

BIOCHIMIE



Chapitre1 : Les glucides

Contenu de chapitre:

1. Définition	2
2. Rôles biologiques	2
3. Classification	2
4. Les oses	3
5. Propriétés physicochimiques	15
6. Les dérivés	21
7. Les osides	23
8. Références bibliographiques	31

1. Définition des glucides

Les glucides, anciennement appelés « hydrates de carbone » (appelés « carbohydrates » en anglais) leur formule générique de base $C_n (H_2O)_n$, sont des composés organiques dont les carbones sont porteurs :

- De groupements alcools (alcool primaire, alcool secondaire)
- D'une fonction carbonyle (fonction aldéhyde ou cétonique)

2. Rôles biologiques

Les glucides sont des molécules naturelles qui jouent un rôle très important :

- Soit comme une unité de structure chez les végétaux (cellulose), les arthropodes (chitine), les parois bactériennes, du tissu conjonctif des animaux supérieurs.
- Soit comme unité impliquée dans la structure des métabolites fondamentaux (Acides nucléiques, glycoprotéines).
- Soit comme source énergétique de la cellule car 40 à 50 % des calories présents dans les aliments sont des glucides et une réserve d'énergie sous forme de polymères (glycogène, amidon).
- Comme un élément de reconnaissance et de communication des cellules (éléments antigéniques des bactéries, éléments de groupes sanguins).

3. Classification des glucides

Selon la structure, les glucides peuvent être classés en deux (02) catégories : les oses et les osides. Les oses sont des monosaccharides ou encore sucre simple (glucose, fructose) et les osides qui sont des polysaccharides ou encore des sucres complexes.

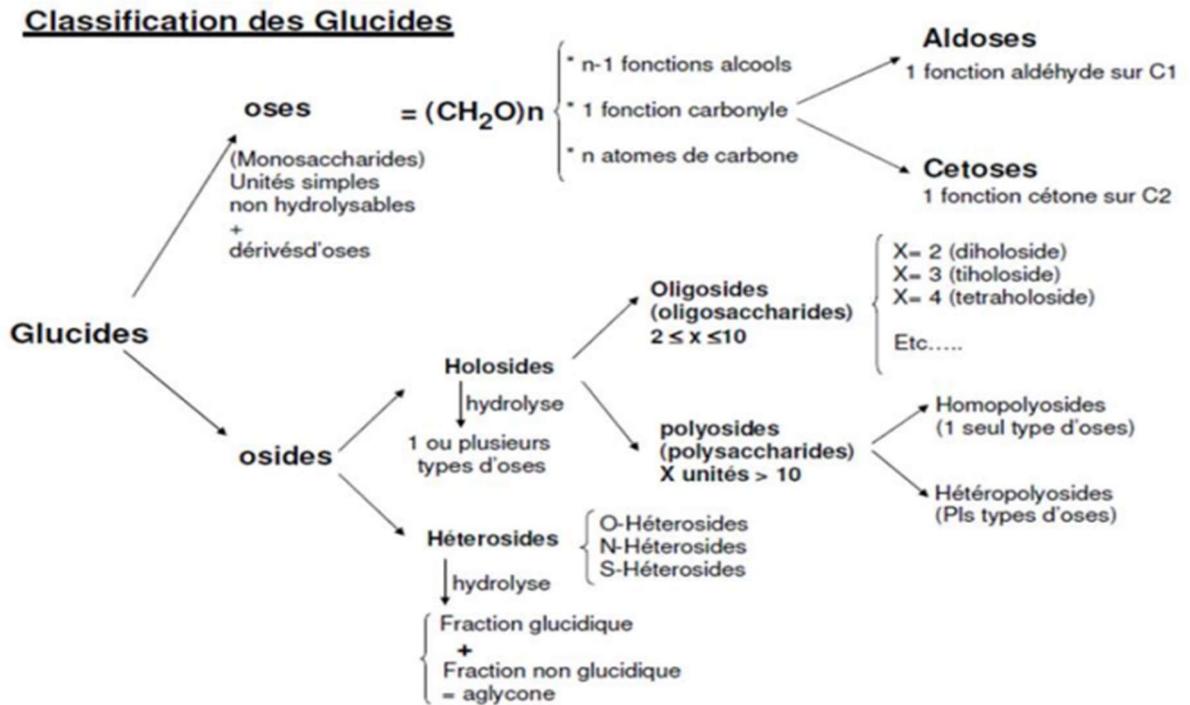


Figure1. Classification des glucides.

4. Les oses

Les oses ou monosaccharides sont de petites molécules non hydrolysables caractérisées par la présence :

- De fonctions alcools, primaires ou secondaires.
- D'une fonction réductrice carbonylée, aldéhydrique (-CHO) pour les aldoses ou cétonique (>C=O) pour les cétoses.

Tableau1. Les principaux groupements constitutifs des oses.

Alcool primaire	Alcool secondaire	Fonction Aldéhyde	Fonction cétose
CH ₂ OH	CHOH	CHO	-R-C=O

4.1.1. Classification des oses

La classification des oses repose à la fois sur la nature de la fonction réductrice et sur le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

4.1.1.1. Selon la nature de la fonction réductrice

Selon l'emplacement du groupement carbonyle sur la chaîne carbonée, on distingue une fonction aldéhyde et une fonction cétone (figure2).

- Si la fonction carbonyle est en bout de chaîne (dans le carbone N°1), c'est une fonction aldéhyde ce sont des aldoses (tel que le glucose).

- Si la fonction carbonyle est dans la chaîne (dans le carbone N°2), c'est une fonction cétone ce sont des cétooses (tel que le fructose).

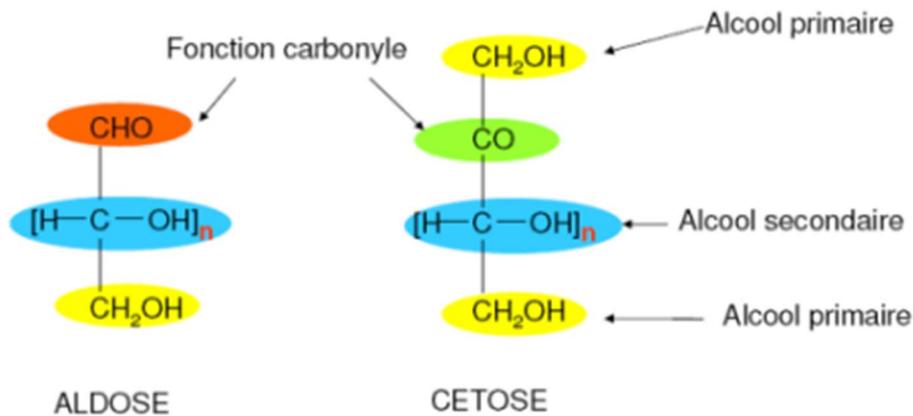


Figure2. Classification des oses selon la fonction réductrice carbonyle.

4.1.1.2. Selon le nombre des atomes de carbone

En général, les oses contiennent un nombre de 3 à 6 atomes de carbone (3C= triose, 4C= tetrose, 5C= pentose, 6C= hexose).

4.1.2. Nomenclature des oses

La nomenclature et la classification générale des oses reposent à la fois sur le nombre des atomes de carbone et la nature de la fonction réductrice : aldose ou cétose.

Tableau2. Nomenclature des oses.

	3C (triose)	4C (tetrose)	5C (pentose)	6C (hexose)
Aldose	Aldotriose	Aldotétrose	Aldopentose	Aldohexose
Cétose	Cétotriose	Cétotétrose	Cétopentose	Cétohexose

Les plus simples des trioses (n=3) : le glycéraldéhyde qui est un aldotriose et la dihydroxyacétone qui est un cétotriose (figure3). Cependant, parmi les aldohexoses le plus répandu dans la nature est le glucose ainsi le fructose est un cétohexose. Tous les deux sont des hexoses.

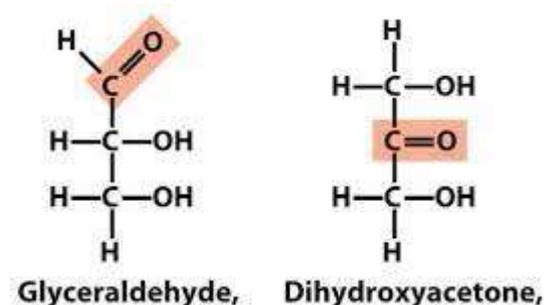


Figure3. Structure des trioses.

4.1.3. Structure linéaire des oses (Modèle de Fischer)

Le modèle de Fischer est une représentation plane (ou linéaire) d'une molécule organique tridimensionnelle, les atomes carboniques d'un ose sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne carbonée dans le sens qui montre l'indice ou le nombre le plus faible à l'atome de carbone le plus oxydé (le carbone qui possède la fonction carbonyle). Toutes les liaisons chimiques sont représentées comme des lignes horizontales ou verticales ou leur numérotation se fait de droite à gauche ou de haut vers le bas.

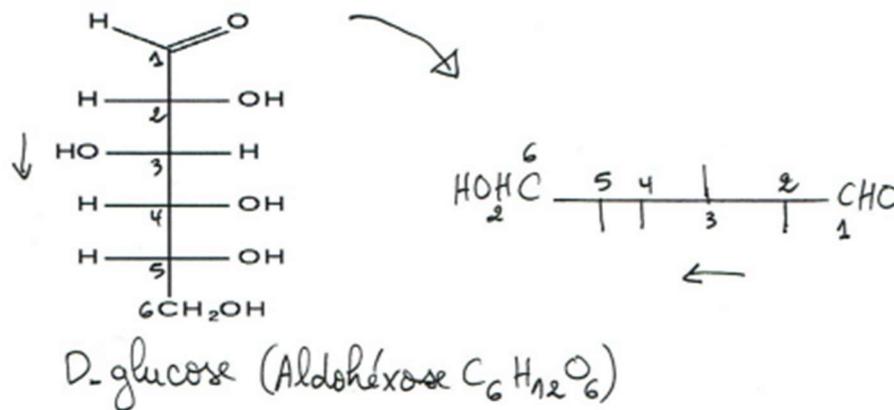


Figure4. Structure linéaire des oses.

Pour faciliter la présentation les oses, on doit parler de molécule plus simple qui est un aldotriose, c'est le glycéraldéhyde ou son carbone $N^{\circ}= 2$ est asymétrique (car il porte 4 substituants différents) et il est représenté de la façon suivante selon le modèle de Fischer : La chaîne est sous forme une ligne verticale, La fonction carbonyle (CHO) est représenté en haut, L'hydroxyle (OH) est représenté par un segment, Les hydrogènes ne sont pas représentés dans la chaîne.

4.1.4. Nomenclature D et L des oses

Tous les oses (aldoses et cétooses) seront préfixés par les lettres D ou L. Cela se signifie que la série des oses est indiquée par la position du OH portée par le carbone préterminal (C_{n-1}). On parle de série D lorsque le OH de C_{n-1} est orienté vers la droite et de série L lorsqu'il est orienté vers la gauche. Généralement les oses naturels sont de série D.

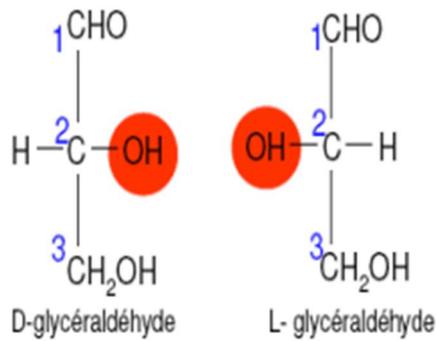
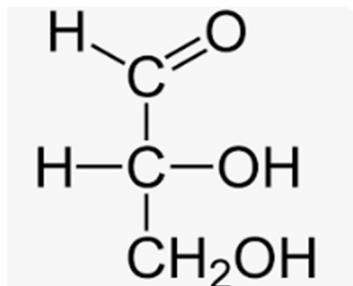


Figure5. La série D et L des glycéraldéhydes.

4.1.5. Notion de chiralité et pouvoir rotative des oses

- **Notion de chiralité**

Tout objet qui ne peut pas être superposé à son image dans un miroir est un objet chiral ou asymétrique. Cette chiralité est due à la présence d'un centre d'asymétrie qu'on l'appelle carbone asymétrique ou un carbone chiral qui possède quatre substituants différents, il est souvent noté C*. Un exemple très simple des oses est le glycéraldéhyde contient un centre de chiralité, l'atome de carbone central (C2) qui possède 4 substituants différents : CHO, CH2OH, OH et H.



Les substances organiques portant un carbone asymétrique sont des molécules chirales, et sont douées d'une activité optique car leurs molécules sont dépourvues d'un élément de symétrie (axe ou plan). La dihydroxyacétone n'a pas de carbone asymétrique et donc aucune activité optique, ça se présente sous une seule forme.

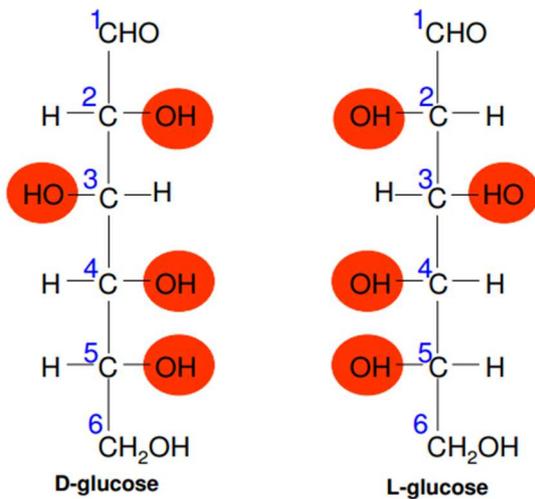
- **Notion des isomères**

Un ose possédant n carbones asymétriques aura 2^n stéréo-isomères ; le glycéraldéhyde qui a un seul carbone asymétrique aura donc deux (2^1) stéréo-isomères ; le D-glycéraldéhyde et le L- glycéraldéhyde. Il a donc deux isomères optiques, ou énantiomères, dont les structures 3D sont le reflet de l'autre dans un miroir.

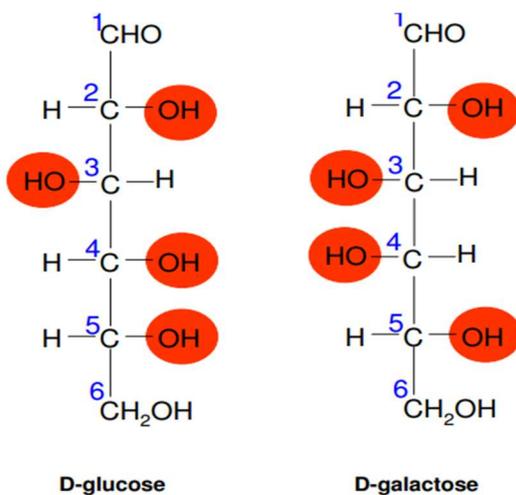
Pour les aldoses, le nombre de stéréoisomères est de 2^{n-2} où n signifie le nombre de carbone de la chaîne. Exemple : Aldohexoses (comme le glucose) où n est égal à 6, Le nombre total de stéréo-isomères est égal à $2^4 = 16$ (8 de la série L et 8 de la série D). Ainsi pour les cétooses, le nombre de stéréoisomères est 2^{n-3} . Des notions sont largement utilisées pour caractériser les cas des isomères :

Isomère : On parle d'isomère, si des composés portent la même formule générale, mais qui ont un arrangement spatiale différent dans le plan (2D).

Enantiomères : l'une des molécules est l'image de l'autre dans un miroir.

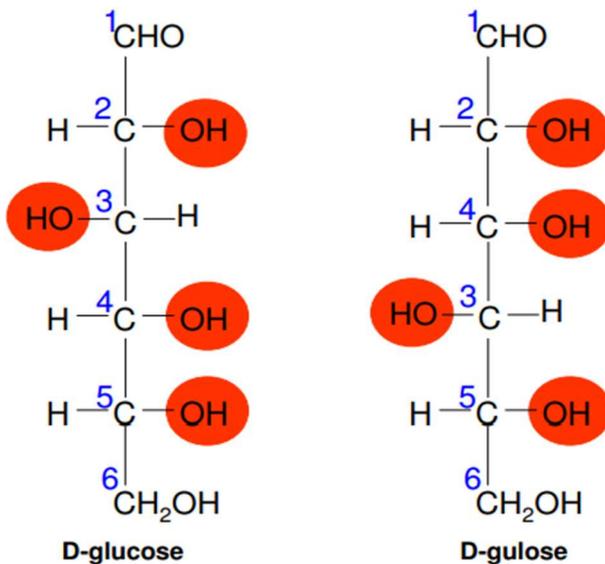


Epimères : Lorsque deux sucres ne diffèrent que par la position d'un hydroxyle d'un seul carbone asymétrique. Le D-glucose et le D-galactose sont des oses épimères au niveau du carbone 4.

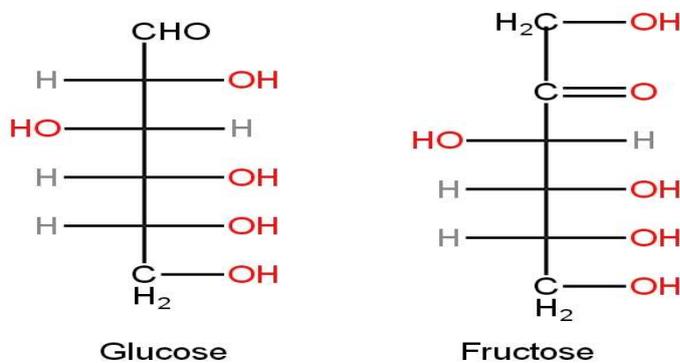


Diastéréoisomère : deux isomères sont dits diastéréoisomères si la différence porte sur un nombre de carbone chiral C* compris entre 1 et leur nombre total n de C*. Exemple : le D-

glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 (C3 et C4) sur 4 de leurs C chiraux.



Les isomères de fonctions : deux isomères de fonction, on la même structure linéaire, même nombre d’atomes de carbones, ils diffèrent par le groupement carbonyle. Exemple : Le D-Glucose et le D-fructose ont la même formule C₆H₁₂O₆ mais pas la même formule développée (car ils diffèrent par leur fonction).



- **Le pouvoir rotatoire des oses**

Le pouvoir rotatoire d’une molécule est la capacité de cette molécule à dévier le plan de vibration d’une lumière polarisée qui la traverse, on dit que la molécule est douée d’une activité optique. On a utilisé la raie D de sodium comme un polarisant afin d’orienter la lumière de manière horizontale et les mesures sont effectuées à une température de 20°C. Lorsqu’ on effectue un faisceau lumineux sur un cristal appelé polarisant il sort de ce cristal un rayon sur un seul plan, cette lumière est dite lumière polarisée. La mesure de l’angle de

rotation α permet de caractériser le pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active. On définit le Pouvoir Rotatoire spécifique par la relation de BIOT comme la suivante :

$$[\alpha]_{\lambda}^{T^{\circ}C} = [\alpha]_D^{20^{\circ}C} = \frac{\alpha}{C \times l}$$

A : Angle de rotation (déviation) du plan de polarisation mesuré en degrés (°) au Polarimètre.

C : Concentration de la substance (g/ml).

L : Longueur du tube de Polarimètre contenant la solution exprimée en Décimètre (Dm).

Les abréviations D et L placées avant le nom de molécule d'ose ne sont donc qu'une indication de série et ils n'impliquent pas le sens du pouvoir rotatoire. Cela ne peut être déterminé qu'expérimentalement à l'aide d'un polarimètre. Le sens de déviation de lumière polarisée est indiqué par les signes suivants : (+) : déviation de la lumière polarisée est à droite, (-) : déviation de la lumière polarisée est à gauche. Exemple : le D-glycéraldéhyde est dextrogyre : D (+) dévient la lumière à droite c'est-à-dire le composé qui dévie le plan de la lumière polarisée vers la droite(d) ou plus précisément dans le sens des aiguilles d'une montre et le D- fructose est lévogyre : D (-) dévient la lumière à gauche ou plus dans le sens contraire des aiguilles d'une montre.

Attention : Les abréviations D et L ne font en aucun cas référence à la nature du pouvoir rotatoire, dextrogyre (+) ou lévogyre (-).

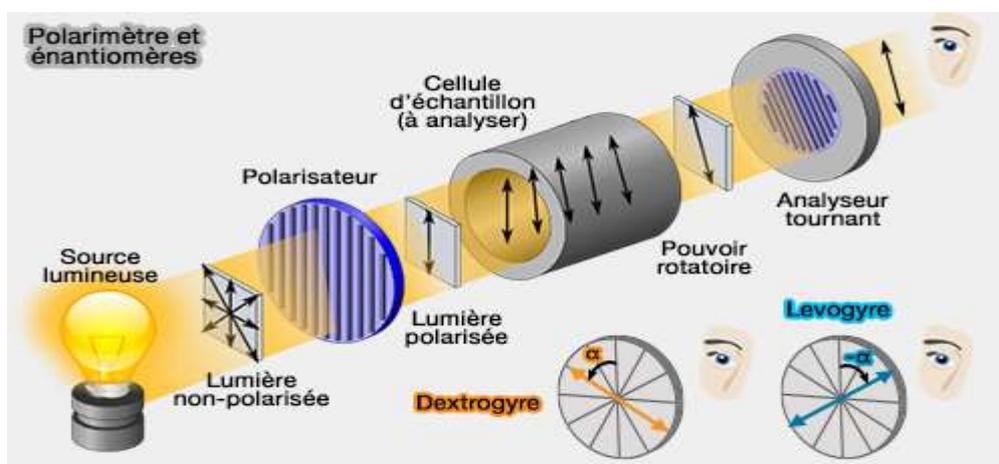


Figure6. Principe de polarimétrie.

4.1.6. Filiation chimique des oses selon Fischer

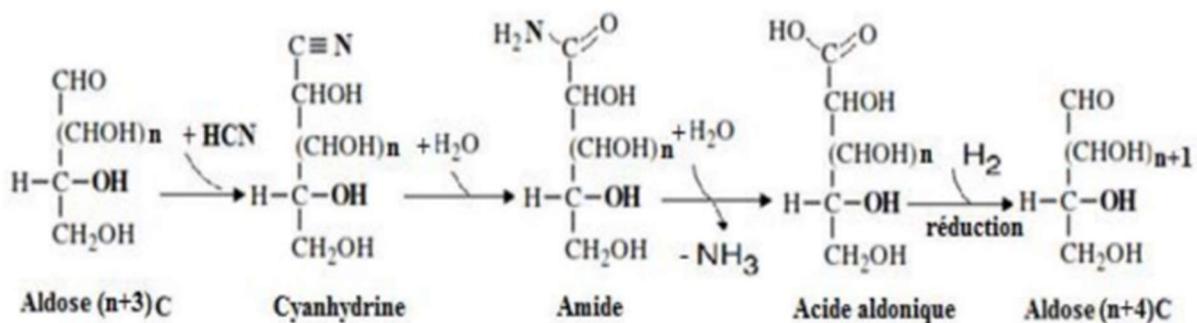
A partir d'un ose à nombre n de carbones, il est possible d'obtenir les oses à n+1 Carbone par synthèse de Kiliani-Fisher. Symétriquement, la dégradation de Wohl permet le passage de l'ose à n C à celui à n-1 C.

4.1.6.1.Voie des aldoses

A partir de glycéraldéhyde (D ou L) on peut augmenter le nombre d'atomes de carbone, en allongeant par son extrémité C1 : on passe de l'aldotriose à l'aldotérose, puis à l'aldopentose et enfin à l'aldohexose.

Pour rallonger la chaîne carbonée du glycéraldéhyde, il faut le traitant par l'acide cyanhydrique (HCN). L'acide cyanhydrique s'ajoute sur la fonction aldéhyde pour former une cyanhydrine.

Par hydrolyse, l'aldose (n+3) C peut passer à l'amide, puis à l'acide aldonique et de là par réduction en l'aldéhyde par l'amalgame de sodium en milieu acide, conduisant à la formation d'un nouvel aldose possédant un atome de carbone de plus. Ainsi, à partir du D-glycéraldéhyde, on obtient : 2 aldotéroses, 4 aldopentoses et 8 aldohexoses.



En conclusion, on peut dire que :

L'allongement de la chaîne se fait par l'extrémité réductrice de l'ose (CHO), Cette élongation fait apparaître un nouveau carbone asymétrique, Cette synthèse chimique donnera naissance à deux isomères (racémisation).

Le nombre de stéréoisomères, pour un ose donné, sera donc égal à 2ⁿ (n étant le nombre de carbones asymétriques).

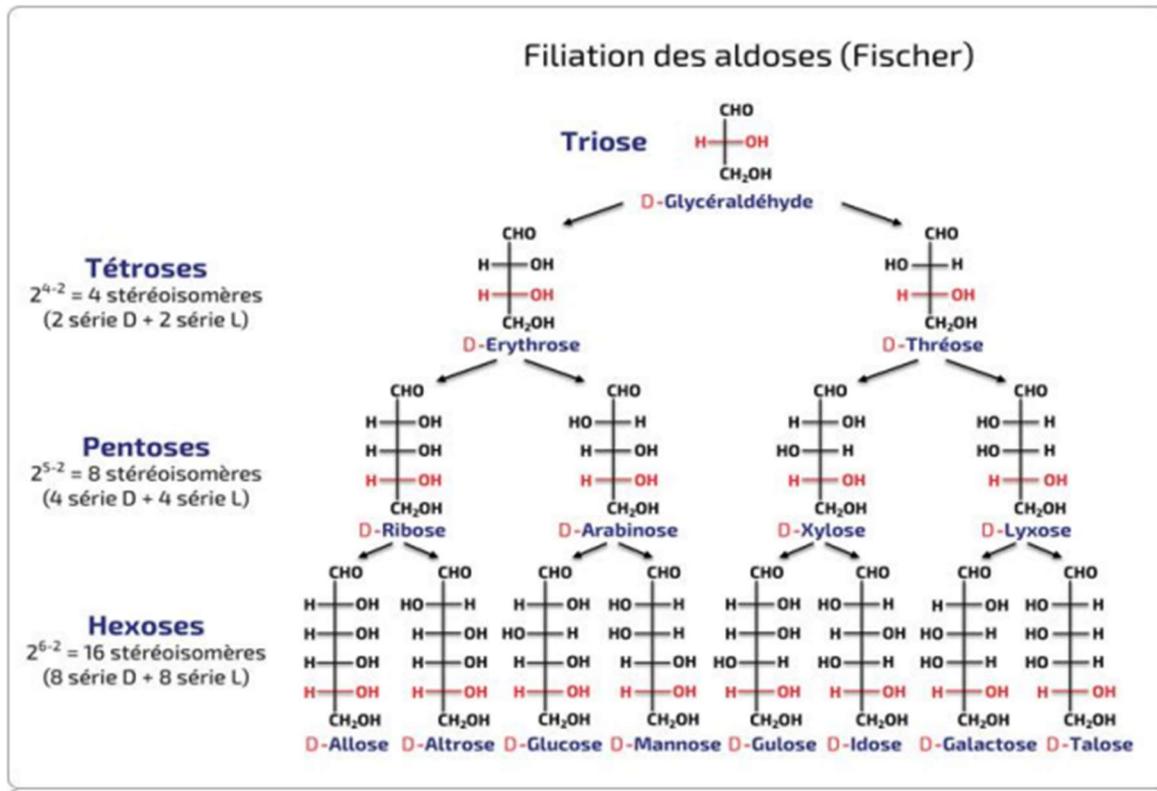


Figure 7. Filiation des aldoses.

NB : Les 16 isomères d'hexose n'existent pas tous dans la nature. On connaît trois aldohexoses naturels : le D-glucose, le D-mannose et le D-galactose. Parmi ces trois isomères, le glucose est largement distribué soit sous forme libre soit sous forme polymérisée.

4.1.6.2. Voie des cétooses

La dihydroxyacétone (cétotriose) est le point de départ de la filiation des cétooses. Ce triose ne porte aucun carbone asymétrique, donc la différenciation des cétooses ne commence qu'à partir de l'érythrulose portant un carbone asymétrique.

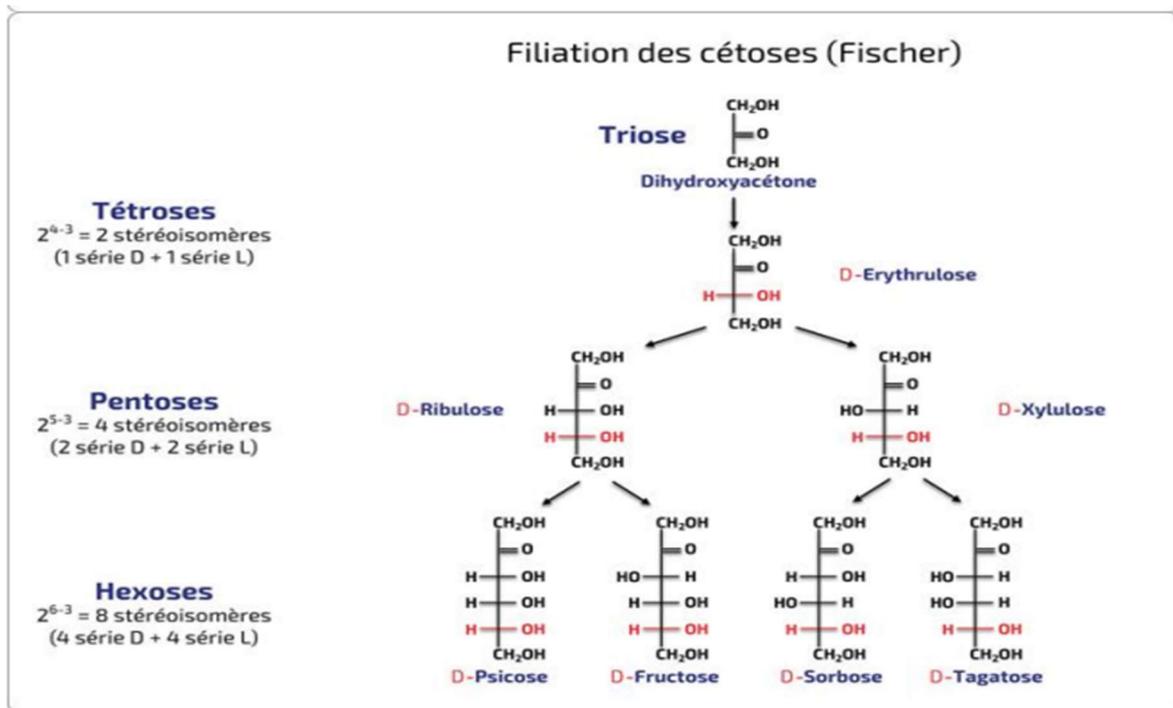


Figure8. Filiation des cétooses.

4.1.7. Structure cyclique des oses (Représentation cyclique de HAWORTH)

La forme linéaire des oses est une structure simple mais incomplète, elle ne permet pas d'expliquer les caractéristiques physicochimiques des oses.

Les oses ayant plus de 4 atomes de carbone dans leur squelette se présentent habituellement en solution sous forme cyclique, dans laquelle la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est engagée dans une liaison covalente avec l'un des groupements hydroxyles libres du squelette.

La représentation de Haworth facilite la représentation des différentes formes cycliques.

Le carbone le plus oxydé (fonction aldonique ou cétonique) est positionné à l'extrémité droite. La distribution des groupements hydroxyle (OH) est fonction de leur position dans la représentation de Fisher. Les OH qui se trouvent à droite dans la représentation de Fisher se retrouveront au-dessous du plan de cycle. Pour le glucose, la configuration du C5 détermine la série D ou L dans la représentation de Fisher.

Ainsi, dans la représentation de Haworth, la position par rapport au plan de la feuille de la fonction alcool primaire déterminera la série : série D pour CH₂OH au-dessus de plan du cycle, pour la série L CH₂OH au-dessous de plan.

Dans la représentation simplifiée, les carbones et les hydrogènes ne sont pas présentés et les OH sont représentés par des lignes verticaux.

Tableau3. Différence entre la structure linéaire et cyclique des oses.

Structure linéaire	Structure cyclique
OH à droite. OH à gauche.	OH au-dessous du cycle. OH au-dessus du cycle
Fonction carbonyle réductrice aldéhyde ou cétone	Fonction réductrice hémi-acétalique
C réducteur non asymétrique	C réducteur asymétrique OH hémi-acétalique en bas : α (position trans). OH hémi-acétalique en haut : β (position cis)

4.1.7.1.Cyclisation des aldoses

Un pont osidique est établi par la formation d'une liaison interne hémiacétalique entre le groupement aldéhyde et un des groupement alcool du même ose, formant ainsi un cycle.

Cette réaction peut avoir lieu avec la paire de carbone C1-C5 pour former un hétérocycle à oxygène à 6 sommets : pyranose (c'est la forme stable) ou avec la paire de carbone C1-C4 pour former un hétérocycle à oxygène à 5 sommets : furanose (c'est la forme instable).



Pyran cycle



Furan cycle

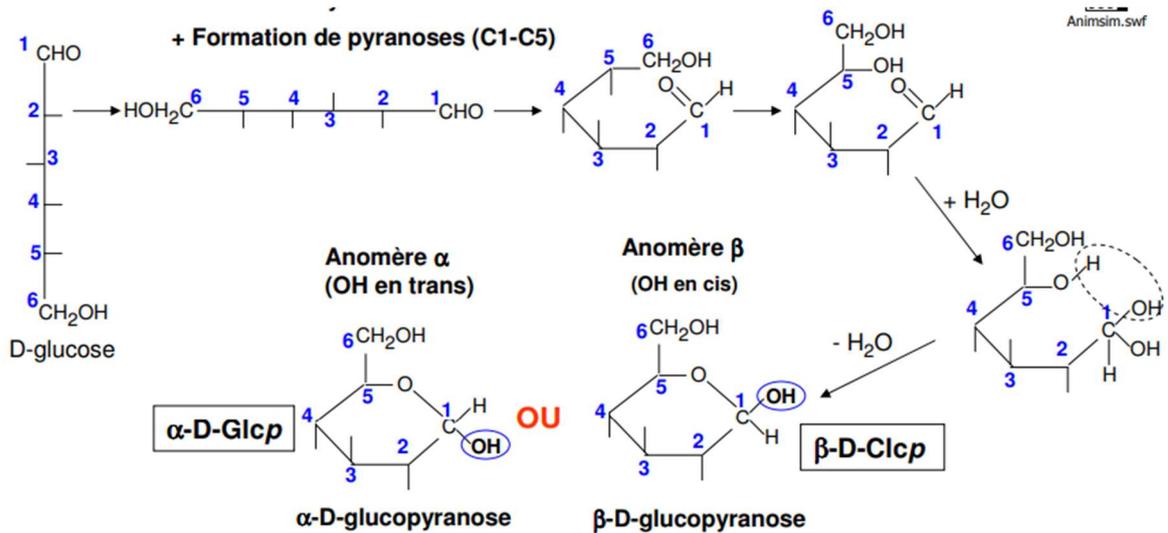


Figure 9. Cyclisation des Aldoses en C1-C5

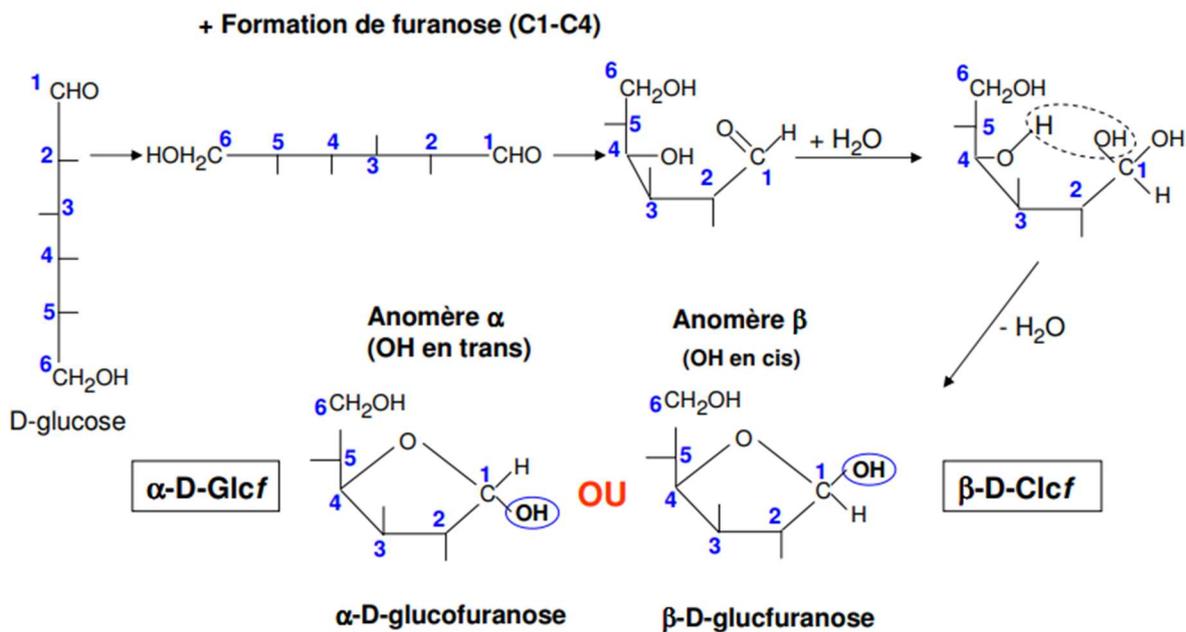


Figure 10. Cyclisation des Aldoses en C1-C4

4.1.7.2. Cyclisation des cétooses

Comme les aldoses, les cétooses peuvent, se cycliser. Dans ce cas l'hémi-acétalisation interne a lieu entre le groupement cétone et un groupement hydroxyle porté par un des carbones de même ose. Entre les carbones C2-C6 : on obtient un hétérocycle a 6 sommets appelé la forme pyranique (pyranose) (c'est la forme instable) ou entre les carbones C2-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle a 5 sommets appelé la forme furanique (furanose) (c'est la forme stable).

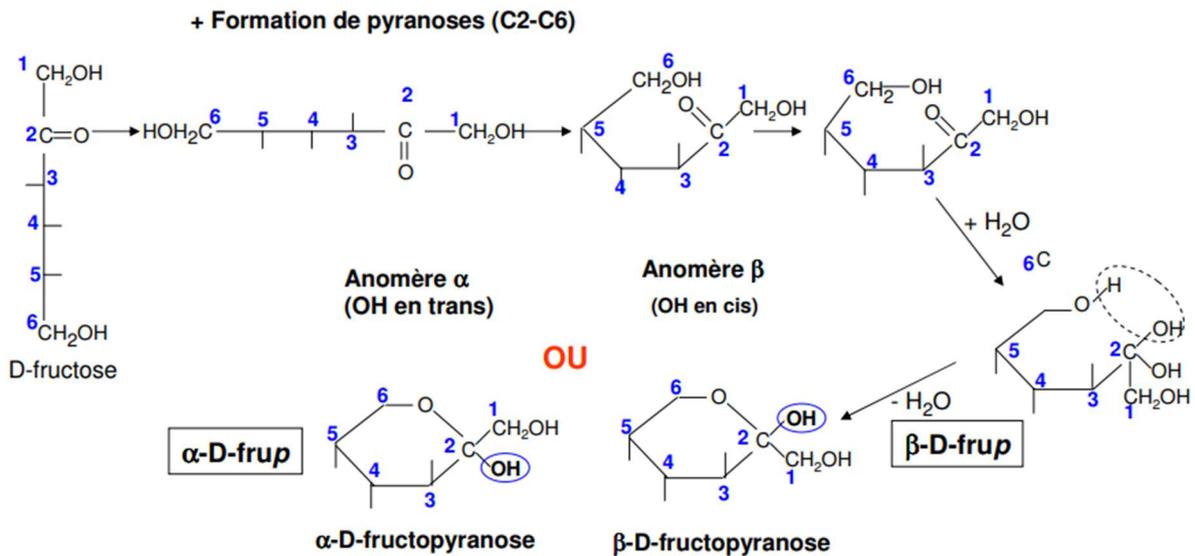


Figure 11. Cyclisation des cétooses en C2-C6

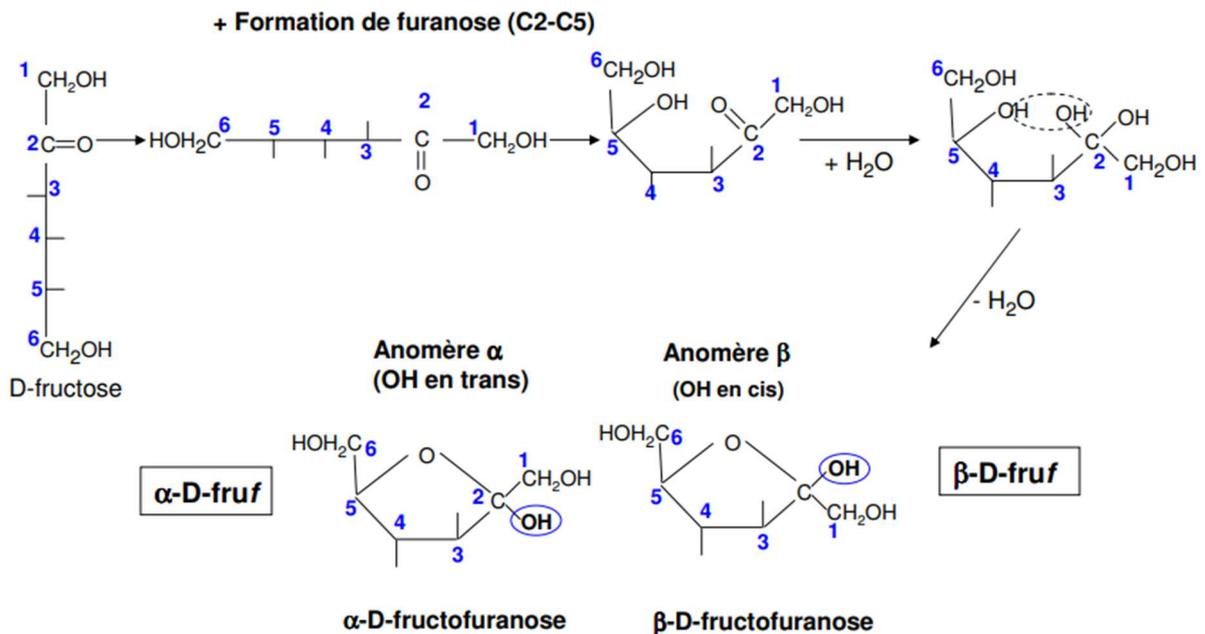


Figure 12. Cyclisation des cétooses en C2-C5.

5. Propriétés physicochimiques des oses

5.1. Propriétés physiques des oses

5.1.1. Solubilité et cristallisation

Leur richesse en groupement hydroxyle (OH) leur confère des propriétés polaires capables de multiples liaisons hydrogène :

- avec l'eau : ils sont hydrosolubles

- avec d'autres composés comme les protéines

Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, ce sont des sirop (cristallisation très difficile). La cristallisation est facilitée par l'addition d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles. Les oses sont solubles dans le méthanol et insolubles dans l'éther.

5.1.2. Pouvoir rotatoire

Les composés qui ont des carbones asymétriques dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée, on dit que ces composés ont une activité optique. Tous les oses (à l'exception la dihydroxyacétone) ont un pouvoir rotatoire.

Exemple de pouvoir rotatoire spécifiques de quelques oses : Glucose : $+52,5^\circ$, Fructose : -93° , Saccharose : $+66,5^\circ$, Lactose : $+55,5^\circ$, Cellobiose : $+35^\circ$.

5.1.3. Spectre d'absorption

Les oses ne présentent pas l'absorption dans le visible et l'ultraviolet. Ils possèdent par contre un spectre d'absorption infra- rouge caractéristique.

5.2. Propriétés chimiques des oses

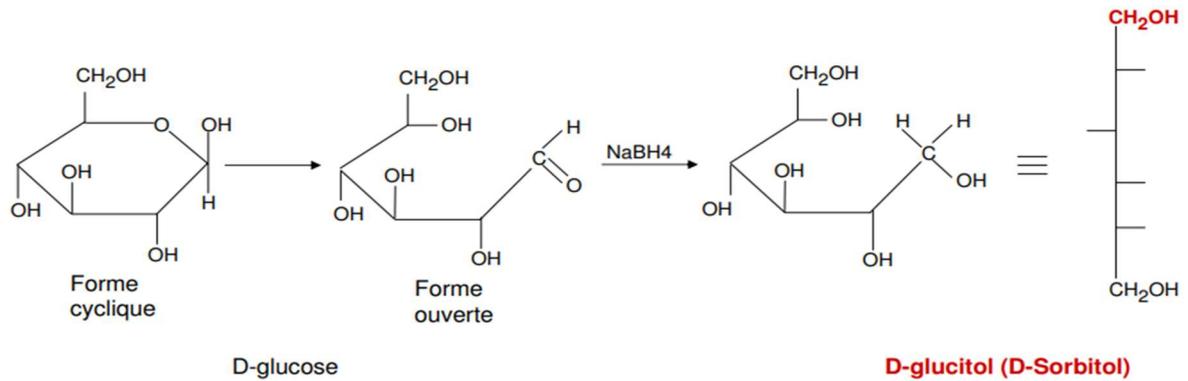
Les propriétés chimiques des oses sont caractéristiques des fonctions hydroxyles alcooliques (OH) et des fonctions carbonyles.

5.2.1. Propriétés chimiques dues à la fonction carbonyle

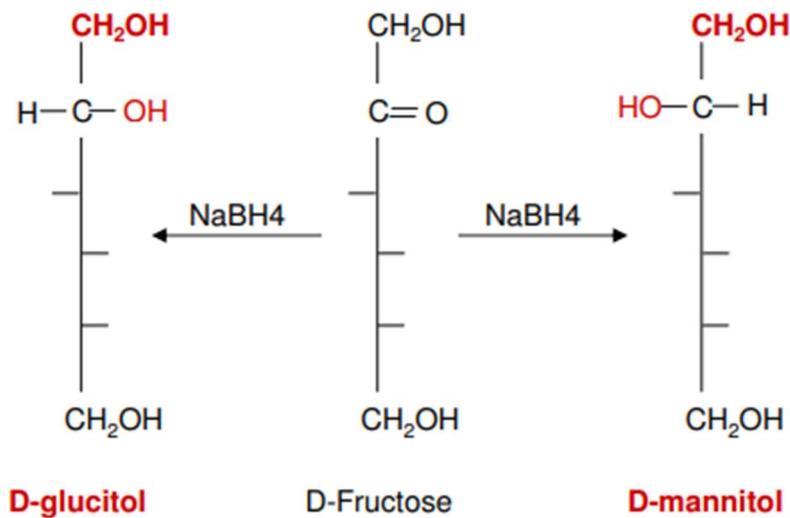
5.2.1.1. Réduction des oses

La fonction carbonyle des aldoses et les cétooses peut se transformer en fonction alcool par des réductions chimiques avec un borohydrure alcalin (NaBH_4 ou LiBH_4) pour produire des polyalcools appelés : Alditols.

La nomenclature des alditols s'obtient en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe -itol. Par exemple le D-glucose produit le D-glucitol.



La réduction d'un cétose produit deux alditolis épimères. Le D-fructose est réduit par NaBH4 produit un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, ce sont des alditolis épimères en C2.



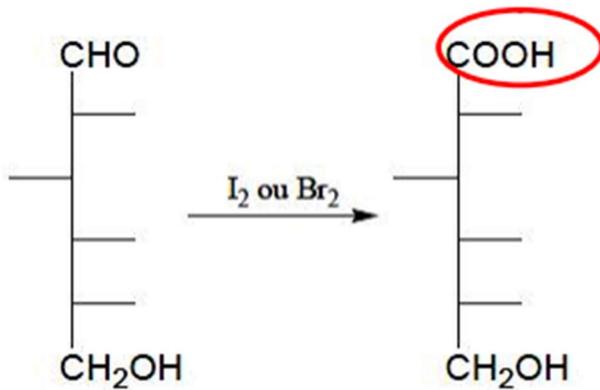
5.2.1.2.Oxydation des oses

Tous les oses possèdent une fonction réductrice (pouvoir réducteur) : fonction aldéhyde ou fonction cétone. Ce sont des réducteurs qui vont subir une oxydation au cours de leur réaction.

- **Oxydation douce en milieu alcalin**

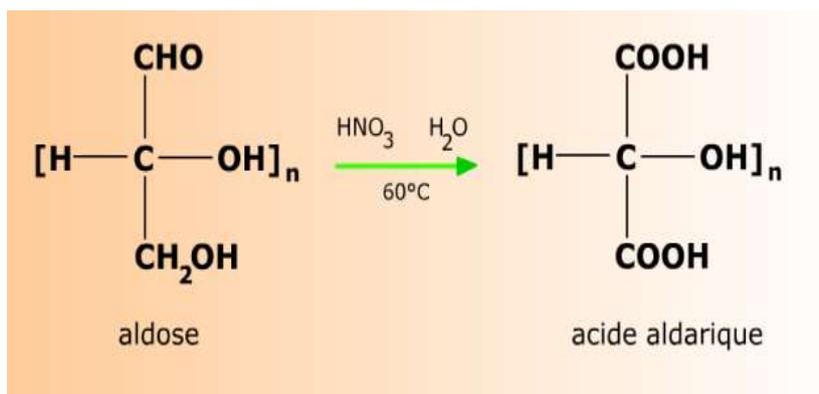
Les oxydants doux, tels que le brome ou l'iode (Br₂, I₂) en milieu alcalin, l'acide nitrique très dilué, oxydent la fonction aldéhydique des aldoses en groupement carboxylique (C1), conduisant à la formation d'un acide aldonique (R-COOH). La fonction cétonique des cétoles ne peut pas oxydée par l'iode ou le brome en milieu alcalin. Pour leur nomenclature, il suffit de changer le suffixe "ose " par le suffixe "onique".

Exemples : le glucose donne l'acide gluconique, le mannose donne l'acide mannonique, le galactose donne l'acide galactonique.

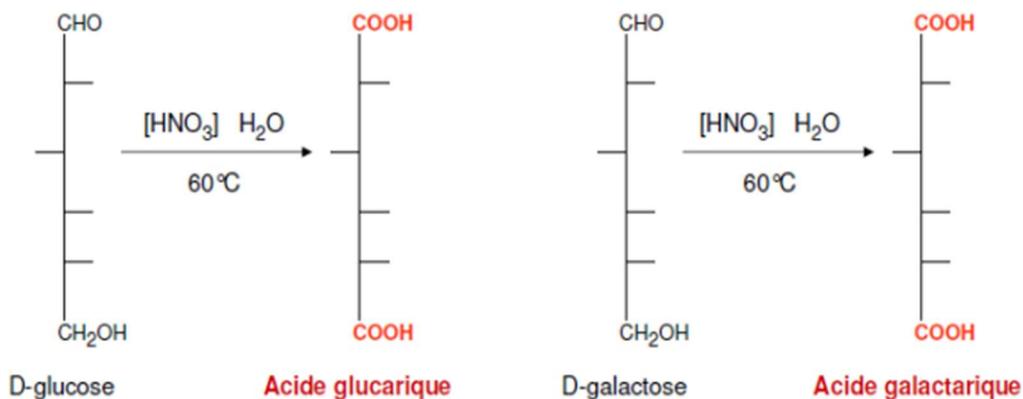


- **Oxydation forte**

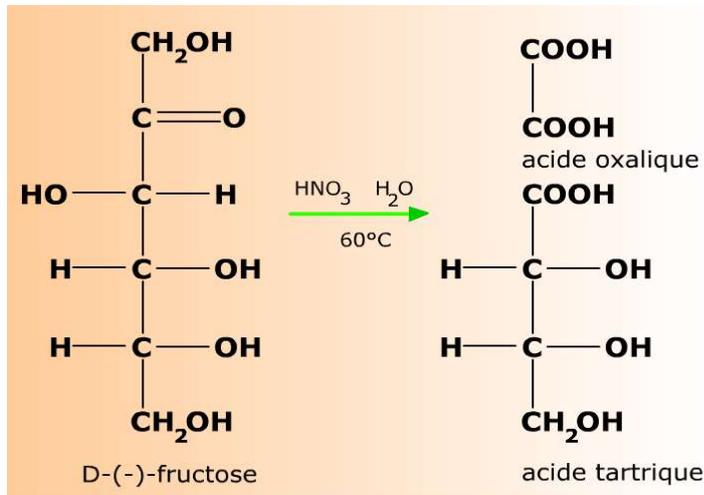
C'est une oxydation plus poussée se fait par l'acide nitrique donnant les acides aldariques qui sont des di-acides portant une fonction carboxylique sur les carbones 1 et 6.



La nomenclature de produit de l'oxydation poussée, se fait en remplaçant le suffixe "ose " par le suffixe "arique", par exemple le glucose donne l'acide glucarique, le galactose donne l'acide galactarique.



L'oxydation des cétooses par le HNO₃ est rompue au niveau de la fonction cétone conduisant une coupure oxydante du squelette carboné.



- **Oxydation avec les sels de métaux lourds**

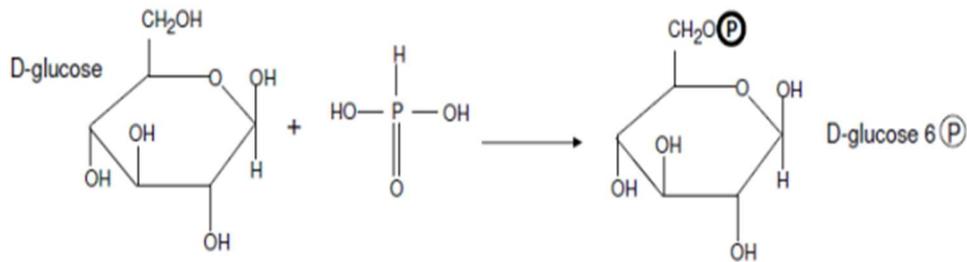
Certains composés d'oses possèdent un pouvoir réducteur (fournisseur de protons et d'électrons). Dans un milieu alcalin, les sels métalliques comme le cuivre, le fer, l'argent, le mercure, etc.) sont réduits par la fonction pseudo-aldéhydique. C'est l'exemple de la liqueur de Fehling obtenue en mélangeant des solutions de sulfate de cuivre (CuSO₄), de tartrate double de sodium et de potassium. En présence de la liqueur de Fehling, il y a une oxydation de l'ose par l'oxyde cuivrique (bleu), qui se réduit à l'état en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, ainsi que l'aldose s'oxyde en acide aldonique selon la réaction suivante :



5.2.1.3. Propriétés liées à la fonction alcool

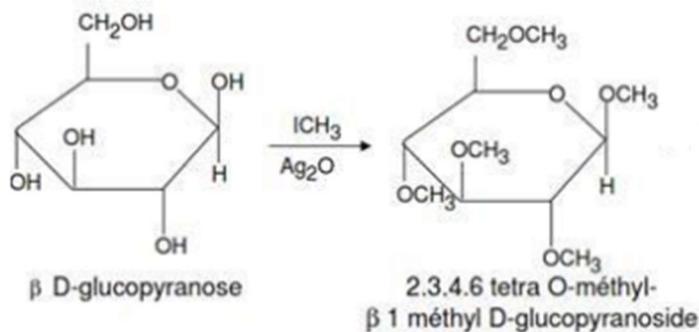
- **Formation d'ester phosphorique (Estérification)**

Les fonctions d'alcool primaire et secondaire des oses peuvent être estérifiées par l'acide phosphorique (H₃PO₄) pour donner des esters phosphoriques. Cette réaction est appelée « Estérification » qui se fait par la combinaison de l'alcool et l'acide conduisant la formation d'ester. Ces composés sont très importants dans la majorité des réactions métaboliques. Ex : esters monophosphoriques des oses ex : Glucose 6 phosphate ; Esters diphosphoriques : Fructose 1-6 diphosphate ; Esters polyphosphoriques : ATP.



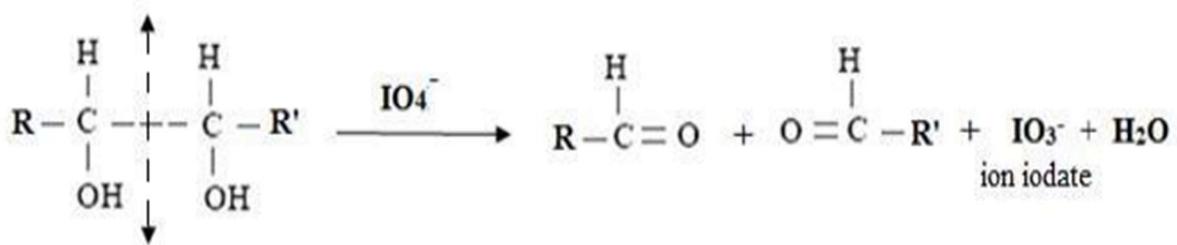
• Méthylation des oses

Il s'agit d'une étherification. La méthylation conduit à donner des éthers (R-O-CH₃) en fixant un - CH₃ sur un OH. La méthylation des oses se réalise par des agents méthylants tels que l'iodure de méthyle (ICH₃) avec l'oxyde d'argent (Ag₂O) ou avec du sulfate de diméthyle (CH₃)₂SO₄ en milieu alcalin (NaOH).



• Oxydation par l'acide périodique (HIO₄)

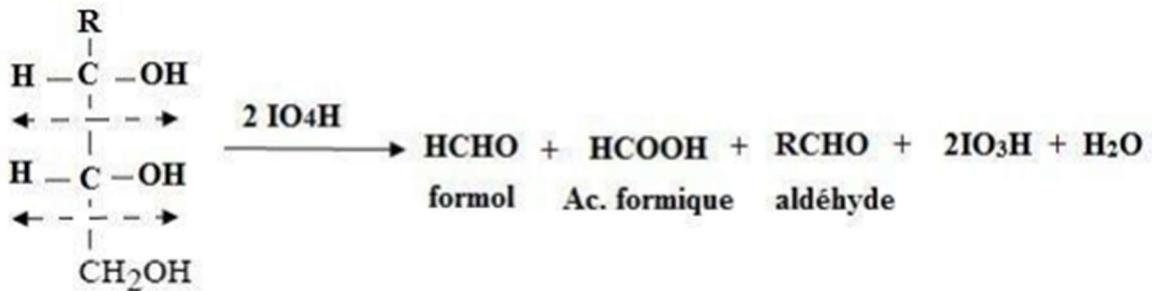
L'acide périodique sous une forme hydratée (IO₆H₅=métaperiodate) porte la propriété de couper la chaîne carbonée en conduisant la rupture de la liaison covalente porteuse de α glycol libre (OH). Il apparaît deux fonctions carbonyles comme suit :



Quand il existe plusieurs fonctions alcooliques voisines libres, la coupure par des molécules d'HIO₄ entre :

- La fonction d'alcool primaire donnera naissance à l'aldéhyde formique HCHO.

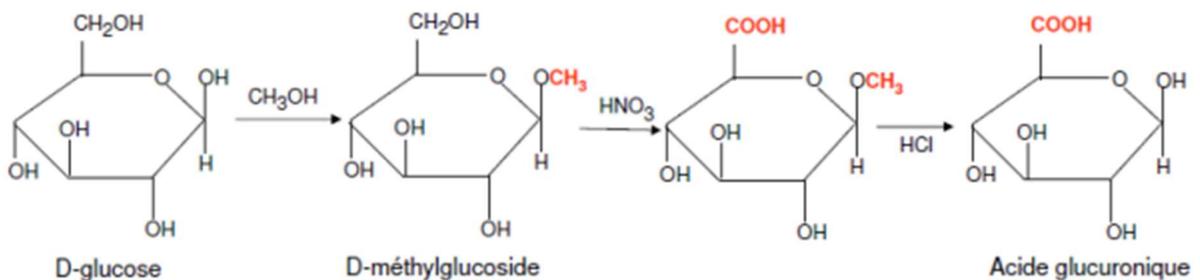
- Les fonctions d'alcools secondaires donneront naissance à l'acide formique HCOOH.



• **Oxydation de la fonction alcool primaire**

Si la fonction aldéhyde était protégée pendant l'oxydation, on obtient les acides uroniques oxydés uniquement sur le groupement alcool primaire. Pour déterminer la nomenclature de l'acide uronique formé, il faut remplacer le suffixe "ose " par le suffixe "uronique" :

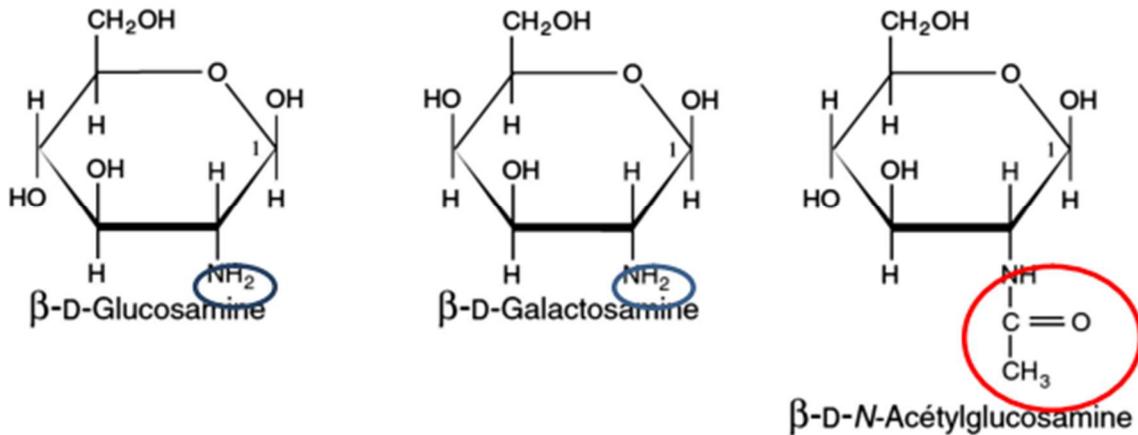
- le glucose forme l'acide glucuronique : c'est le précurseur de la voie de synthèse de la vitamine C.



6. Les dérivés d'ose

6.1. Les osamines

Ce sont des molécules osidiques dans lesquels une fonction alcool en C2 a été remplacée par une amine (NH₂) ou N acétyl amine (NH-CO-CH₂). Les plus importantes sont des hexosamines, dérivés du glucose comme « glucosamine, ou encore N acétylglucosamine » ou dérivé du galactose comme « galactosamine ».



Les osamines ont les mêmes caractéristiques que les oses. On les trouve :

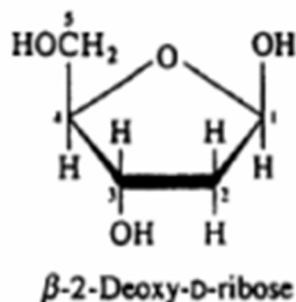
- sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine chez les arthropodes ;
- dans la structure de la muréine (paroi des bactéries) ;
- dans les glycoprotéines.

6.2.Acides uroniques

L'oxydation de la fonction alcool primaire portée sur le C6 conduisant la formation des acides uroniques ; le glucose donne l'acide glucuronique, le galactose donne l'acide galacturonique, etc. Ils jouent un rôle essentiel dans les processus de détoxication en donnant naissance à des dérivés glucurono-conjugués hydrosolubles.

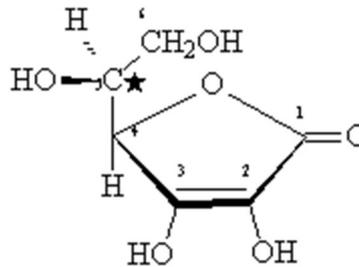
6.3.Les désoxyoses

Dans leur structure un atome d'hydrogène (H) remplace la fonction hydroxyle (OH). Le plus important est le 2-désoxy-D-ribose qui est un élément constitutif de l'ADN.



6.4. Acide ascorbique ou Vitamine C

Un acide hexonique qui porte un groupement éne-diol entre les carbones 2 et 3. Cette liaison est très instable ; facilement oxydée pour donner l'acide déhydro-ascorbique. C'est pourquoi il participe aux réactions d'oxydo-réduction intracellulaires.



Acide L-ascorbique = Vitamine C
(forme éne-diol de l'acide L-Gulonique)

7. Les osides

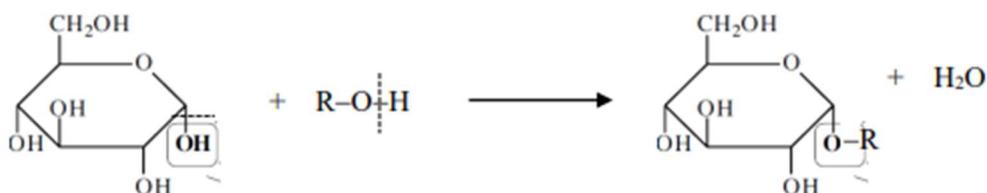
Les osides sont des polysaccharides liés par des liaisons osidiques. La liaison osidique est effectuée par la condensation de deux ou plusieurs molécules d'oses par élimination d'une molécule d'eau. On distingue deux formes de liaison osidique :

- Liaison oside-oside :
- Liaison oside-ose : entre deux carbones ou l'un est porteur d'un OH hémiacétalique et l'autre carbone ne le porte pas. Les osides résultants sont réducteurs.

Parmi lesquels on distingue les hétérosides dont la dégradation libère des oses et des composés non glucidiques (comme l'aglycone), les holosides dont la dégradation libère des oses, on a les oligosides et les polyosides dont la différence se situe par rapport au nombre de monomères formant le polymère.

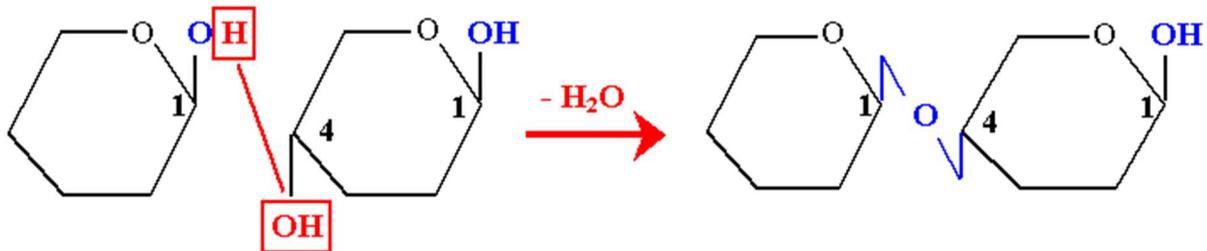
7.1. La liaison osidique ou glycosidique

Cette liaison se fait entre deux carbones porteurs de l'OH hémiacétalique : C₁-C₁ entre deux aldoses, C₁-C₂ entre aldose et cétose et C₂-C₂ entre deux cétoles.

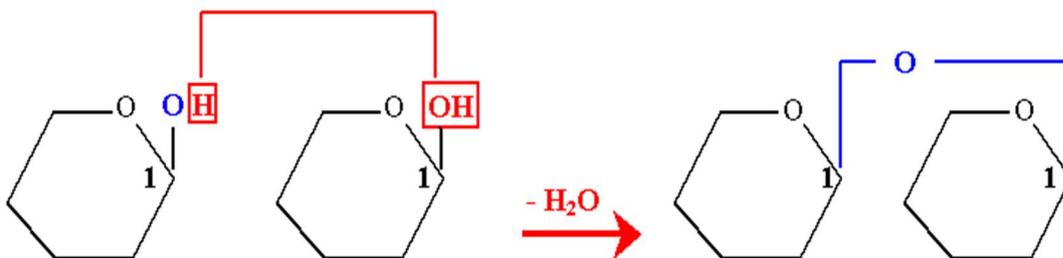


Deux types de liaisons peuvent se définir :

- Liaison oside- ose : OH hémiacétalique + OH alcool (Diholoside réducteur). Il reste donc dans le diholoside un groupement alcool -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.



- Liaison oside- oside : OH hémiacétalique + OH hémiacétalique (Diholoside non réducteur, pas de OH hémiacétalique libre).



7.2.Nomenclature

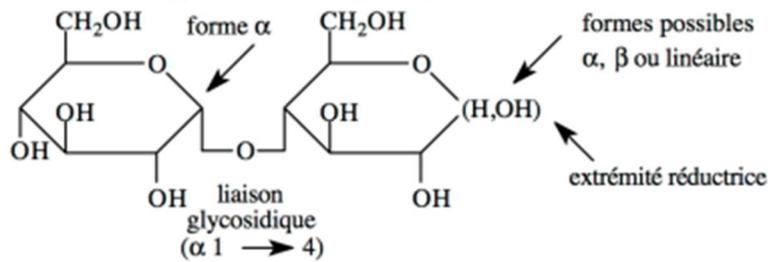
La liaison osidique est définie par l'anomère de l'ose qui remplit sa fonction hémiacétalique, et par le numéro de l'atome de l'autre ose. La nomenclature des osides se fait de haut en bas ou de droite à gauche. Génériquement le nom sera :

- Nom 1er ose + osyl/osido (α/β 1 (anomère) \rightarrow n) nom du 2ème + ose (n différent du carbone anomérique = 2, 3, 4, 5 ou 6).

- Nom 1er ose + osyl /osido (α/β 1 (anomère) \rightarrow α/β 1 (anomère)) nom du 2ème + oside.

Exemples :

• D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose, en abrégé : Glc ($\alpha 1 \rightarrow 4$) Glc



7.3. Les holosides

7.3.1. Les oligosides

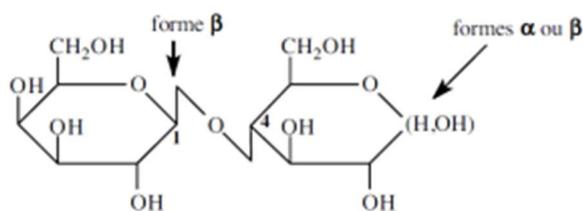
Trois diholosides se trouvent à l'état libre, leur formule chimique brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$, il s'agit du lactose, du saccharose et du thréalose (hémolymphe des insectes, champignons). Les autres proviennent de la dégradation de polyosides.

7.3.1.1. Les diholosides réducteurs

C'est un diholoside qui porte une fonction OH hémiacétalique libre.

- **Lactose**

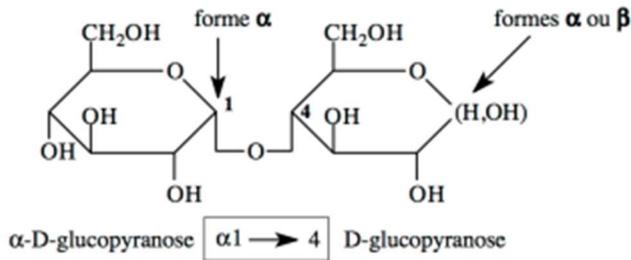
C'est le sucre qui est présent dans le lait de tous les mammifères. C'est un diholoside réducteur contient une molécule de galactose et une molécule de glucose liées par une liaison $\beta 1-4$ osidique. Le lactose est un : β -D-galactopyranosyl-(1,4)-D-glucopyranose.



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

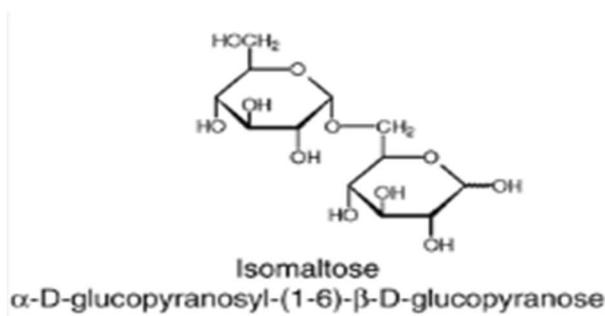
- **Maltose**

C'est un produit obtenu par la dégradation de l'amidon et du glycogène. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de D-glucose. Le maltose est un α D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose.



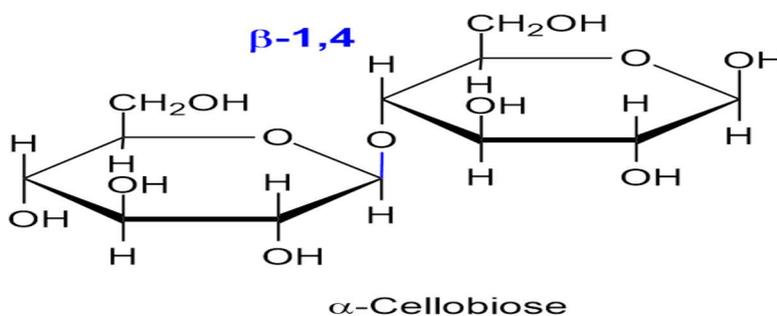
- **Isomaltose**

C'est un produit obtenu par la dégradation de l'amidon et du glycogène. Il est formé de deux glucoses reliés par une liaison de type ($\alpha 1-6$). L'isomaltose est un α D-glucopyranosyl (1-6) D-glucopyranose.



- **Cellobiose**

C'est un produit de dégradation de la cellulose. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de D-glucose. Il est formé de deux glucoses liés par une liaison de type ($\beta 1-4$). La cellobiose est un β D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose.

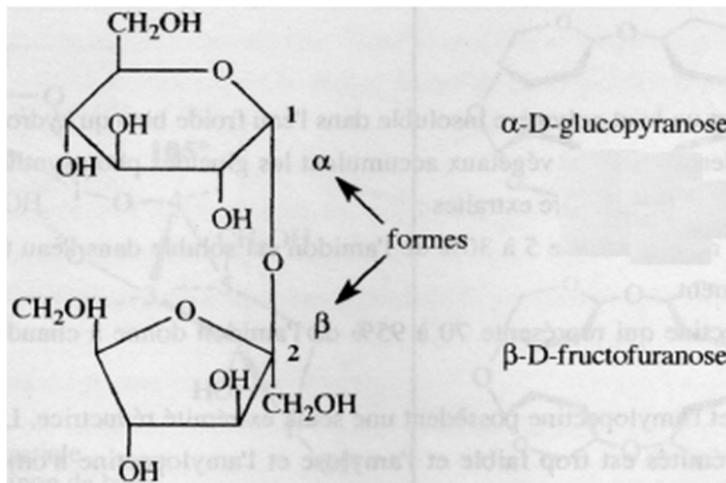


7.3.1.2. Les diholosides non réducteurs

Un disaccharide non réducteur est un osido-oside où la liaison bloque les deux oses dans l'une des formes anomères cycliques (α ou β). Aucun OH hémi-acétylique n'est libre et le diholoside n'a aucun pouvoir réducteur.

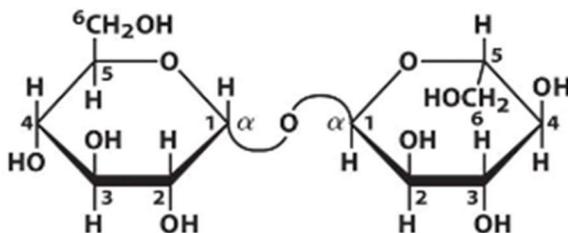
- **Saccharose**

Le saccharose est un osido-oside. Il est trouvé dans les tiges de la canne à sucre et dans les racines des betteraves. Le saccharose est un 1 α -D- glucopyranosyl- (1,2) β -D- fructofuranoside.



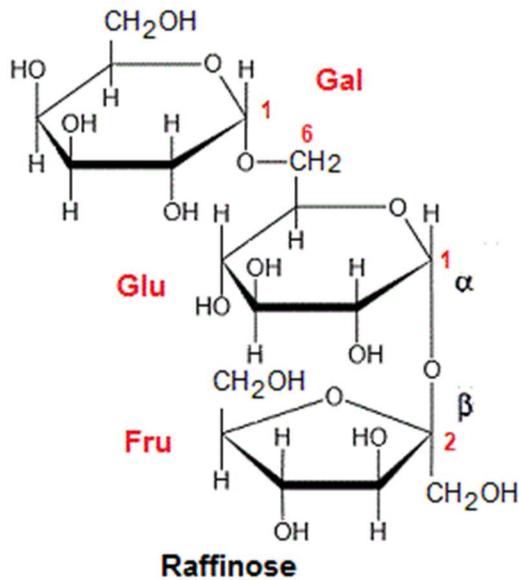
- **Tréhalose**

C'est un diholoside largement distribué dans les champignons, les bactéries ou encore dans l'hémolymphe d'insectes. De nombreux organismes l'accumulent en réponse à la résistance au chocs thermiques (froid) ou à la dessiccation. C'est un α D-glucopyranosyl (1-1) α D- glucopyranoside.



• **Raffinose**

La raffinose est un tri-saccharide contient les molécules de galactose, glucose, et fructose trouvent dans la betterave et éliminé lors du raffinage du sucre. La raffinose est α -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6) - α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2) - β -D-fructofuranoside.



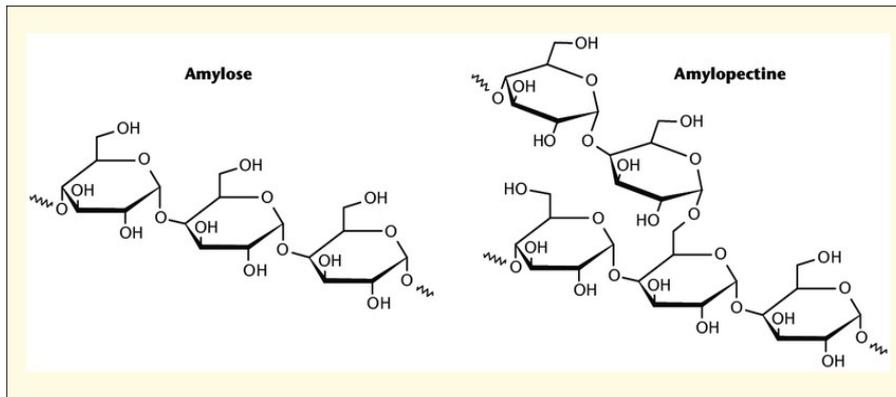
7.3.2. Les polyosides

Ce sont des polysaccharides qui sont constitués par l'enchaînement de quelques dizaines d'unités jusqu'à plusieurs milliers d'oses.

• **Amidon**

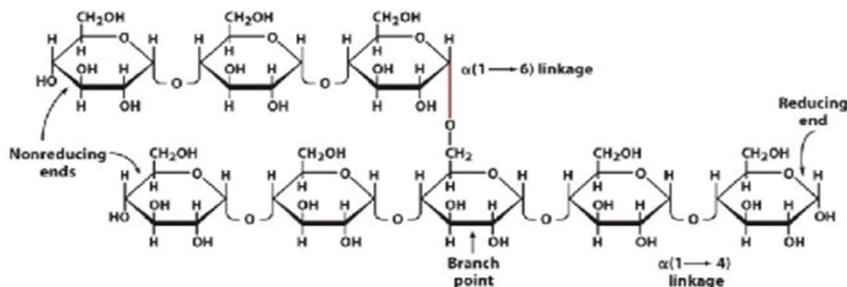
C'est le polyoside végétal largement distribué, qui a un rôle nutritionnel très important chez l'homme et l'animal. Il est constitué de :

- L'amylose qui représente 20% de l'amidon (300 à 1000 résidus de D-glucose, liés par une liaison glycosidique (α 1-4) est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.
- L'amylopectine qui représente 70 à 95 % de l'amidon donne à chaud un empis visqueux (gel), se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison (α 1-6) sur la chaîne principale (α 1-4) des points de branchement.



- **Glycogène**

C'est une molécule que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles. C'est un polysaccharide plus ramifié que l'amidon, ses branchements sont plus nombreux les unités D-glucose >50000 une ramification toutes les 10 unités comportent de liaisons α -1,6 glucosidiques.

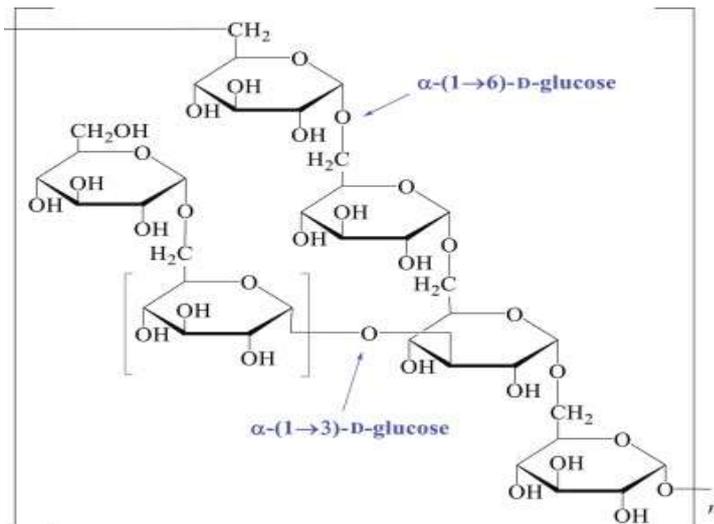


- **Inuline**

C'est un polysaccharide de β -D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons β (2-1) liée par une liaison α (1 \rightarrow 2) à une molécule de glucopyranose. On trouve chez certains végétaux.

- **Dextrane**

Ce sont des polymères d' α -D-glucose liés par des liaisons (α 1 \rightarrow 6), avec des branchements sur les C3 ou C4. Ils sont trouvés dans la plaque dentaire, produit par la croissance bactérienne buccale.



7.4.Hétérosides

Ce sont constitués d'une partie osidique et d'une partie non glucidique appelée aglycone.

- **Glycolipides**

C'est l'association d'oligo ou polysides (partie hydrophile) avec les lipides de membranes des cellules animales ou bactériennes (partie hydrophobe).

- **Protéoglycannes (PG) :**

Les protéoglycannes sont les molécules essentielles de la matrice extracellulaire, la constitution de la membrane plasmique ou du glycocalyx, jouant alors un rôle dans les relations cellule-matrice

- **Glycoprotéines (GP)**

Sont formées par l'association d'une partie glucidique (au moins 5% de la totalité) et d'une partie protéique.

- **Peptidoglycannes**

C'est un réseau de polysides reliés par de nombreux petits peptides.

- **Protéines glyquées**

Ce sont des molécules de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinique favorise la fixation des protéines glyquées sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

Références bibliographiques

- Meriem, Zerriouh. Cours de Biochimie. 2019.
- Leïla, Halitim . Cours de Biochimie Structurale 1ère. Année Médecine. 2014.
- Mourad, Nechi. BIOCHIMIE STRUCTURALE & METABOLIQUE/GLUCIDES. 2020.
- Nadia, Besbes. Structure linéaire des oses. Biochimie structurale/Glucides. 2021
- Nadia, Besbes. Structure cyclique des oses. Biochimie structurale/Glucides. 2021
- Cummings, J. H., and A. M. Stephen. "Carbohydrate terminology and classification." *European journal of clinical nutrition* 61.1 (2007): S5-S18.
- Horton, Derek. "The development of carbohydrate chemistry and biology." *Carbohydrate chemistry, biology and medical applications*. Elsevier, 2008. 1-28.
- Maughan, Ron. "Carbohydrate metabolism." *Surgery (Oxford)* 27.1 (2009): 6-10.