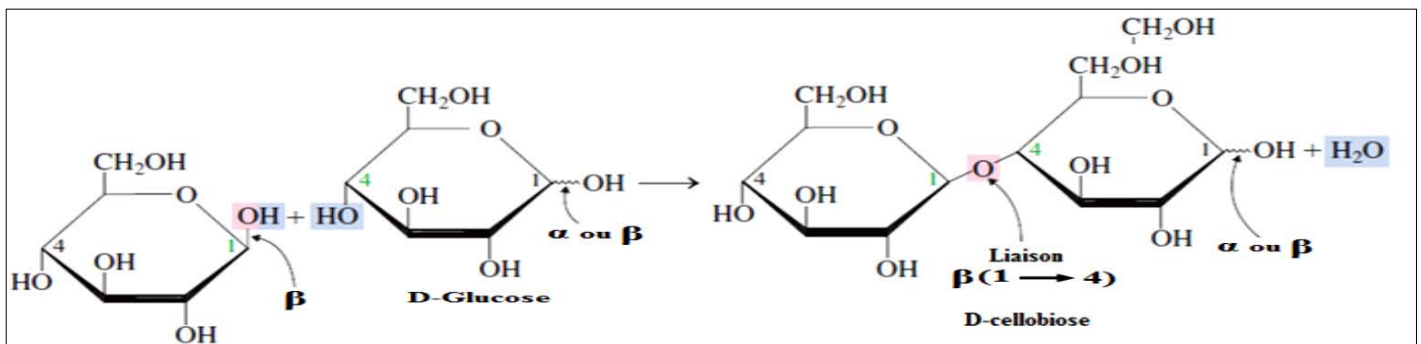
Il est produit comme un intermédiaire de l'hydrolyse de la **cellulose**. Comme le maltose, le **cellobiose** contient deux unités de D-glucose ; l'une fonctionnant comme un hémiacétal, et doit avoir une configuration β au lieu de α pour le maltose : **liaison β (1 : 4)**. Comme le maltose, le cellobiose est **sucre réducteur**, il a 3 formes isomériques dans une solution aqueuse.

Lors de l'hydrolyse, il libère deux molécules de 2 D-glucose.



Malgré leur similitude, le maltose et le cellobiose (liaison α (1 \rightarrow 4) vs liaison β (1 : 4), respectivement) ont des comportements biochimiques différents. Ces différences sont reliées à la stéréochimie de leur liaison glycosidique.

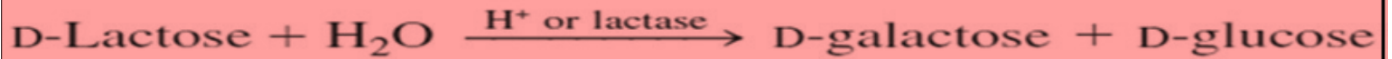
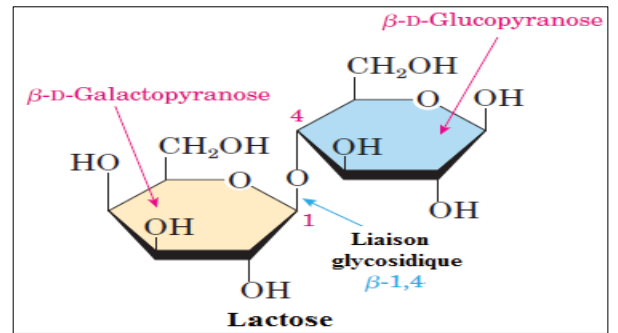
Ainsi, l'homme digère facilement le **maltose par le maltase** qui brise la liaison α (1 \rightarrow 4), mais ne dispose pas de **cellobiase** qui hydrolyse la liaison β (1 \rightarrow 4) du cellobiose.



2.1.4 Lactose

Le **lactose** est un disaccharide produit naturellement dans le lait des mammifères. Comme le maltose et la cellobiose, le lactose est un **sucre réducteur**, il exhibe une **mutarotation** et il est un glycoside lié par une **liaison β (1 \rightarrow 4)** entre le carbone C-1 du galactose et le carbone C-4 du glucose.

Le lactose peut être hydrolysé par un acide ou une enzyme appelée **β -galactosidase** formant une mixture équimolaire.



2.2 Disaccharides non réducteurs

2.2.1 Saccharose

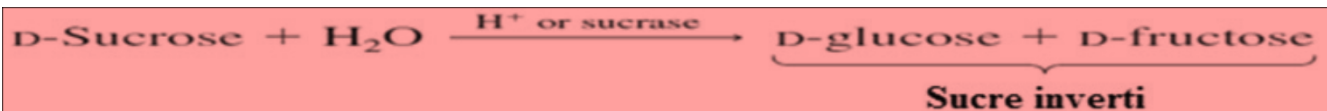
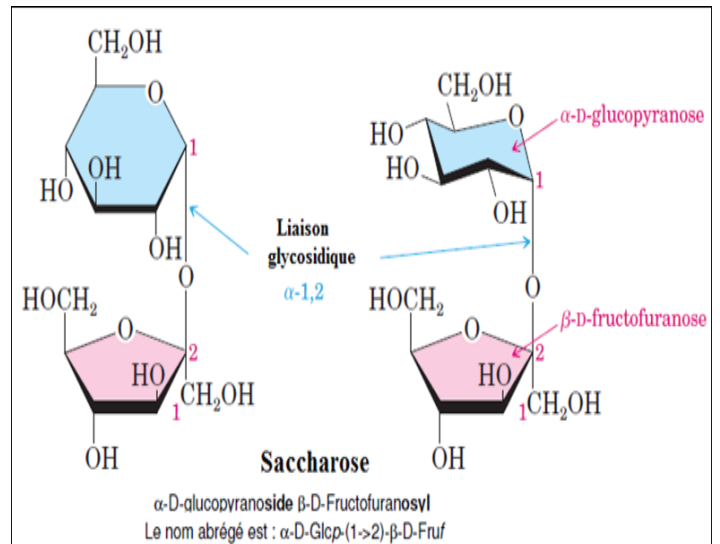
Les tiges de la canne à sucre et les racines de la betterave sont les sources principales du saccharose, sucre de table. On le trouve également dans les fruits et le miel.

Contrairement à la plupart des disaccharides, le saccharose n'a pas de **groupe hémiacétal**. Ainsi, les deux monosaccharides (**glucose** et **fructose**) sont joints par leurs carbones anomériques par une liaison (1 \rightarrow 2) faisant du saccharose un **sucre non réducteur**. Le glucose et le fructose sont liés par une liaison de type :

(α 1 \rightarrow β 2) **D-glucopyranosyl** (α 1 \rightarrow β 2) **D-fructofuranoside**.

En abrégé : D-Glcp (α 1 \rightarrow β 2) D-Fruf

Par traitement acide ou enzymatique (soit une α -glucosidase, soit une β -fructosidase), le saccharose, **dextrogyre** et de pouvoir rotatoire spécifique de 65°, libère un mélange de D(+)-glucose (52,5°) et de D(-)-fructose (-93°) qui est **lévogyre**. Ce mélange produit est le « **sucre inversi ou interverti** » et on parle de phénomène d'inversion du saccharose.



2.2.2 Tréhalose

C'est un osido-oside que l'on trouve dans les champignons, les bactéries ou encore dans l'hémolymphe d'insectes. De nombreux organismes l'accumulent en réponse à des chocs thermiques (froid) ou à la dessiccation.

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

En abrégé : *D-Glcp* (α 1 \rightarrow α 1) *D-Glcp*

2.3 Autres oligosides

Ils contiennent 3 à 10 monosaccharides liés les uns aux autres par des liaisons glycosidiques.

2.3.1 Raffinose, Stachyose, et Gentianose

Le **raffinose**, le **stachyose** sont deux oligosaccharides naturels trouvés dans l'oignon, les choux, le brocoli, le blé entier et dans tous les types d'haricots. Les monosaccharides composant le raffinose sont : le galactose, le glucose et le fructose.

La structure du **stachyose** diffère de celle du **raffinose** par la présence d'une unité de galactose de plus. Les deux oligosaccharides montrent deux types de liaisons glycosidiques : **α (1 \rightarrow 6) et α β (1 \rightarrow 2).**

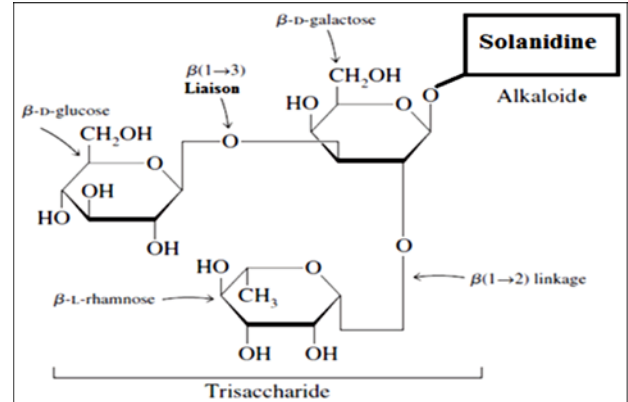
Raffinose	D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru
Stachyose	D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru

Le **gentianose** est retrouvé dans la gentiane, sa structure est :

D-glucoopyranosyl ($\beta 1 \rightarrow 6$) D-glucoopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-fructofuranoside

2.3.2 La solanine

La solanine est un **glycoalcaloïde** trouvé dans les pommes de terre. La génine (aglycone) est un système **amine multi-cyclique** (solanidine) auquel est attaché un trisaccharide. La solanine est toxique, et responsable des taches vertes dans les tubercules de pommes de terre. Solanine est formé d'une génine (solanidine) est un **trisaccharide**. La fonction de l'entité glycone est de faciliter la solubilité de la molécule.



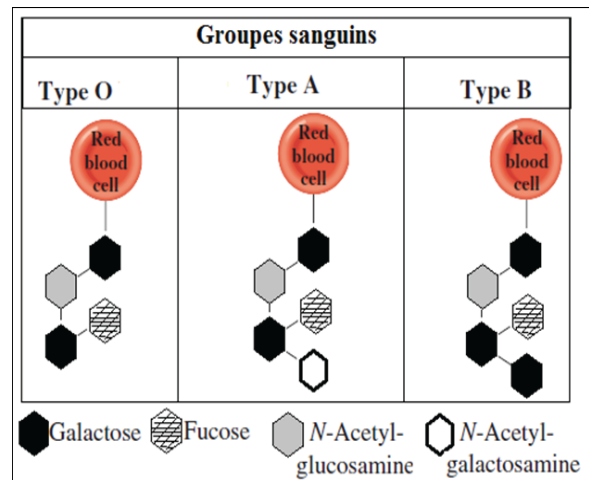
2.3.3 Oligosaccharides comme marqueurs biochimiques des groupes sanguins

La base biochimique des différents groupes sanguins implique des oligosaccharides qui sont attachés à la membrane plasmique des **globules rouges**. Ces oligosaccharides, appelés **marqueurs biochimiques**, ont trois formules différentes : l'une d'eux est un **tétrasaccharide** et les deux autres sont des **pentasaccharides**.

Notez que les trois marqueurs oligosaccharidiques ont une séquence de quatre monosaccharides communs dans leur structure (**Galactose, acétylgalactosamine, galactose, Fucose**).

L'absence ou la présence d'un cinquième monosaccharide (attaché au deuxième galactose) détermine le groupe sanguin :

- Le **type O** n'a pas la cinquième unité de monosaccharide,
- Le **Type A** a une N-acétyl-galactosamine comme une cinquième unité,
- Le **type B** a un galactose comme cinquième unité, et
- Le **type AB** contient à la fois les marqueurs de type A et B



2.3.4 Certains antibiotiques

Les oligosaccharides sont largement répandus comme (par des liaisons glycosidiques) antibiotiques dérivant de diverses sources:

- **Bleomycine A2** (un agent anticancéreux utilisé cliniquement contre des tumeurs spécifiques).
- **Buramycine C** (agent antibiotique et anticancéreux).
- **Sulfurmycine B** (actif contre les bactéries Gram-positif, les mycobactéries et les tumeurs).
- **Streptomycine** (est un antibiotique avec une large spectre d'action).

B -Polysaccharides

Un polysaccharide (glycane) est un polymère qui contient plusieurs unités de monosaccharides liés les unes aux autres par des liaisons glycosidiques.

Les paramètres importants qui distinguent les différents polysaccharides les unes des autres sont :

1. L'identité de l'unité de répétition de(s) monosaccharide (s) dans la chaîne du polymère : i) un **homopolysaccharide** est constitué d'un seul type d'oses (l'amidon, la cellulose...) ; ii) un **hétéropolysaccharide** est composé de plus d'un type d'oses (habituellement deux) (l'acide hyaluronique, l'héparine...).
2. La longueur de la chaîne du polymère (une centaine, voire un million de monomères).
3. Le type de liaison glycosidique entre les unités monomériques.
4. Le degré de ramification de la chaîne des polymères.

NB- Les Polysaccharides forment des chaînes ramifiées différemment des **protéines** et des **acides nucléiques**, qui sont des **polymères linéaires** (non ramifié).

Les fonctions des polysaccharides sont variées :

- Matériaux de **réserve** : amidon, glycogène, inuline, ...
- Composants **structuraux** : Chitine, cellulose...
- Substances **protectives** : acides hyaluroniques...
- **Communication** et **reconnaissance** intercellulaires.

1-Homopolysaccharides ou homoglycanes

Les homopolysaccharides sont souvent nommés d'après l'unité du monosaccharide qui les compose :

- Les homopolysaccharides composés de glucose sont des **glucanes**,
- Les homopolysaccharides constitués de mannose sont des **mannanes**.
- Autres noms d'homopolysaccharide sont évidents : **galacturonans**, **arabinans**, etc

Ils peuvent être classés en 2 grandes classes selon leur fonction :

1.1 Homopolysaccharide de réserve

Deux homopolysaccharides différents de Glucose (glucanes) peuvent être isolés à partir de la plupart des amidons : l'**amylose** et l'**amylopectine**.

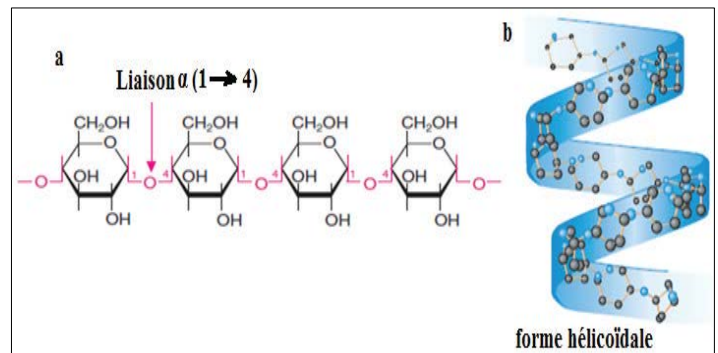
1.1.1 L'amylose

L'**amylose**, un polymère de glucose à chaîne droite (non ramifiée), représente habituellement 15% à 20% de l'amidon.

Dans la structure non ramifiée de l'amylose, les unités de glucose sont reliées par des liaisons glycosidiques α (1 \rightarrow 4) (figure a).

Le nombre d'unités de glucose présentes dans une chaîne d'amylose dépend de la source de l'amidon (300-500 unités sont habituellement présentes).

Les interactions des liaisons hydrogènes au sein de ce polymère des anomères α de glucose confèrent à l'amylose une structure hélicoïdale (figure b).



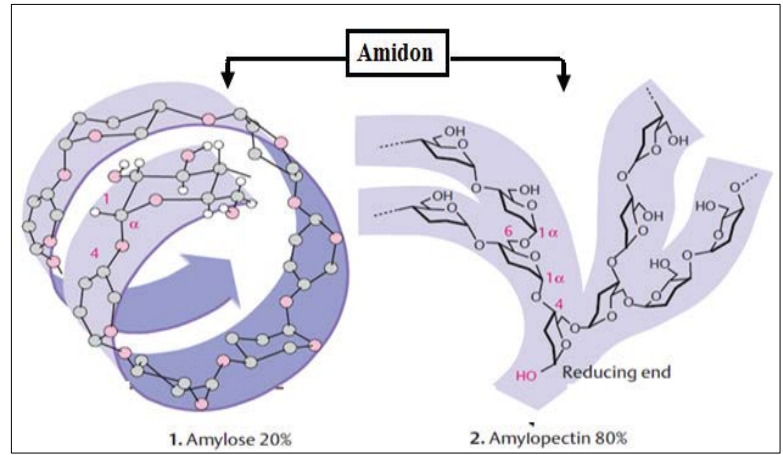
1.1.2 L'amylopectine

L'**amylopectine** résulte d'une ramification de polyglucoses. Les points de branchement comportent des liaisons α (1→6) avec une raison de 25 -30 unités de glucose.

Son poids moléculaire est supérieur à celui de l'**amylose linéaire** (jusqu'à 100 000 unités de glucose)

Les liaisons glycosidiques de l'amidon (l'amylose et l'amylopectine) sont de **type α** . Dans l'amylose, toutes les liaisons sont de type α (1→4).

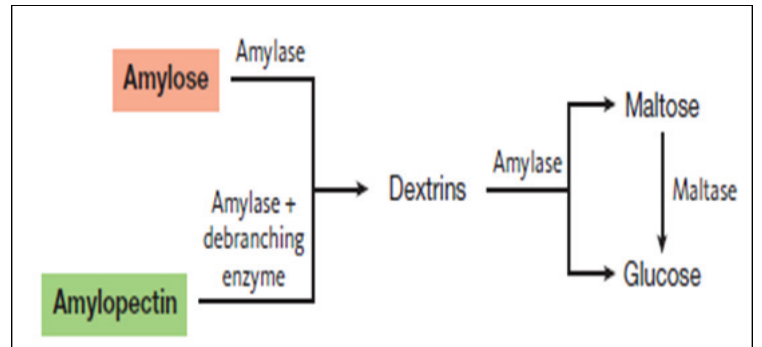
Alors que dans l'amylopectine, deux types de liaisons α (1 → 4) et α (1 → 6) sont présentes.



L'amidon a une valeur nutritionnelle parce que les deux types de liaisons peuvent être brisées par hydrolyse enzymatique au niveau du tube digestif.

Les **amylases** hydrolysent les liaisons glycosidiques α (1 → 4). Il y a deux types d'amylases : l'une existe dans la **salive** et l'autre dans l'**intestin**. Les deux enzymes coupent les longues chaînes d'amidon en morceaux plus courts appelés : **dextrines**.

Dans l'intestin, l'amylase débranchante hydrolyse les liaisons α (1 → 6) de l'amylopectine. Ces enzymes éventuellement décomposent l'amidon en un mélange de glucose et maltose, ce dernier est ensuite décomposé en glucose par une maltase.



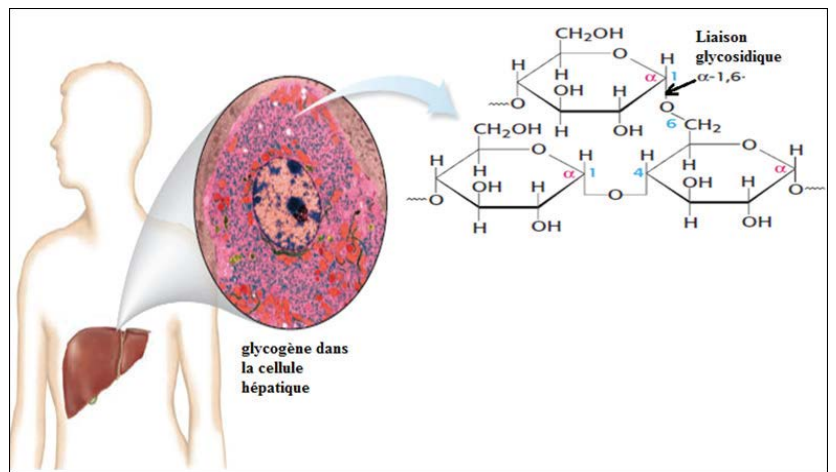
1.1.3 Glycogène

C'est un polysaccharide de stockage du glucose chez les humains et les animaux. Sa fonction est donc similaire à celle de l'amidon chez les plantes, et il est parfois appelé amidon animal. Les cellules hépatiques et les cellules musculaires sont des sites de stockage de glycogène chez l'homme.

Le glycogène a une structure similaire à celle de l'amylopectine ; toutes les **liaisons glycosidiques** sont de **type α** et à la fois les liaisons α (1 → 4), et α (1 → 6) sont présentes.

Cependant, le glycogène et l'amylopectine diffèrent par le nombre d'unités de glucose entre les points des ramifications et par le nombre total d'unités de glucose présent dans une molécule.

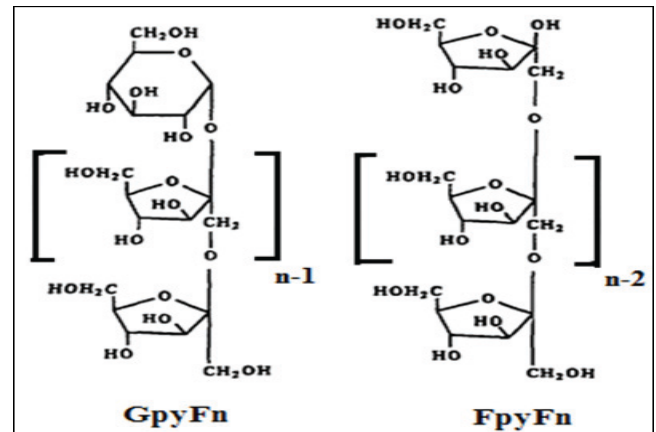
Le **glycogène** est environ **3 fois plus ramifié** (répétition des points de branchement avec une raison de 8 à 12 unités de Glucose), que l'**amylopectine**. De plus, la molécule du glycogène est beaucoup plus grande que celle de l'amylopectine (10000 unités) ; elle peut contenir jusqu'à **60.000 unités** de glucose.



1.1.4 L'inuline

C'est un composé de réserve appartenant à la famille des fructosanes. L'inuline est un polymère de D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons (2 → 1) que l'on trouve chez certains végétaux. On distingue deux types d'inuline :

- Inulines avec un glucose terminal :
- α-D-glucopyranosyl-[beta-D-fructofuranosyl] (n-1)-D-fructofuranosides, abbreviated as GpyFn.
- Inulines sans glucose :
- β-D-fructopyranosyl-[D-fructofuranosyl] (n-1)-D-fructofuranosides, abbreviated as FpyFn



1.1.5 Dextranes

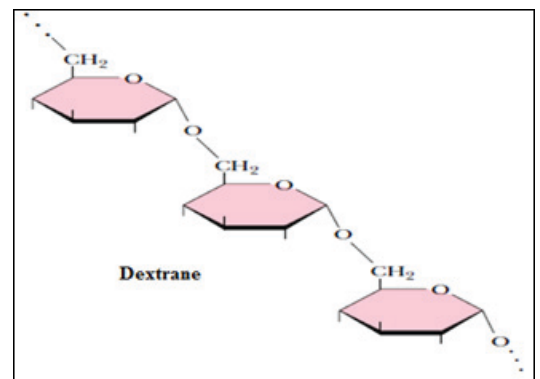
Les dextranes sont des polysaccharides α(1→6) de D-glucose avec des chaînes ramifiées.

Ils sont trouvés dans les levures et les bactéries. L'unité de répétition est l'isomaltose: **Glc α (1→ 6) Glc**.

Les points de branchement dans les différentes espèces sont : 1→2, 1→3, or 1→4.

La **plaque dentaire** résulte de l'accumulation extracellulaire des **dextranes** produits par des bactéries.

Les **gels de Sephadex** sont formés à partir des chaînes de **dextranes** réticulées avec l'**épichlorhydrine**.



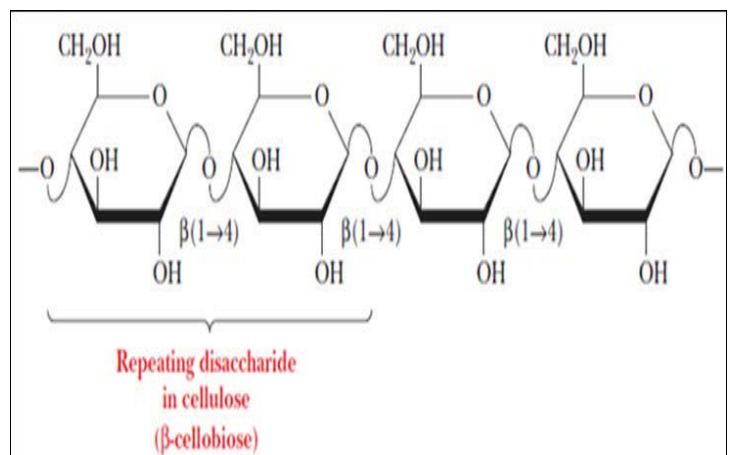
1.2 Homopolysaccharide de structure

Elément de structure dans les parois cellulaires des plantes et de certains animaux la cellulose et la chitine sont deux Homopolysaccharides structuraux les plus répandus.

1.2.1 La cellulose

Elle représente un composant structural des parois cellulaires végétales. Comme l'amylose, la cellulose est un **polymère de glucose non ramifié**. La différence structurale entre la cellulose et l'amylose leur confère des propriétés complètement différentes: les glucoses de la cellulose ont une **configuration β** tandis que ceux de l'amylose ont une configuration α. Par conséquent, les liaisons glycosidiques de la cellulose sont de **type β(1→4) au lieu de α(1→4)**.

Cette différence dans le type de liaison glycosidique confère à la cellulose et l'amylose des formes moléculaires différentes : Les molécules d'amylose ont tendance à avoir des structures en **forme de spirale**, tandis que les molécules de cellulose prennent des **structures linéaires**.



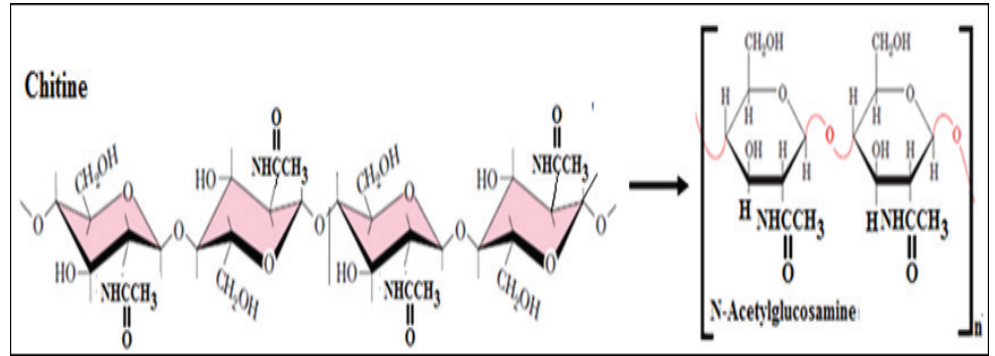
1.2.2 Chitine

La chitine est un polysaccharide semblable à la cellulose, aussi bien dans sa fonction biologique que dans sa structure primaire, secondaire et tertiaire.

Elle joue un rôle structurale essentiel chez les champignons, les lichens, les mycorhizes, les crustacés, les insectes, les araignées...

La structure de la chitine, un ruban étendu, est identique à la cellulose, à l'exception que le groupe -OH sur chaque carbone C-2 est remplacé par ONHCOCH₃, de telle sorte que les motifs de répétition sont constitués de N-acétyl-D-glucosamine, avec une liaison β (1→4).

Les revêtements à base de chitine peuvent prolonger la durée de conservation des fruits.



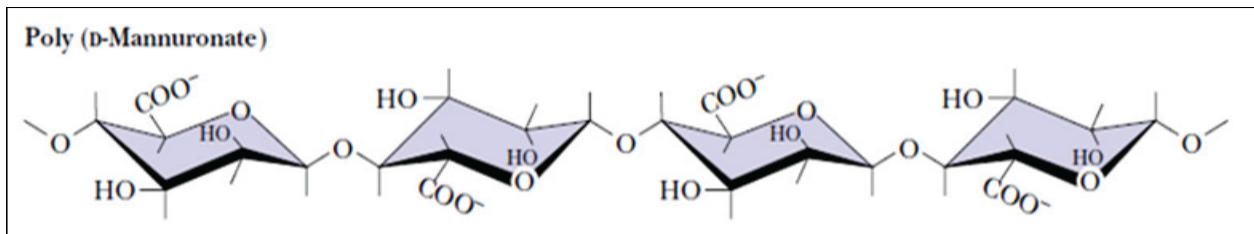
2 Hétéropolysaccharides ou hétéroglycanes

2.1 Alginate

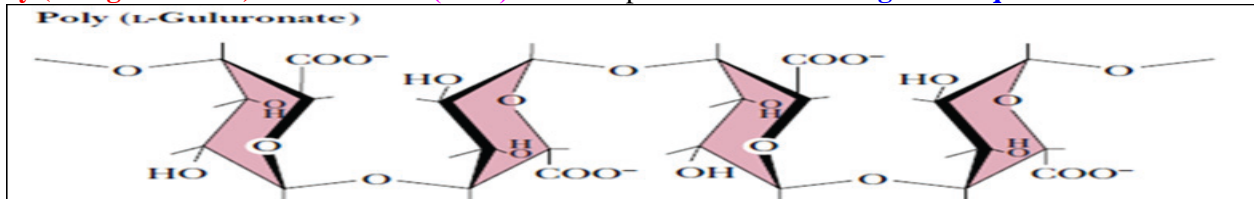
Ce sont des polysaccharides d'algues brunes marines (Phéophycées). Leur structure est une sorte de rubans prolongés qui lient des ions métalliques, en particulier le calcium.

On distingue deux grandes classes principales :

- Les **poly (β-D-mannuronate)**: ce sont des chaînes liées (1→4), formés à partir d'**acide β-mannuronique**.



- Les **poly (α-L-guluronate)**: Chaînes liées (1→4) formés à partir de l'**acide α-L-guluronique**.

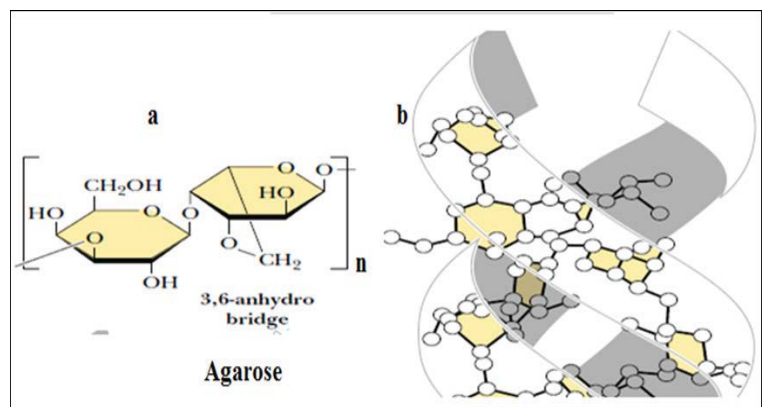


2.2 l'agar-agar ou gélose

C'est un mélange important de polysaccharides isolés d'algues rouges (Rhodophycées). Il est constitué de deux composants, l'**agarose** et **agaropectine**.

L'**agarose** est une chaîne faite d'une alternance de D-galactose et du 3,6 -anhydro-Lgalactose, plus des chaînes latérales composées de 6-méthyl-D-galactose.

L'**agaropectine** est similaire, mais contient en plus des chaînes latérales de sulfate d'ester et de l'acide D-glucuronique.



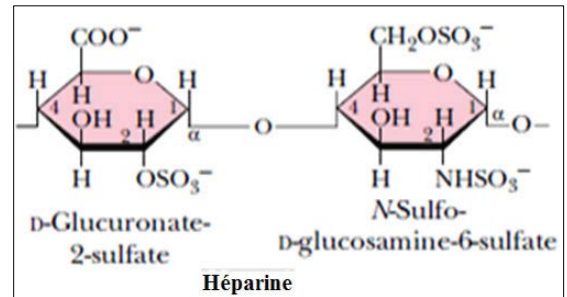
2.3 Glycosaminoglycanes

Ils sont constitués de chaînes linéaires de disaccharides répétés dans laquelle l'une des deux unités de monosaccharides est un **sucre aminé** et l'autre (ou les deux) contient au moins un **sulfate chargé** négativement ou un **groupe carboxylate**. La répétition des structures disaccharidiques trouvés communément dans les **glycosaminoglycannes** sont les suivantes:

2.3.1 Heparine

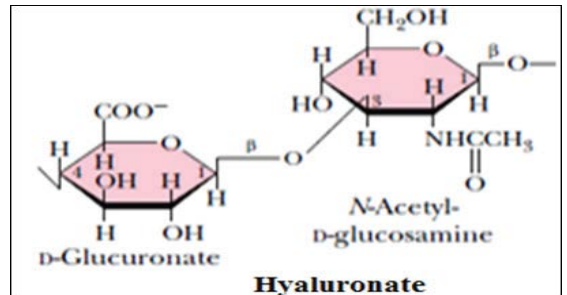
C'est un anticoagulant naturel. Il se fixe fortement à **l'antithrombine III**, inhibant ainsi la coagulation du sang.

Contrairement aux autres glycosaminoglycannes, **l'héparine** n'est pas un constituant des tissus of connectifs, mais se produit presque exclusivement dans les granules intracellulaires des **mastocytes**.



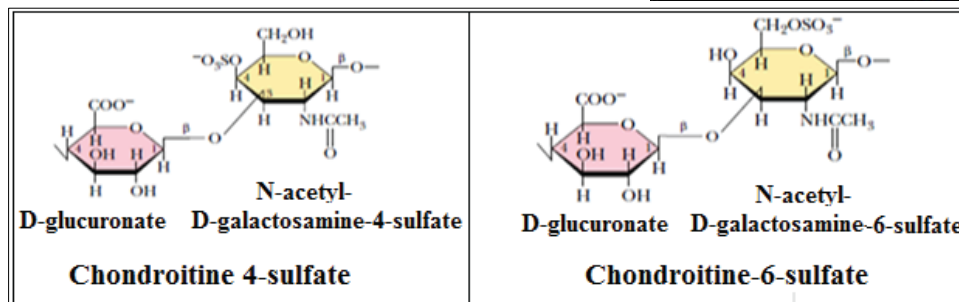
2.2.2 Hyaluronate

Composant de l'humour vitreux dans l'œil (Le gel qui remplit l'espace entre la lentille et la rétine du globe oculaire et le fluide synovial, (lubricant fluid of joints in the body).



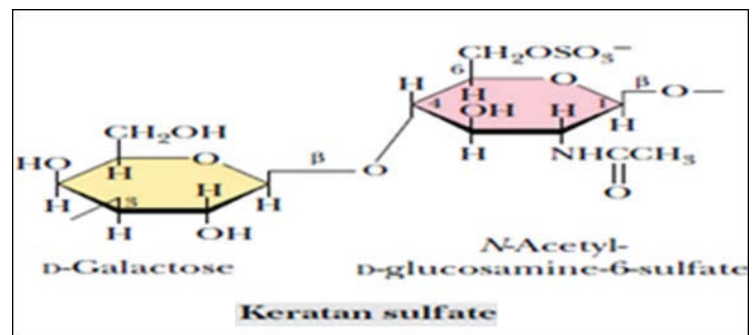
2.2.3 Chondroitine

Trouvés dans les tendons, cartilage, et tissus connectifs.



2.2.4 Sulfate de kératane

Composant de la matrice extracellulaire de la peau



C- Hétérosides

- Les **Glycolipides** : polysides liés à des lipides
- les **protéoglycannes** (PG) : polysides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)
- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%).
- les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides.
- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

Conclusion

