

LES OLIGOSIDES

I. Définition :

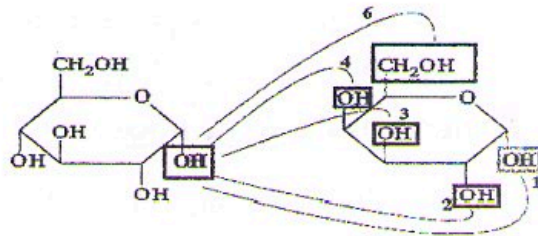
Les oligosides sont des holosides qui résultent de la condensation de deux à dix molécules d'oses par formation entre chacune d'elles d'une liaison de type : **osidique** ou **glycosidique**



C'est-à-dire condensation d'un OH du carbone anomérique d'un ose avec l'un des OH de l'autre ose.

Cette liaison osidique :

- Est stable en milieu alcalin
- Est facilement rompue par :
 - Hydrolyse acide
 - hydrolyse enzymatique, à l'aide des **osidases**



II. Détermination de la structure d'un oligoside :

Elle comporte 3 étapes :

- ✎ Détermination de la nature des oses
- ✎ Détermination du mode de liaison
- ✎ Détermination de la configuration anomérique α ou β des liaisons osidique

① Détermination de la nature des oses :

Exemple : diholoside

On coupe la liaison osidique par hydrolyse acide, deux cas peuvent se présenter :

- ✎ Soit on obtient un seul type d'ose : on est donc en présence d'un **diholoside homogène**, l'ose est identifié par son pouvoir rotatoire spécifique.
- ✎ Soit on obtient deux oses différents : on est alors en présence d'un **diholoside hétérogène**. Il faut donc séparer les deux oses et les identifier.

La Séparation des oses : surtout par les techniques chromatographiques sur couche mince (CCM)

② Détermination du mode de liaison des oses dans le diholoside :

Deux cas peuvent se présenter :

a. **Le diholoside n'est pas réducteur** :

La liaison osidique s'établit entre les carbones anomériques des 2 oses → donc absence du pouvoir réducteur car il n'y a pas de fonctions carbonyles libres

b. **Le diholoside est réducteur** : c'est la condensation de la fonction héli-acétalique de l'un avec une fonction alcoolique de l'autre, la fonction carbonyle de l'un des oses est libre.

Dans cette éventualité, le diholoside conserve des propriétés réductrices ; il faut alors,

- * Déterminer l'ose réducteur
- * Préciser la position de l'hydroxyle impliqué dans la liaison osidique.

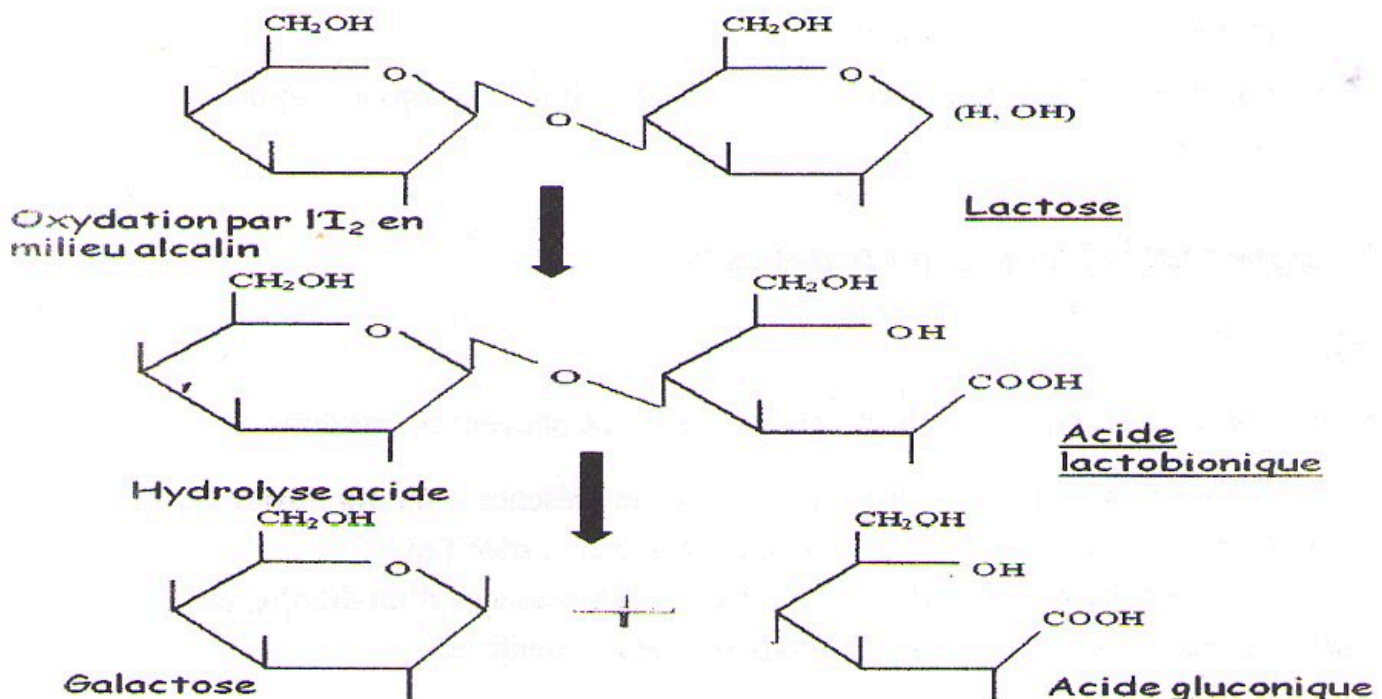
♣ **Détermination de l'ose réducteur** :

Exemple : **lactose** qui résulte de l'union d'une molécule de galactose avec une molécule de glucose.

1. Le diholoside est oxydé par l'iode en milieu alcalin (oxydation douce) : le groupement carbonyle libre devient un groupement carboxylique qu'on appelle **acide lactobionique**.

2. Le diholoside porteur d'une fonction acide est hydrolysé en milieu acide, on obtient l'ose libre et un acide aldonique qui correspond à l'ose porteur de la fonction réductrice.

* la fonction aldéhydique libre est portée par le glucose donc c'est l'ose réducteur par contre



la fonction aldéhydrique du galactose est masquée par son engagement dans la liaison osidique.

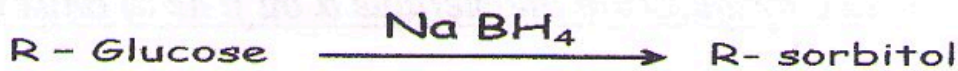
♣ Détermination de la position de l'hydroxyle engagé dans la liaison osidique :

Basée sur la réduction de la fonction carbonyle : si on traite un diholoside par le NaBH_4 :

- L'ose engagé par sa fonction réductrice ne sera pas modifié.

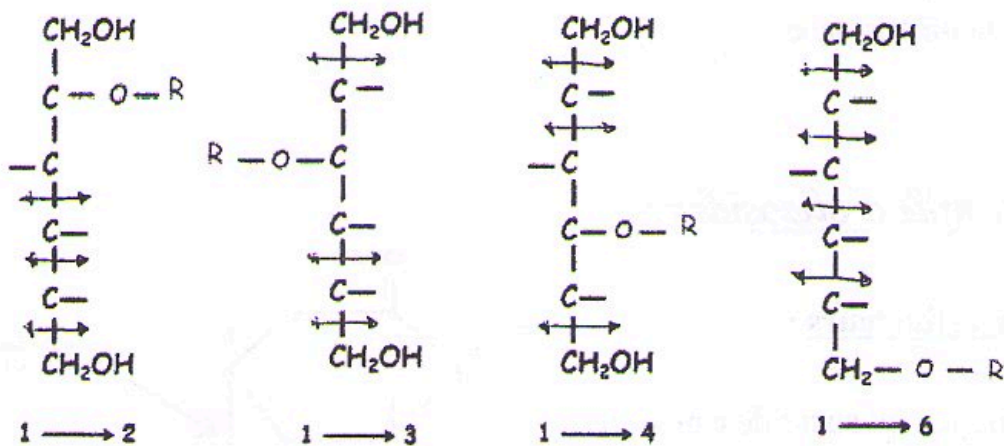
- Seul l'ose engagé par une fonction alcool, et gardant ainsi sa fonction réductrice, sera transformé en polyalcool.

Supposons un diholoside dans lequel R est un aldohexose engagé dans la liaison osidique par son carbone anomérique, et le second ose est le glucose, engagé dans cette même liaison par une fonction alcool.



dont l'emplacement est à déterminer. On aura :

La liaison osidique dispose de quatre possibilités suivantes (la liaison osidique $1 \rightarrow 5$ n'est pas possible puisque, dans le glucose avant réduction, l'hydroxyle en 5 est déjà bloqué par le pont oxydique) :



Sur un tel diholoside modifié par réduction, on fait agir l'acide périodique (HIO_4) qui coupe les liaisons α - glycols, on en déduira la position de l'hydroxyle alcoolique impliqué dans la liaison osidique à partir :

- ☞ Du nombre de molécules d'acide périodique utilisées
- ☞ Du nombre de molécules d'acide formique obtenues ($\text{CHOH} \rightarrow \text{H} - \text{COOH}$)
- ☞ Du nombre de molécules d'aldéhyde formique obtenues ($\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H} - \text{CHO}$)

Les deux modes de liaison les plus répandus sont : la liaison ($1 \rightarrow 4$) et ($1 \rightarrow 6$)

	1 → 2	1 → 3	1 → 4	1 → 6
Nombre de HIO ₄	3	3	3	4
Nombre d'acide formique	2	1	1	3
Nombre d'aldéhyde formique	1	2	2	1

③ Détermination de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique :

Deux types de méthodes sont utilisées pour préciser cette configuration anomérique :

- Des méthodes chimiques : par l'étude de la mutarotation après hydrolyse
- Des méthodes enzymatiques : certains enzymes hydrolysent de façon très spécifique soit la liaison α- osidique soit la liaison β- osidique.
 - ☞ α-D Glucosidases
 - ☞ β-D Galactosidase

III. Exemple d'oligosides :

1) Diholoside :

a. Les non réducteurs :

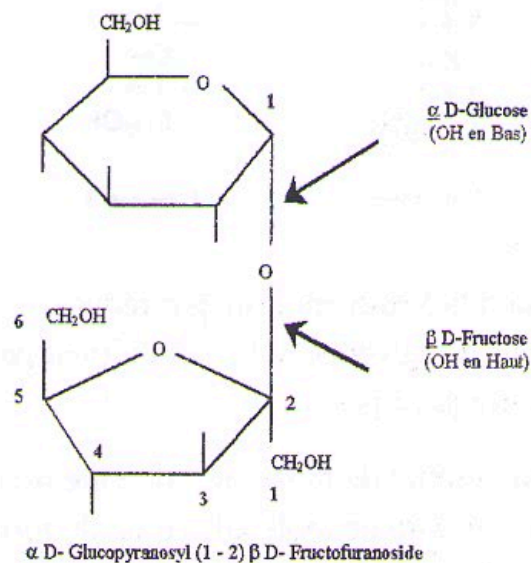
♣ Hétérogène:

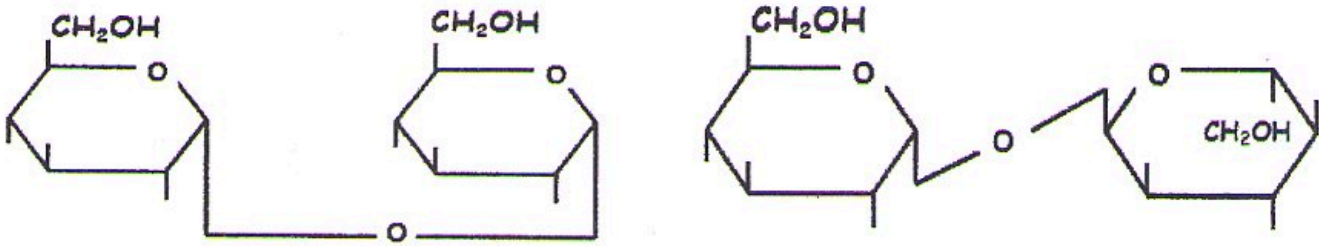
- Saccharose : ou sucre de canne très répandu dans tous les végétaux en particulier les betteraves.

(terminaison **oside** car non réducteur)

♣ Homogènes :

- ☞ Tréhalose : sucre des champignons et de certains insectes



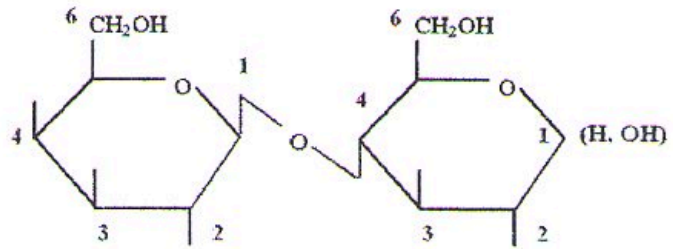


α -D Glucopyranosyl (1 \rightarrow 1') α -D Glucopyranoside

b. Les réducteurs :

○ Hétérogène :

Lactose : sucre de lait

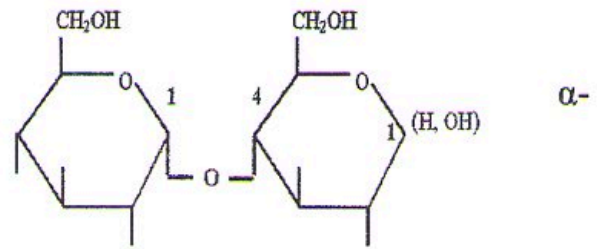


(terminaison ose car réducteur)

β D- Galactopyran osyl (1 - 4) D- Glucopyranose

○ Homogène :

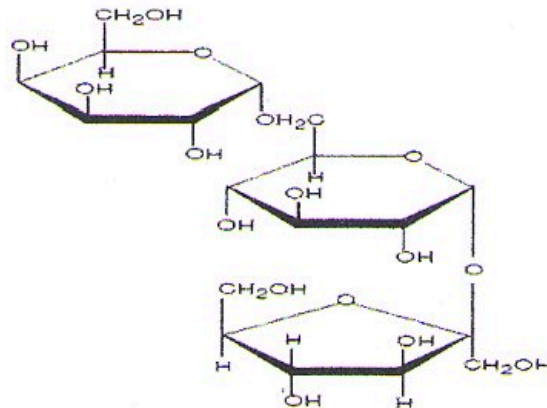
Maltose : produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Ce sucre est sensible à l'action des glucosidases.



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

2) Triholoside :

Raffinose : triholoside hétérogène non réducteur, retrouvé dans le sucre de betterave



Pour le raffinose le nom systématique complet est :

α -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside