

I-GLUCIDES

A- Introduction :

Les molécules biologiques sont groupées en trois classes : **glucides**, **lipides** et **protéines**. D'autres molécules biologiques n'appartiennent à aucune de ces classes (ex : acides nucléiques,...)

Les glucides les plus simples sont des oses, qu'on appelle encore hydrates de carbone parce que leur formule brute générale s'écrit : $C_n(H_2O)_n$ (glucose, fructose, ribose, galactose,...). Les dérivés des oses, quelle que soit leur structure chimique, sont rangés dans la classe des glucides (vitamine C (acide ascorbique), gluconates et glucuronates, sorbitol, glucosamine,...).

Les aliments les plus abondants de la classe des glucides sont des polyosides, résultant de la condensation de nombreuses molécules d'oses (amidon, glycogène,...).

B- Définition et rôles :

Ce sont des molécules organiques dont les carbones sont porteurs

- de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
- d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
- parfois d'une fonction acide ou aminée.

Au total, il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un carbone est porteur soit d'un aldéhyde soit d'une cétone, tous les autres étant porteurs de fonctions alcools.

Les glucides jouent plusieurs rôles capitaux dans les cellules :

- Ils servent de réserve énergétique sous forme polymérisée : **amidon** et **glycogène**.
- Ils jouent un rôle d'élément de structure de la cellule: les mucopolysaccharides chez les animaux supérieurs, la cellulose chez les végétaux.
- Ils interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules : les polyosides des groupes sanguins, les polyosides antigéniques des bactéries.
- Enfin, ils font partie intégrante de la structure de nombreuses macromolécules biologiques fondamentales telles que les glycoprotéines, les acides nucléiques (ribose et désoxyribose), les coenzymes et les antibiotiques.

C- Classification des glucides

On distingue les oses et les osides.

1. Les critères de classification des oses

Ces critères font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose et à la nature du carboxyle.

- Le nombre d'atomes de carbone : 3C (triose) ; 6C (hexose)
- La nature du carboxyle : Aldéhyde → Aldose ; Cétone → Cétose
- La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose :

— Aldopentose, Aldohexose, ...

— Cétopentose, Cétohexose, ...

2. Les osides

• Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses sont identiques ou différents.

- On en distingue 2 grands groupes : Holosides et Hétérosides.

➤ Holosides

— Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques.

— Selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra ... holosides.

— Oligosides : jusqu'à quelques dizaines d'oses.

— Polyosides : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon).

➤ Hétérosides

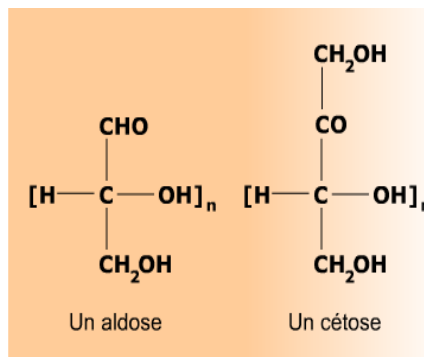
— Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non sucrée).

— Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases.

I- Les Oses :

I-1- Structure linéaire des oses

Les **oses**, **monoses**, **monosaccharides** ou encore **sucres simples**, sont des molécules constituées de seulement trois types d'atomes (C, H et O). Ils possèdent un squelette carboné, généralement linéaire, comportant de 3 à 6 carbones pour les oses les plus représentatifs, quelquefois 7, voire 8 carbones. Ils se caractérisent par la présence d'au moins une fonction dérivée du carbonyle: aldéhyde située à une extrémité du squelette et définissant par convention le carbone numéro 1, ou cétone définissant le carbone numéro 2, et par un nombre variable de fonctions alcool, primaires ou secondaires.

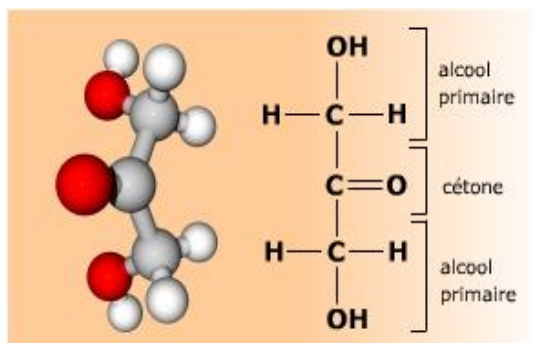


Attention! Il existe des exceptions au plan de base...

- quelques oses, rares, ont un squelette carboné ramifié;
- d'autres, tout aussi rares, peuvent avoir deux fonctions aldéhyde (ce sont des dialdoses);
- plus souvent, une fonction alcool peut être absente, chimiquement modifiée ou remplacée par une autre fonction.

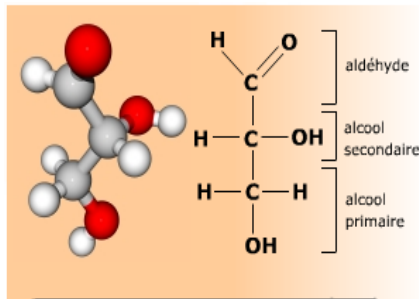
I-1-1 - Exemples d'oses

a. La dihydroxyacétone (1,3-dihydroxypropanone)



Une des caractéristiques de la dihydroxyacétone est que ses trois groupes fonctionnels présentent chacun un ou plusieurs éléments de symétrie. La molécule elle-même présente une **symétrie globale** qui en fait une exception dans la famille des monosaccharides. En effet, contrairement à tous les autres oses connus, la dihydroxyacétone présente la particularité d'être superposable à son image dans un miroir. De ce fait on dit que c'est une **molécule achirale**.

b. un glycéraldéhyde (2,3-dihydroxypropanal)



Le carbone C2 est lié à quatre substituants différents: C1 en état d'hybridation sp^2 (aldéhyde), - H, -OH et C3 en état d'hybridation sp^3 . C'est un **carbone asymétrique** qui constitue pour la molécule un **centre de chiralité**. En effet, le glycéraldéhyde ne présente aucun élément de symétrie. On dit que la molécule de glycéraldéhyde est **chirale** (elle n'est pas superposable à sa propre image dans un miroir), et comme toute molécule chirale, elle présente une **activité optique**, c'est à dire qu'une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane qui la traverse.

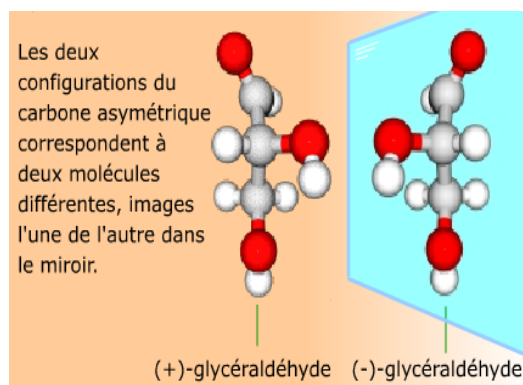
Rappels sur le Carbone asymétrique

1. Il est porteur de 4 radicaux différents (exemple : C2 du glycéraldéhyde)
2. Isomères optiques ou énantiomères
 - Isomère dextrogyre (+)
 - Isomère lévogyre (-)
 - Mélange équimoléculaire des 2 isomères : Racémique (DL) inactif sur la lumière polarisée.
3. Une molécule chirale est une molécule optiquement active :
 - Elle renferme au moins 1 C asymétrique
 - Elle n'a pas de plan de symétrie.
4. Configuration stéréochimique et pouvoir rotatoire d'un ose

En dehors du glycéraldéhyde, il n'y a aucune relation entre configuration stéréochimique de l'ose et son pouvoir rotatoire.

I-1-2- Configuration absolue

Pour changer (inverser) la configuration absolue d'un carbone asymétrique, il suffit d'interchanger les positions de deux de ses substituants, n'importe lesquels. On crée ainsi deux molécules différentes de glycéraldéhyde qui ne sont plus superposables l'une à l'autre. Ce sont deux formes **stéréoisomères** du glycéraldéhyde.



Les énantiomères au miroir

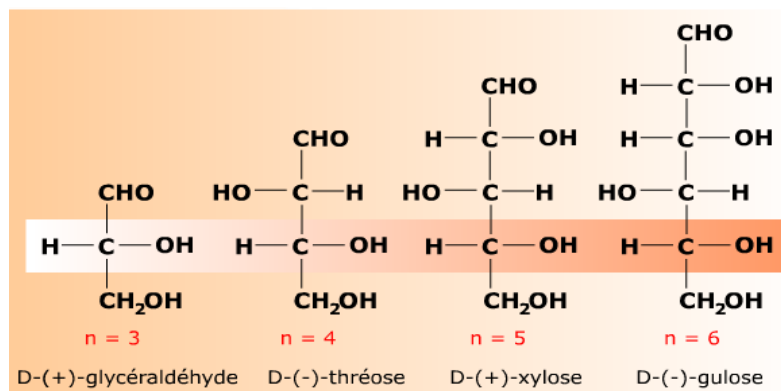
I-1-3-Filiation et série de Fischer :

En 1906, **Emil Fischer** et Rosanoff ont choisi le glycéraldéhyde comme composé de référence pour l'étude de la configuration des sucres. Emil Fischer a choisi arbitrairement le symbole **D** pour l'énantiomère **dextrogyre**, c'est-à-dire le composé qui dévie le plan de la **lumière polarisée** vers la **droite** ou plus exactement dans le sens des aiguilles d'une montre.

Ce n'est qu'en 1954 que Bijvoet a montré par des études cristallographiques que le choix arbitraire de Fischer correspondait bien à la configuration absolue des oses.

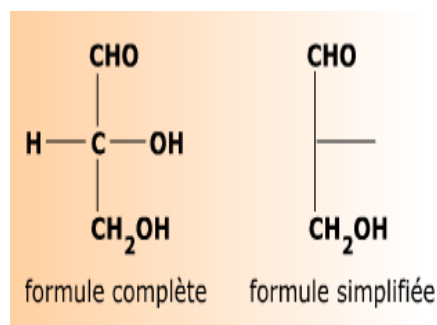
La grande majorité des oses naturels appartient à la série D de Fischer, mais des oses de série L existent également.

La détermination de la série de Fischer d'une molécule d'ose se fait par comparaison avec le glycéraldéhyde. Tout aldose dérive théoriquement d'un glycéraldéhyde par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique H-C-OH, selon le principe dit de la **filiation des oses**. Selon ce principe également, le **carbone asymétrique sub-terminal** (le plus éloigné de la fonction aldéhyde ou cétone) correspond, par filiation, au carbone asymétrique d'un glycéraldéhyde. La série de Fischer à laquelle appartient la molécule d'ose découle de l'observation de ce carbone sub-terminal, également appelé **carbone de référence**.



L'ose appartient à la **série D** de Fischer si le carbone de référence à la même configuration absolue que le carbone asymétrique du D-(+)-glycéraldéhyde (OH à droite sur la projection de Fischer). A l'inverse, l'ose appartient à la **série L** si le carbone de référence possède la même configuration que le carbone asymétrique du L-(-)-glycéraldéhyde. Comme pour le glycéraldéhyde, la série de Fischer est indiquée par un **D-** ou un **L-** placé devant le nom de l'ose.

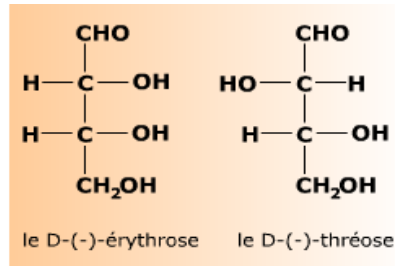
Une simplification de la projection de Fischer consiste à symboliser les alcools secondaires par un trait horizontal :



I-1-4-Configuration relative des oses :

Pour établir la configuration relative d'un ose, **chaque carbone asymétrique**, vu selon la convention de Fischer, est dessiné avec son groupement OH à gauche ou à droite, en fonction de ce que voit l'observateur.

Deux carbones asymétriques adjacents ayant la même configuration absolue, R ou S, forment un **couple érythro**, tandis qu'ils forment un **couple thréo** si leurs configurations absolues sont opposées. Les termes érythro et thréo dérivent des noms communs de deux aldotéoses naturels, le **D-(-)-érythrose** et le **D-(-)-thréose**, possédant deux carbones asymétriques adjacents.



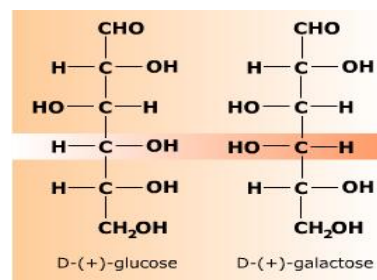
Couple érythro- / thréo-

I-1-5- Cas d'isomérisation :

Les cas d'isomérisation permettent de comparer les molécules entre elles, et de les classer.

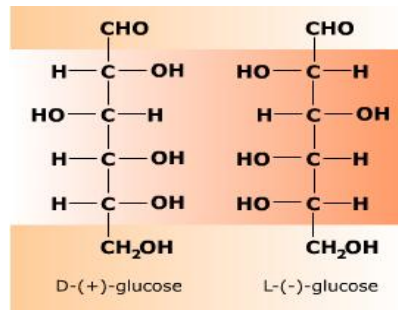
Pour un même nombre de carbones de squelette, les stéréoisomères peuvent être comparés entre eux grâce à leurs configurations relatives. Différents cas de stéréoisomérisation se définissent par le nombre de carbones asymétriques montrant des configurations différentes.

Si la différence porte sur **un seul carbone asymétrique**, on parle d'**épimérisation**. Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration d'un seul carbone asymétrique.



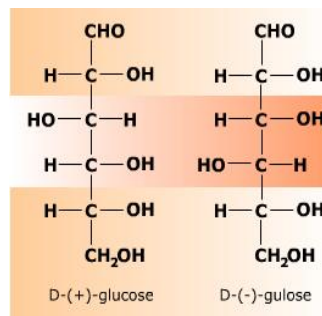
Epimères

Si la différence porte sur **tous les carbones asymétriques**, on retrouve alors le principe d'**énantiomérisation** déjà défini pour le glycéraldéhyde. En effet, deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques sont images l'un de l'autre dans un miroir. C'est bien la définition des **énantiomères**.



Enantiomères

Enfin, si la différence porte sur un **nombre de carbones asymétriques compris entre 1 et leur nombre total x**, on désigne les stéréoisomères du nom général de **diastéréoisomères**.



Diastéréoisomères

I-1-6- Tableaux récapitulatifs

Les D-aldoses

C3	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-glycéraldéhyde (D-glycéro-Triose)</p>							
C4	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-érythrose (D-érythro-Tétrade)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-thréose (D-thréo-Tétrade)</p>						
C5	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-ribose (D-ribo-Pentose)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-arabinose (D-arabino-Pentose)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-xylose (D-xylo-Pentose)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-lyxose (D-lyxo-Pentose)</p>				
C6	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-allose (D-allo-Hexose)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-altrose (D-altra-Hexose)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-glucose</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-mannose</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-gulose</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-idose</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-galactose</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>D-talose</p>

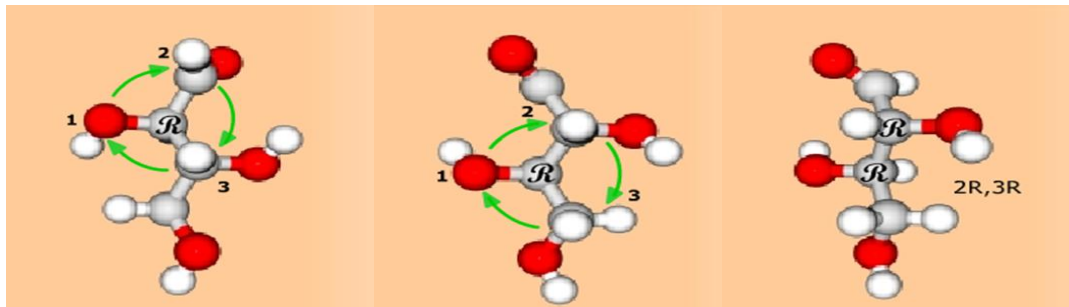
Les D-cétooses

C3	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ dihydroxyacétone			
C4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-érythrulose (D-glycéro-Tetr-2-ulose)			
C5	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-ribulose (D-érythro-Pent-2-ulose)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-xylulose (D-thréo-Pent-2-ulose)		
C6	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-psicose (D-ribo-Hex-2-ulose)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-fructose (D-arabino-Hex-2-ulose)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-sorbose (D-xyl-Hex-2-ulose)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-tagatose (D-lyxo-Hex-2-ulose)

I-1-7- Nomenclature R/S

Le nombre de carbones asymétriques augmente avec la longueur du squelette carboné. Chaque carbone asymétrique pouvant exister sous **deux états structuraux** distincts (deux **configurations absolues**), le nombre **n** des structures moléculaires possibles avec x carbones asymétriques suit une progression géométrique telle que: $n = 2^x$

La configuration absolue, *R* ou *S*, de chacun des carbones asymétriques est déterminée selon la convention de Cahn, Ingold et Prelog. Un nom est donné à la molécule, tenant compte du nombre de carbones du squelette. La molécule est ensuite orientée de telle sorte que le substituant qui a la plus faible priorité (généralement H) se trouve caché derrière le carbone asymétrique, à l'opposé de l'observateur. Il suffit alors de décrire un cercle passant par les trois substituants visibles, dans l'ordre décroissant des priorités. Si, ce faisant, le cercle tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, on dit que la configuration absolue est **R** (du latin *rectus* = la main droite). Si au contraire on tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration est dite **S** (du latin *sinister* = la main gauche).



- Dans cette nomenclature, le D-(+)-glycéraldéhyde est le **2R-triose**, et le L-(-)-glycéraldéhyde est le **2S-triose**. Le D-(+)-glucose est le **2R, 3S, 4R, 5R -hexose**. Dans la série D de Fischer, le carbone de référence à la configuration absolue *R*, et dans la série L de Fischer il a la configuration *S*.

La nomenclature R/S est très précise mais peu parlante, surtout lorsqu'on en arrive à un nombre élevé de carbones. C'est pourquoi elle est assez peu utilisée en biochimie.

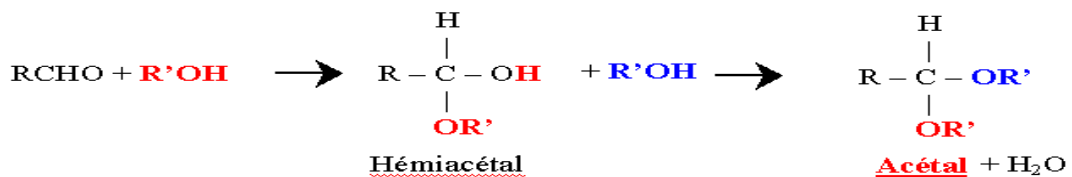
I-2- Cyclisation

I-2-1 Objections à la structure linéaire des oses :

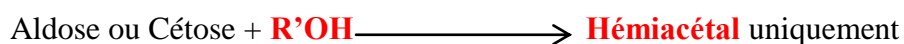
- En solution dans l'eau, les oses existent sous forme cyclique
- Nous citerons deux objections à la structure linéaire :

1. Formation d'Acétal

— Un aldéhyde ou une cétone vrais fixe deux molécules d'alcool

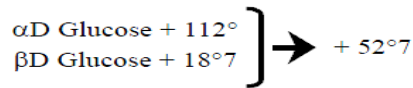


— Un aldose ou un cétose ne fixent qu'une seule molécule d'alcool



2. Mutarotation (anomères) :

La valeur du pouvoir rotatoire d'un ose (mesurée au polarimètre) 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 à l'origine de la mutarotation. Ces 2 anomères diffèrent par la position dans l'espace du OH hémiacétalique.

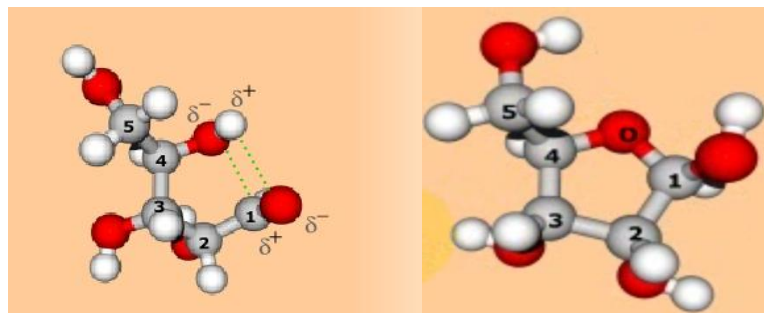


I-2-2-Structure cyclique des oses : structure de Haworth

La libre rotation des atomes autour des axes des simples liaisons permet aux oses d'adopter de multiples conformations.

Comme toutes les molécules, les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. Les atomes ont une certaine liberté de rotation autour des axes de leurs liaisons. Cette **libre rotation** n'est limitée que par la taille des atomes et par leurs possibilités de rapprochement et d'interactions. Une molécule en solution peut adopter une multitude de formes, résultant chacune d'un **arrangement spatial relatif** des carbones et de leurs substituants. Ces formes sont appelées **conformations, conformères**, ou encore **rotamères**.

Lorsque la longueur du squelette le permet, les conformères recourbés sont également favorisés par des **interactions** entre groupes fonctionnels. C'est par exemple ce qui se passe dans un ose lorsqu'une conformation amène l'hydroxyle d'un alcool en interaction avec la fonction dérivée du carbonyle (aldéhyde ou cétone). Les deux groupements fonctionnels interagissent parce qu'ils constituent des **dipôles inverses** (les alcools secondaires, généralement plus polarisés que les alcools primaires, se prêtent mieux à ce type d'interaction). En solution, cette interaction est en équilibre avec une liaison chimique entre C1 et l'oxygène de l'alcool, qui ferme la molécule en une structure cyclique.



Cyclisation d'un aldose

Le cycle est fermé par un groupe fonctionnel **hémiacétal** cyclique. En règle générale, les hémiacétals sont fondamentalement instables car ils lient deux hétéroatomes (deux oxygènes) au même carbone tétraédrique C1 (aldoses) ou C2 (cétoses). En solution, le cycle s'ouvre et se ferme très souvent. Toutefois, la forme cyclisée apportant un net avantage structural sur la forme ouverte, elle possède une durée de vie plus longue et est donc plus abondante en solution. A partir de cinq carbones, la forme ouverte représente à chaque instant généralement moins de 0,1% des molécules.

1-2-3- Intérêt de la structure cyclique

La structure cyclique explique les objections à la structure linéaire des oses et les propriétés de ceux-ci :

1. La fonction aldéhyde ou cétonique de l'ose, partiellement dissimulée (hémiacétal), est appelée **pseudoaldéhydrique** ou **pseudocétonique**.

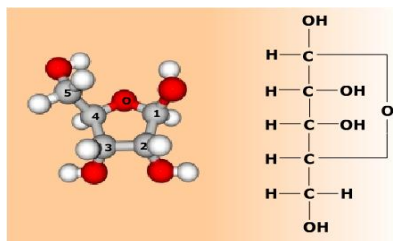
2. Il existe un carbone asymétrique (C1 des aldoses ; C2 des cétooses) en raison de l'hémiacétalisation interne qui conduit à 2 anomères : α et β

3. L'anomère α a un OH hémiacétalique du même côté que le OH porté par le C subterminal qui détermine la série. Il a le pouvoir rotatoire le plus élevé. L'anomère β a les propriétés inverses.

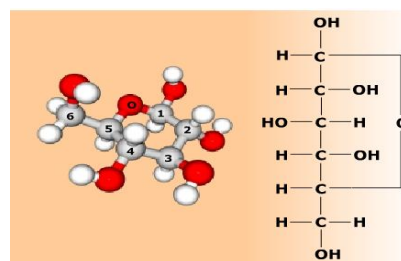
1-2-4- Principaux cycles des oses

Compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les cycles les plus répandus dans la nature comportent :

- 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses**.
- 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses**.

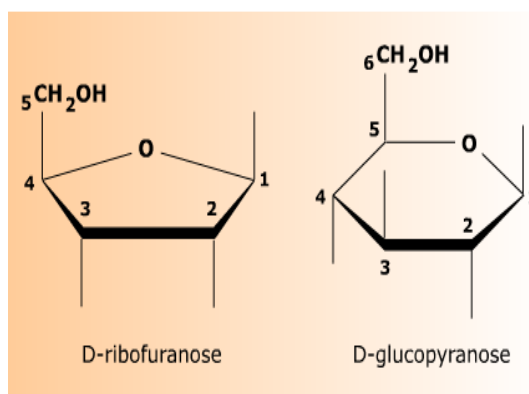


D-ribofuranose



D-glucopyranose

La représentation graphique de Haworth, aussi appelée **représentation plane**, symbolise les cycles par des polygones plans vus en perspective (un renforcement du trait est censé montrer les liaisons proches de l'observateur). Par convention, les groupements -OH des alcools secondaires en configuration *R* sont représentés au-dessous des sommets des polygones, tandis que ceux des alcools en configuration *S* s'écrivent au-dessus. Par convention également, tout ce qui est porté par le carbone dont l'alcool a servi à la cyclisation (groupe exocyclique) est représenté au-dessus du plan du cycle quand la configuration de ce carbone est *R*, et au-dessous du cycle quand elle est *S*.

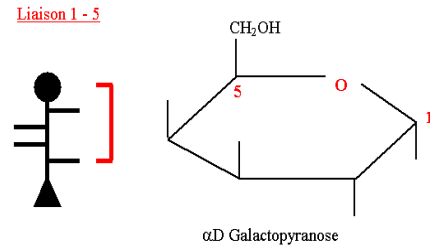


1-2-4-1. D Glucopyranose

- Le Glucose naturel (D (+) Glucose) est très répandu dans la nature. C'est le principal carburant de l'organisme et le carburant universel du fœtus.
- La polymérisation du Glucose conduit au Glycogène (foie, muscles).
- La glycémie est la concentration de Glucose à l'état libre dans le sang (0,80g/L soit 4,4 mM/L).
- Le Glucose est réducteur. La Glucose oxydase l'oxyde en acide aldonique :

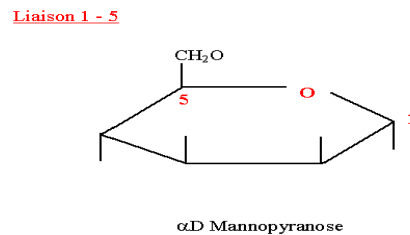
1-2-4-2. D-Galactopyranose

- Il intervient dans la composition de :
 - Lactose = D Gal + D Glc
 - Cérébrogalactosides du cerveau
 - Certains glycolipides et glycoprotéines
- Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.



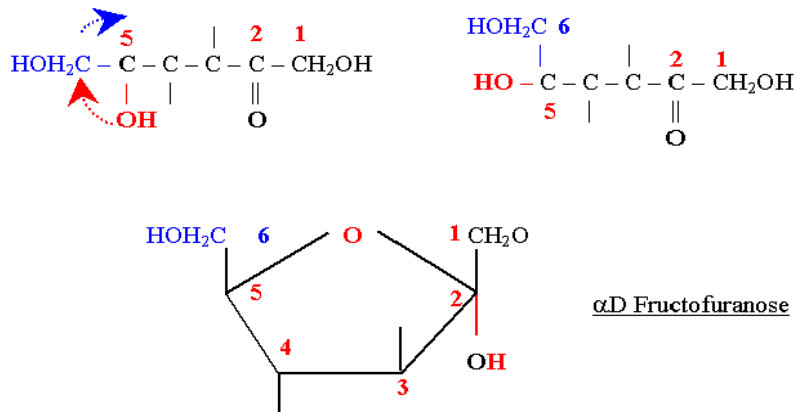
1-2-4-3. D-Mannopyranose

- Il est présent surtout dans les végétaux.
- C'est un constituant des glycoprotéines chez l'homme.
- Son pouvoir rotatoire est dextrogyre.



1-2-4-4. D-Fructofuranose

- On le trouve surtout dans les fruits d'où son nom.
- Son pouvoir rotatoire est lévogyre d'où son nom de Lévéulose.
- Il est présent dans le liquide spermatique chez l'homme où il participe au mouvement des spermatozoïdes.
- Il est présent sous forme furanique dans le saccharose.
- La cyclisation se fait entre le C2 (cétone) et le C5.



Position des substituants sur le C2 :

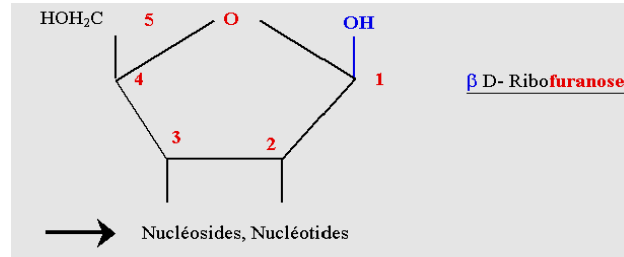
1 - On place d'abord le OH hémiacétalique qui donne la configuration α ou β

2 - Le CH_2OH en 1 prend la position vacante

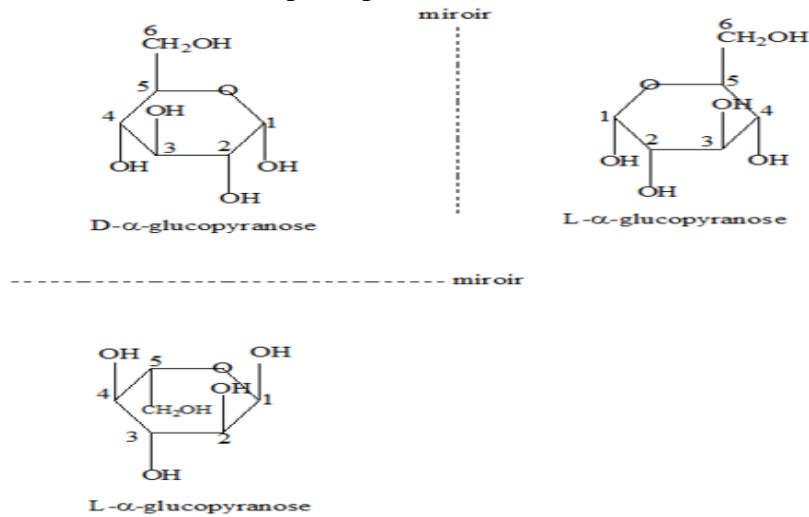
1-2-4-5. D Ribofuranose

- La forme furanique est la forme habituelle des pentoses combinés dans les acides nucléiques (ARN).
- Le β D Ribofuranose est lié aux bases puriques et pyrimidiques par une liaison N-osidique (nucléosides, nucléotides).
- Il intervient dans la structure des coenzymes : NAD, NADP, ATP.

La forme **biologique** est la forme furanique(1 - 4)

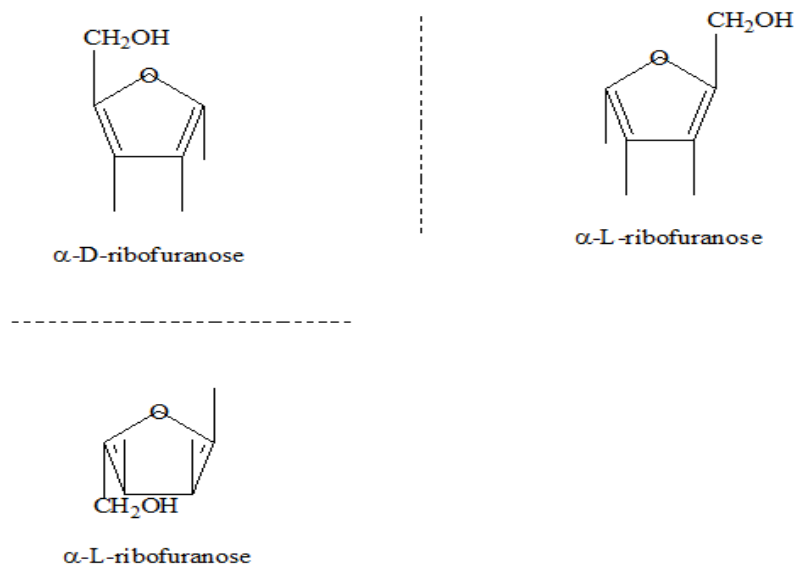


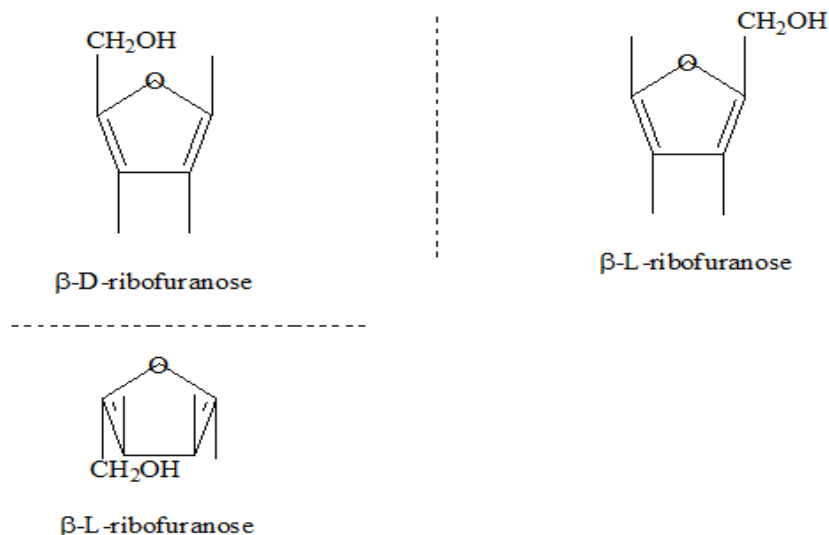
Dans le Désoxyribose le OH en 2 est remplacé par H (ADN).



Le miroir peut être mis horizontalement ou verticalement. La forme L obtenue avec un miroir horizontal ne provoque pas la rotation de la molécule mais uniquement une rotation verticale de 180° des liaisons chimiques. La forme L obtenue avec un miroir horizontal garde la même position que les atomes du cycle de la forme D.

La forme L obtenue avec un miroir horizontal possède le OH du carbone 1 vers le haut. Néanmoins, elle doit toujours s'appeler α et non pas β , car il faut toujours se référer à la nomenclature dans la forme D.





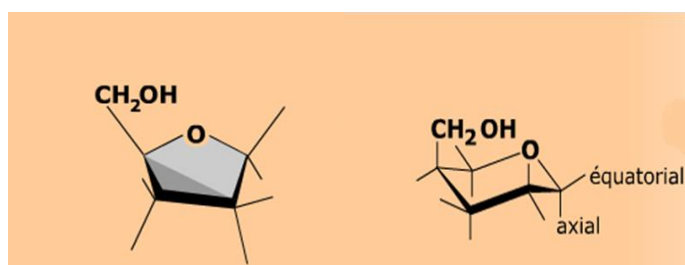
1-2-5- Conformation spatiale des oses cyclisés

La formule plane de Haworth suffit à l'écriture des formules des oses dans certaines situations, comme par exemple la description d'une réaction. Elle devient insuffisante dès qu'il s'agit de décrire les molécules dans l'espace. La **représentation conformationnelle** de Reeves comble cette lacune.

Les études de la stabilité conformationnelle du cyclohexane ont montré que les arrangements spatiaux qui ne subissent pas de contraintes stériques sont la conformation dite en **chaise** et d'autres, quelques peu moins stables, dont la principale est la conformation dite **bateau**.

La position des substituants hydrogène peut être soit dans un axe perpendiculaire au plan défini par les 6 liaisons carbone-carbone, ce sont des substituants dits **axiaux**, soit au contraire dirigés vers l'extérieur de ce cycle et ils sont dits **équatoriaux**.

Dans le cas du **glucopyranose**, c'est essentiellement la forme chaise qui existe.



1-2-6 - Règles de cyclisation des oses

La forme cyclique majoritaire d'un ose en solution résulte de trois règles.

1 - Il n'y a que **deux formes cycliques** essentiellement utilisées par les oses : **furanoses et pyranoses**. D'autres formes cycliques sont possibles, mais sont extrêmement minoritaires.

2 - **Les pyranoses sont plus stables**, donc plus souvent représentés, que les furanoses, car ils permettent un meilleur décalage des gros substituants du cycle sur deux carbones consécutifs. Dans la mesure du possible, tout ose tend donc à adopter la forme pyranose.

3 - Un **alcool secondaire plus réactif** est généralement plus utilisé qu'un alcool primaire au moment de la cyclisation. Il peut cependant arriver que l'avantage structural apporté par la forme pyranose compense la difficulté à former un hémiacétal sur un alcool primaire.

1-2-7- Anomérie

La réaction de cyclisation change l'état d'hybridation du carbone de l'aldéhyde ou de la cétone de sp^2 en sp^3 . Ce carbone rendu asymétrique par la cyclisation est un nouveau centre de chiralité pour la molécule cyclisée. Il peut se présenter sous deux configurations qu'on appelle **formes anomères**, pour rendre compte de leur originalité vis à vis des autres formes de stéréoisomérie. Ce carbone asymétrique est appelé **carbone anomérique**. Le groupement -OH porté par le carbone anomérique est généralement appelé **OH hémiacétalique**.

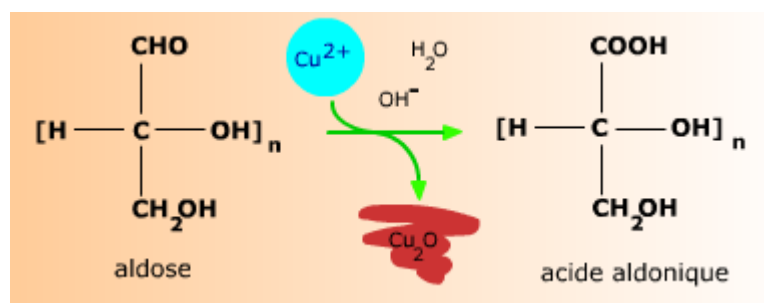
Comme tous les stéréoisomères, les formes anomères ont des **activités optiques différentes**. Dans le cas du D-glucopyranose par exemple, une solution fraîchement préparée de l'anomère α présente un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$, tandis qu'une solution fraîchement préparée de l'anomère β montre un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$. Fischer avait initialement proposé d'appeler α l'anomère le plus dextrogyre et β l'anomère le moins dextrogyre. Il a ensuite été montré que la structure la plus dextrogyre équivalait à deux configurations absolues opposées pour le carbone anomérique et pour le carbone sub-terminal (carbone de référence). On désigne donc par la lettre grecque α toute forme anomère où la configuration absolue du carbone anomérique est inverse de celle du carbone sub-terminal, déterminant l'appartenance à la série de Fischer. A l'inverse l'anomère β est celui où le carbone anomérique et le carbone de référence ont la même configuration absolue. Ce principe s'applique à tous les oses.

I-3- Principales propriétés des oses

1-3-1- Oxydation des oses

a. Par les oxydants doux

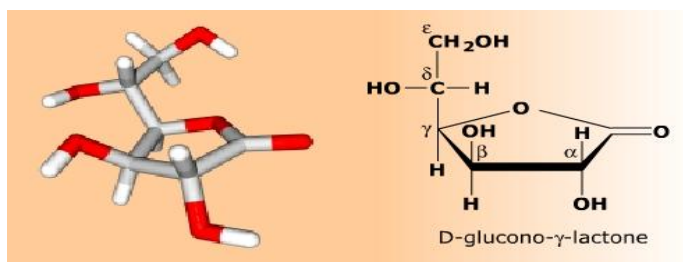
Les aldoses contiennent le groupe aldéhyde oxydable et répondent donc aux **tests standards d'oxydation douce**. Ils réduisent les oxydes métalliques à chaud en milieu alcalin et s'oxydent en **acides aldoniques**.



Le nom d'un acide aldonique s'obtient en remplaçant le suffixe -ose par -onate ou -onique dans le nom de l'aldose d'origine. Par exemple, le glucose donne l'acide gluconique (ou gluconate), le mannose, l'acide mannonique (ou mannonate), etc...

Les **acides aldoniques** sont produits à grande échelle par l'oxydation des aldoses par le brome. Lorsqu'on fait ensuite évaporer le solvant, les acides aldoniques se condensent en **γ -lactones** (une lactone est un **ester cyclique** formé par condensation de l'acide carboxylique et d'une fonction

alcool). La lettre grecque désigne le carbone porteur de l'oxygène du cycle, dans la nomenclature des acides carboxyliques.



Dans l'histoire de la physiologie et de la médecine, de nombreux tests ont été utilisés pour détecter le glucose dans les urines, par son pouvoir réducteur (test de glycosurie).

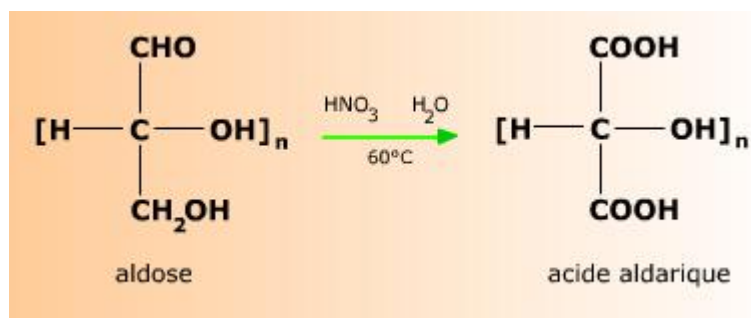
La **liqueur de Fehling** a été l'un des réactifs les plus utilisés. Il s'agit d'une **solution alcaline** (dite cupro-sodique) d'**oxyde de cuivre CuO**. Les ions Cu^{2+} n'étant pas solubles en milieu alcalin, on leur associe du **tartrate de sodium**. L'ion tartrate forme un **complexe soluble** avec le Cu(II) et maintient ce dernier en solution. La liqueur de Fehling prête à l'emploi est donc une solution translucide de couleur **bleue** caractéristique de l'oxyde cuivrique. A chaud et en présence d'un ose réducteur, le **Cu(II) se réduit en Cu(I)** qui ne forme plus de complexe avec le tartrate. Un précipité **rouge brique** de Cu_2O insoluble se forme dans ces conditions. D'autres tests ont été pratiqués sur le même principe. Le **test de Benedict** utilise le citrate au lieu du tartrate dans la préparation de la liqueur cupro-sodique. Le **test de Tollens** utilise du **nitrate d'argent ammoniacal** dont la réduction donne un précipité d'**argent métallique** qui se dépose sur les parois du tube à essais (test du miroir).

L'oxydation enzymatique du glucose par la glucose-oxydase est un test très spécifique.

Le test du **glycostat**, actuellement utilisé en médecine pour les mesures de **glycémie**, repose sur l'oxydation enzymatique très spécifique du glucose en acide gluconique par la glucose-oxydase. La réaction utilise le **dioxygène** dissous dans le milieu comme agent oxydant, et produit de l'**eau oxygénée** (peroxyde d'hydrogène H_2O_2) qui oxyde à son tour un produit incolore (**chromogène**) en un produit coloré dosable par colorimétrie.

b-Par les oxydants forts

L'oxydation vigoureuse d'un aldose (par l'acide nitrique dilué à chaud par exemple) conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde. On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.

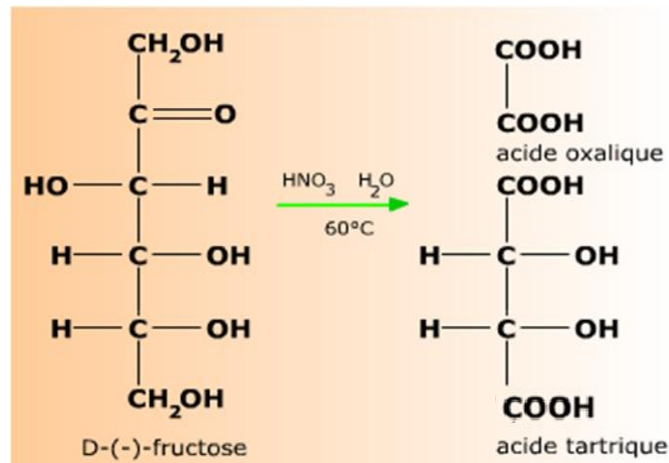
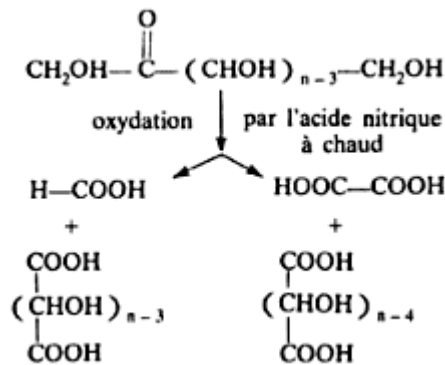
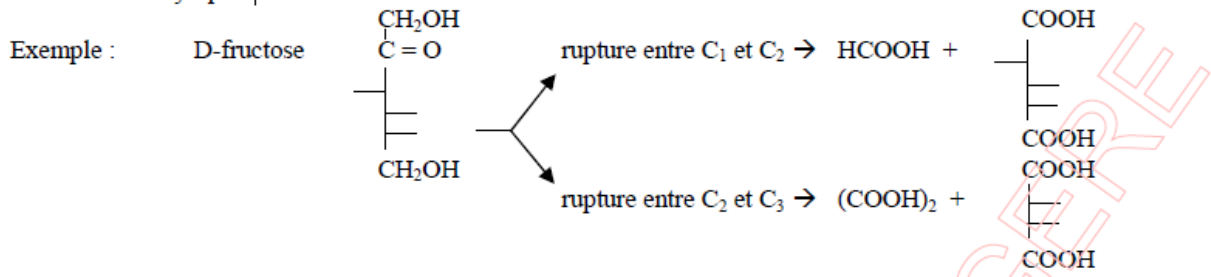


Le nom d'un acide aldarique s'obtient en remplaçant le suffixe -ose par -arate ou -arique dans le nom de l'aldose d'origine. Par exemple, le **glucose** donne l'acide **glucarique** (ou **glucarate**, également nommé **acide saccharique**), le **galactose** l'acide **galactarique** (ou **galactarate**), etc...

...et rompent le squelette carboné des cétooses.

La même réaction d'oxydation provoque la **coupure oxydante** du squelette carboné des cétooses.

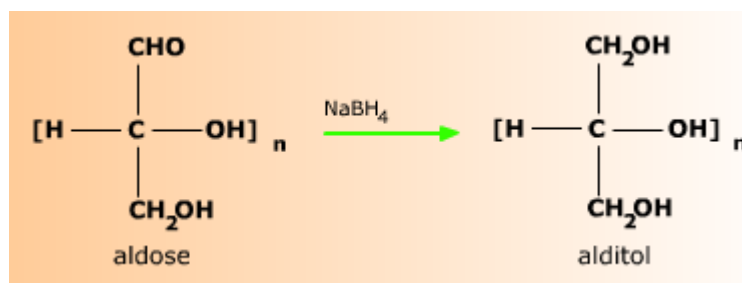
Cas des cétooses : Il y a rupture de la chaîne carbonée au niveau de la fonction cétone et formation d'un mélange d'acides carboxyliques.



1-3-2- Réduction des oses

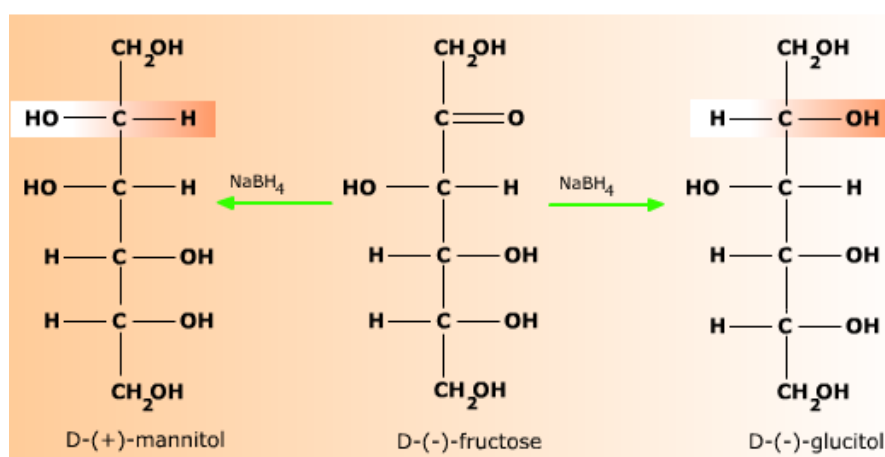
Le carbonyle des oses peut être réduit par **hydrogénation catalytique ou ionique**. Dans ce dernier cas, l'agent réducteur est un **hydrure H⁻**, base forte dont l'addition sur le carbone du carbonyle est irréversible. Les oses sont réduits en **polyalcools**, appelés génériquement **alditols**.

Les aldoses et les cétooses sont irréversiblement réduits en alditols par addition d'hydrure. Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**. Par exemple le D-glucose donne le **D-glucitol** (anciennement appelé **D-sorbitol**) et le D-mannose donne le **D-mannitol**, etc... L'agent réducteur (hydrure H⁻) réagit exclusivement avec la toute petite quantité de sucre présente sous forme ouverte (aldéhyde) en solution, ce qui déplace l'équilibre (loi d'action de masse) vers la disparition progressive de la forme hémiacétal cyclique, et l'apparition concomitante de l'alditol linéaire.



L'ion hydrure n'existe pas à l'état libre car il est très instable et réagit spontanément avec l'eau en formant du dihydrogène gazeux. Dans la cellule, le transport des hydrures est assuré par des **co-enzymes d'oxydo-réduction** : Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD^+) et sa forme phosphorylée (NADP^+).

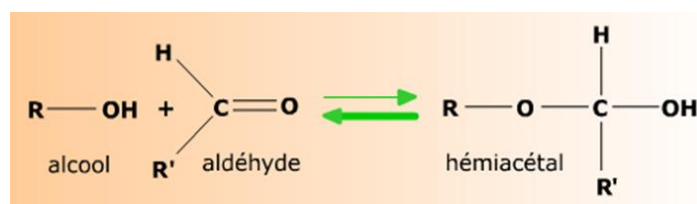
La réduction d'une cétone donne en effet un alcool secondaire porté par un carbone asymétrique. La configuration absolue de ce carbone est R si l'attaque par l'hydrure est faite par la face *re* du carbonyle, et S si l'attaque est faite par la face *si*. Les deux alditols produits sont épimères au niveau du carbone 2. Dans le tube à essais, les deux épimères sont produits en quantités équimoléculaires. Dans la cellule vivante, chaque réaction est stériquement contrôlée par une enzyme spécifique, et un seul des deux épimères est produit.



1-3-3- Additions réversibles

a. Addition d'alcool

Aldéhydes et alcools réagissent en formant des hémiacétals.



Ce type d'addition est gouverné par un **équilibre favorable à l'aldéhyde et à l'alcool**, car l'hémiacétal représente une structure instable où un même carbone sp^3 est lié à deux hétéroatomes (-OH et R-O-). Un hémiacétal est donc normalement rare et difficile à isoler. La **cyclisation des oses** est une exception à cette règle car la formation d'un hémiacétal cyclique apporte un avantage structural significatif à la molécule qui le contient. Toutefois, la facilité relative avec laquelle un

hémiacétal se rompt en aldéhyde et alcool signifie qu'un système hémiacétalique est toujours un **site de faiblesse structurale** dans une molécule, même dans un ose.

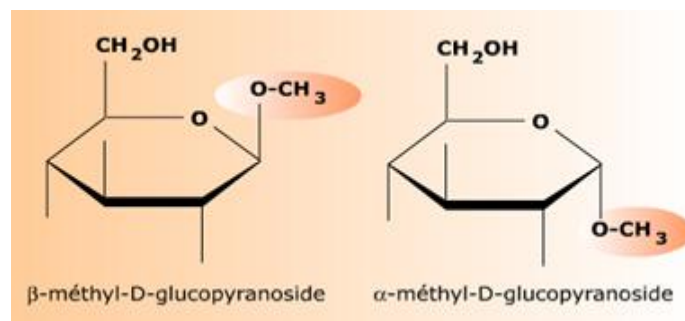
Les cétones aussi forment des hémiacétals.

Les cétones se comportent à peu près comme les aldéhydes vis à vis des alcools. Parmi les sucres toutefois, les cétohexoses montrent, à l'état libre, des systèmes hémiacétaliques internes relativement stables.

b. Formation d'acétals

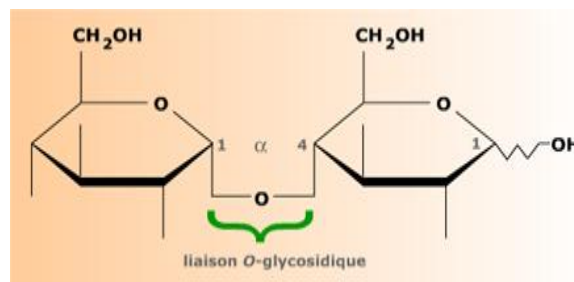
La formation d'un acétal verrouille la configuration anomérique d'un ose.

Dans le cas des oses, la formation d'un acétal produit un **oside**, ou **O-glycoside**, dont la conformation anomérique est celle de l'ose au moment de la réaction. Un O-glycoside n'a **pas de pouvoir réducteur** (il ne réduit pas les oxydes métalliques) et n'est **pas capable de mutarotation**. L'acétal étant stable, la configuration anomérique d'un O-glycoside ne change pas au cours du temps.



La partie de la molécule de O-glycoside qui n'appartient pas à l'ose d'origine est appelée **aglycone**. Les noms des O-glycosides dérivent directement des noms des oses d'origine. Ainsi, le D-glucopyranose donne des **D-glucoypyranosides**, le D-mannopyranose des **D-mannopyranosides**, le D-ribofuranose des **D-ribofuranosides**, etc... De nombreux O-glycosides entrent dans la composition des glycolipides.

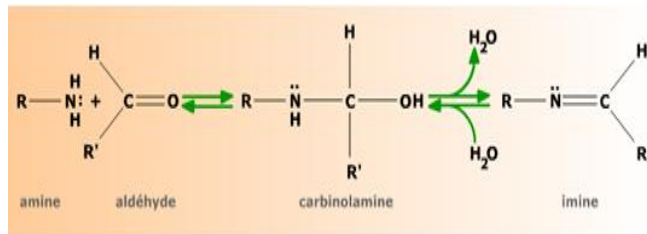
Portant de nombreuses fonctions alcool, les oses peuvent parfaitement servir d'aglycones à d'autres oses. Les molécules où deux oses sont ainsi liés par une liaison O-glycosidique sont appelées disaccharides, ou encore diholosides (du grec holos = entier) quand les deux oses sont identiques.



Structure du maltose

c. Addition d'amines

Les aldéhydes et les cétones se condensent avec les amines primaires pour donner des imines.

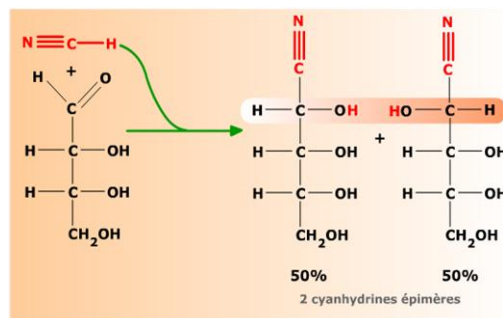


La réaction est **réversible** et peut être orientée dans un sens ou dans l'autre par les conditions expérimentales (pH, température, concentrations de réactifs).

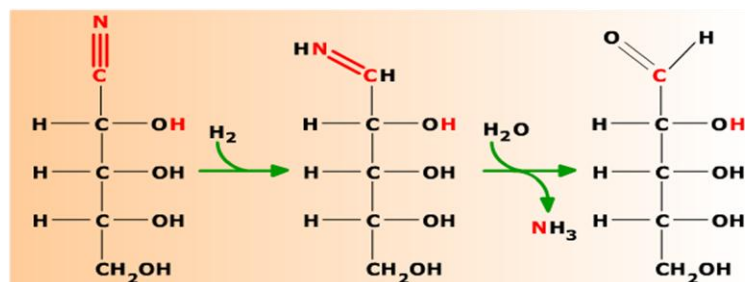
Les *N*-glycosides sont des imines cyclisées : On appelle ces formes cyclisées des **glycosylamines** *N*-substituées, ou encore ***N*-glycosides**. Comme les *O*-glycosides, les *N*-glycosides entrent dans la composition de nombreuses molécules biologiques, dont les plus connues sont les **nucléosides** et les **nucléotides**, constitutifs des acides nucléiques.

1-3-4- Synthèse de Kiliani-Fischer

L'addition de cyanure sur un aldose crée deux cyanhydrines épimères : Le principe de la **filiation des oses**, repose sur l'idée qu'il est possible de fabriquer un ose à **n** carbones par extension du squelette d'un ose à **n-1** carbones. La **synthèse de Kiliani-Fischer** permet cette opération par addition d'acide cyanhydrique (HCN), de cyanure de sodium (NaCN) ou encore de potassium (KCN) sur le carbonyle d'un aldose. Comme dans toutes les réactions d'addition vues précédemment, le carbone de l'aldéhyde initial devient un **nouveau centre de chiralité** et rend compte de l'apparition de deux produits d'addition (ici deux **cyanhydrines**) épimères en proportions équimoléculaires.



Les deux cyanhydrines épimères sont ensuite isolées et soumises séparément à une **hydrogénation catalytique**. Dans les conditions réactionnelles utilisées (milieu acide sous haute pression), l'**imine** formée par hydrogénation du **nitrile** initial s'hydrolyse spontanément en **aldéhyde** (aldose dont la chaîne carbonée est plus longue d'une unité) et **ammoniac**.



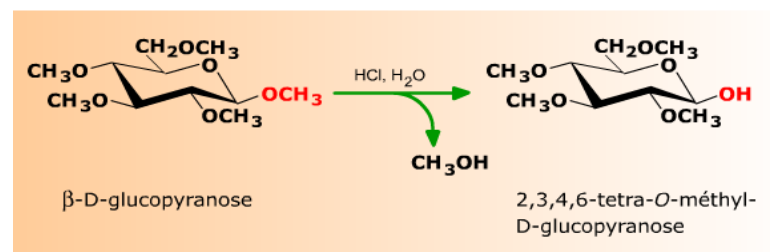
En suivant ce principe dichotomique de filiation, les deux pentoses épimères en C2: le D-ribose et le D-arabinose dérivent bien, par synthèse, du D-érythrose, tandis que le D-xylose et de D-lyxose dérivent du D-thréose. **Il est conseillé**, à ce stade, de revoir les **Tableaux récapitulatifs** des oses, et de vérifier que les molécules y sont bien placées en accord avec le principe de la synthèse de Kiliani-Fischer.

La synthèse de Kiliani-Fischer n'est pas possible avec les cétooses, car elle introduit une ramification dans la chaîne carbonée. On admet cependant que son principe reste théoriquement valable pour expliquer les relations stéréochimiques entre les cétooses.

1-3-5- Ethers et esters

Il existe quelques éthers naturels d'oses : le 2-*O*-méthyl-L-fucose et le 6-*O*-méthyl D-galactose s'isolent à partir des algues et des plantes. Au laboratoire, la méthylation des oses se fait avec l'iodure de méthyle ICH_3 et de l'oxyde d'argent, ou bien avec du sulfate de diméthyle $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ en milieu alcalin (NaOH).

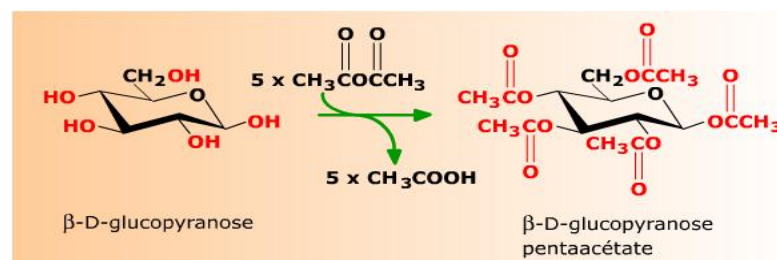
On appelle perméthylation la réaction prolongée conduisant à la méthylation de tous les hydroxyles accessibles d'un ose. Parmi ceux-ci se trouve l'hydroxyle hémiacétalique dont les propriétés diffèrent de celles des hydroxyles d'alcools. Sa méthylation conduit à la formation réversible d'un acétal. Contrairement aux éthers, les acétals sont sensibles à l'hydrolyse acide.



La perméthylation des oses est une technique très largement utilisée dans la détermination de structure des oligo- et polysaccharides. En bloquant les fonctions alcool, elle rend les oses plus hydrophobes et plus volatils, donc plus faciles à séparer par différentes méthodes chromatographiques, dont la chromatographie en phase gazeuse, et plus faciles à analyser, en spectrométrie de masse par exemple.

Les oses forment des esters avec les anhydrides et les chlorures d'acides.

En milieu pyridine, l'anhydride acétique $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ réagit avec le glucopyranose en formant du glucose-pentaacétate et de l'acide acétique CH_3COOH . La formation d'esters étant réversible par hydrolyse, elle est souvent utilisée pour protéger les groupes réactionnels des sucres dans d'autres réactions.



Des esters d'oses existent à l'état naturel. Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique. Des oses sulfatés entrent dans la composition des glycosaminoglycanes.

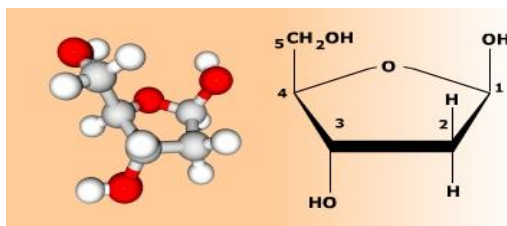
1-4- Dérivés naturels

1-4-1- Sucres désoxy

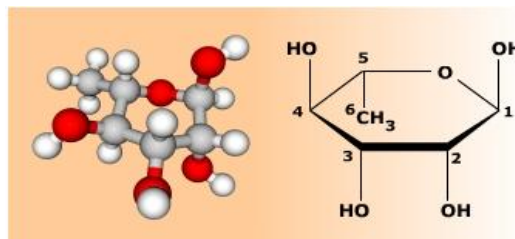
Les oses désoxy présentent toutes les propriétés des aldoses.

Les plus courants sont des **aldoses** dont l'hydroxyle d'un alcool (primaire ou secondaire) est remplacé par un hydrogène. Ce sont des oses réducteurs, capables de cyclisation et de mutarotation.

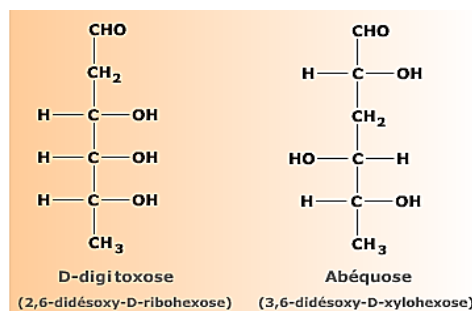
Le **désoxyribose** (2-désoxy-D-ribose) cyclisé en **furanose** est un des constituants de l'**acide désoxyribonucléique (ADN)**, alors que le D-ribose (également cyclisé en furanose) intervient dans la structure des acides ribonucléiques (ARN). On se rappelle qu'en solution, le D-ribose cyclise majoritairement sous forme pyranose. Noter également que le désoxyribose possède un carbone asymétrique de moins que le ribose.



Lefucose est le 6-désoxy-L-galactose. Il est largement distribué chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Le **rhamnose** est le 6-désoxy-L-mannose. On le trouve, entre autres, dans les **hémicelluloses** des parois végétales. Le **quinovose** est le 6-désoxy-D-glucose.



Il existe des oses didésoxy : Certains hexoses naturels portent le caractère désoxy sur deux carbones, le plus souvent aux positions 2 et 6 (2,6-didésoxy-aldohexoses), ou 3 et 6 (3,6-didésoxy-aldohexoses).

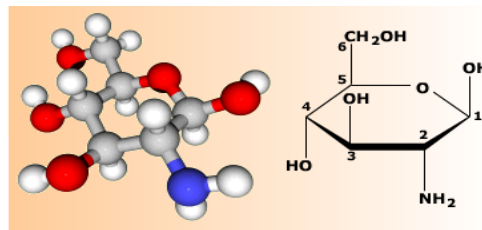


Didésoxy-aldohexoses (Fischer)

Ces didésoxy-aldohexoses peuvent bien sûr se cycliser. Ils ne sont représentés ci-dessus en formules de Fischer linéaires que pour montrer la configuration relative des alcools secondaires d'où dérivent leurs noms systématiques : ribo- et xylohexoses. La présence d'un groupe méthylène $-CH_2$ entre deux alcools secondaires ne change pas la nomenclature.

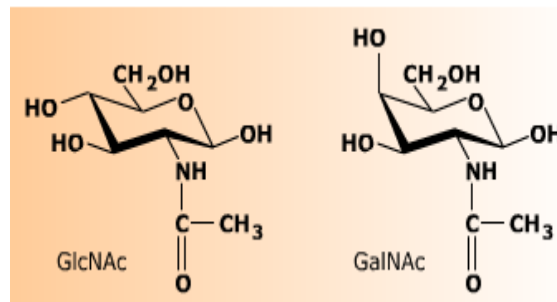
1-4-2- Oses aminés

Dans les oses aminés, également appelés **osamines**, une **fonction amine primaire** $-NH_2$ remplace l'un des hydroxyles de l'ose parent. Ces molécules présentent toutes les propriétés chimiques des oses (pouvoir réducteur, cyclisation, mutarotation...) auxquelles s'ajoutent celles de l'amine primaire (équilibre acido-basique, formation d'amides avec les acides...). Le nom commun d'un ose aminé reprend celui de l'ose parent auquel on ajoute le suffixe **-amine**. Des abréviations sont utilisées qui font suivre le nom abrégé de l'ose parent par un grand N. Les trois oses aminés les plus fréquemment rencontrés en biologie sont la **D-glucosamine** (GlcN), la **D-mannosamine** (ManN) et la **D-galactosamine** (GalN). Ces oses sont particulièrement abondants dans les **glycoconjugués**.



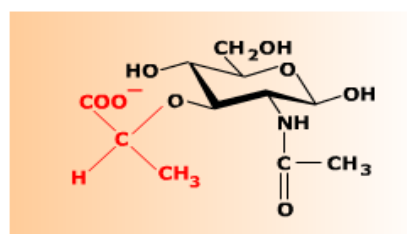
La D-glucosamine (GlcN)

Les oses aminés se retrouvent très souvent sous **forme N-acétylée**, où l'amine primaire forme une **fonction amide** par condensation avec un acide acétique. Les noms abrégés des oses aminés sont alors suivis du suffixe **-Ac** (pour acétyl-). La N-acétylglucosamine est abrégée en **GlcNAc**, la N-acétylmannosamine en **ManNAc** et la N-acétylgalactosamine en **GalNAc**.



Sucres aminés N-acétylés

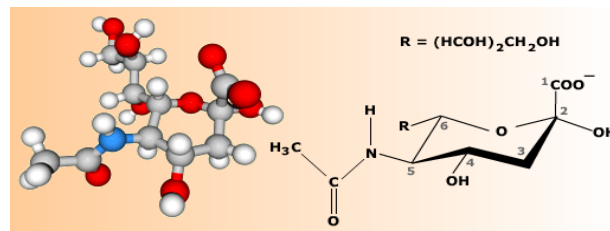
L'**acide N-acétylmuramique** (MurNAc = 3-lactyl-N-acétylglucosamine) dérive de la N-acétyl-D-glucosamine par formation d'un **éther** entre un lactate et l'hydroxyle du C_3 de l'ose aminé. Avec la N-acétyl-D-glucosamine, il entre dans la composition de la **muréine**, polysaccharide de structure constitutif des **peptidoglycanes** des parois des bactéries.



1-4-3- Acides sialiques

Les acides sialiques sont des composants caractéristiques des glycoprotéines et des glycolipides.

Les **acides sialiques** dérivent tous de l'**acide neuraminique** (Neu). Le plus courant est l'**acide N-acétylneuraminique** (Neu5Ac), lui-même formé par addition d'un pyruvate $\text{CH}_3\text{-CO-COO}^-$ sur une N-acétyl-D-mannosamine.



La diversité des acides sialiques repose principalement sur le nombre et la position des acétylations (un ou plusieurs alcools secondaires pouvant être acétylés, en plus de la fonction amine). La fonction **cétone** du pyruvate permet une cyclisation en pyranose avec l'hydroxyle en C₃ de l'ose parent.

1-4-4- Alditols

Les **alditols** ne sont pas à proprement parler des oses, car ils ne possèdent **pas de groupement carbonyle**, mais ils en dérivent métaboliquement par réduction. N'étant pas des oses, ils ne montrent **pas de pouvoir réducteur** et sont **incapables de cyclisation**.

Le **D-glucitol** (Glc-ol, aussi appelé **D-sorbitol**) est abondant dans les fruits. Il présente un faible pouvoir sucrant, mais il est efficacement métabolisé par l'organisme humain à la place du glucose, avec un rendement énergétique sensiblement équivalent. Son intérêt est de ne pas augmenter la glycémie après ingestion (il est directement oxydé en fructose intracellulaire, sans passer par la forme sanguine du glucose). Il est donc utile dans la préparation d'aliments diététiques pour diabétiques.

Le **D-mannitol** (Manol, épimère en C2 du D-glucitol) est également abondant dans le règne végétal. Il est utilisé comme le D-sorbitol dans la préparation d'aliments diététiques. Le fort **pouvoir de fixation de l'eau** par les alditols justifie leur emploi dans l'industrie alimentaire pour ralentir le dessèchement des denrées.

Le **D-xylitol** (Xylol) naturel est extrait du bois. Il possède à peu près le même pouvoir sucrant que le saccharose (sucre de canne ou sucre de betterave). N'étant pas fermenté par les bactéries, il ne conduit pas à la formation d'acides organiques à l'origine des caries dentaires (il est dit **non-cariogène**). A ce titre, il est utilisé comme édulcorant en confiserie à la place des sucres habituels. Il n'est pratiquement pas assimilé par l'homme.

D'autres alditols importants interviennent dans la structure de molécules biologiques.

Le **glycérol** (trialcool dérivé du glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone) entre dans la composition de nombreux lipides.

Le **D-ribitol** (dérivé du D-ribose et du D-ribulose), intervient dans la structure de la **riboflavine** (vitamine B2) et de ses co-enzymes.

1-4-5- Acides uroniques

Dans les acides uroniques, une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ remplace l'alcool primaire $-\text{CH}_2\text{OH}$ d'un aldohexose. Ces molécules présentent toutes les propriétés caractéristiques des aldoses (pouvoir réducteur, cyclisation, mutarotation), auxquelles s'ajoutent celles de l'acide (équilibre acido-basique, formation d'esters avec les alcools etc...). Les acides uroniques sont naturellement dissociés en **uronates** ($-\text{COO}^- + \text{H}^+$) au pH intracellulaire.

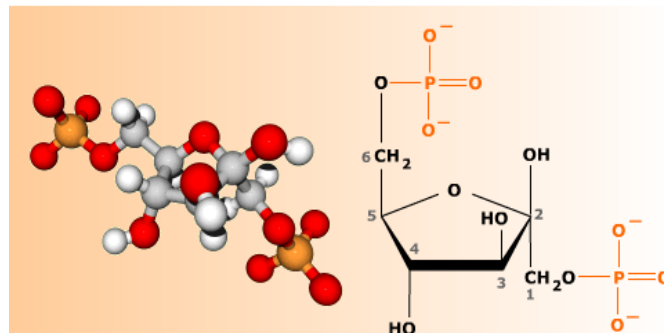
Le nom commun d'un acide uronique reprend le nom de l'ose parent, dans lequel le suffixe $-\text{ose}$ est remplacé par $-\text{uronique}$ (ou $-\text{uronate}$ à l'état dissocié). Des abréviations sont utilisées, qui font suivre le nom abrégé de l'ose d'un grand U. Les acides uroniques les plus fréquemment rencontrés en biologie sont, en plus de l'acide D-glucuronique (GlcU), les acides D-mannuronique (ManU), D-guluronique (GulU), D-galacturonique (GalU), et L-iduronique (IdoU). Noter en passant que ce sont tous des **épimères** de GlcU, en C2 (ManU), en C3 (GulU), en C4 (GalU) et en C5 (IdoU de série L). Ces acides sont particulièrement abondants dans les hétéropolysaccharides végétaux (pectines et hémicelluloses) et les glycoconjugués des animaux.

Chez les animaux, l'élimination de produits toxiques utilise l'acide D-glucuronique.

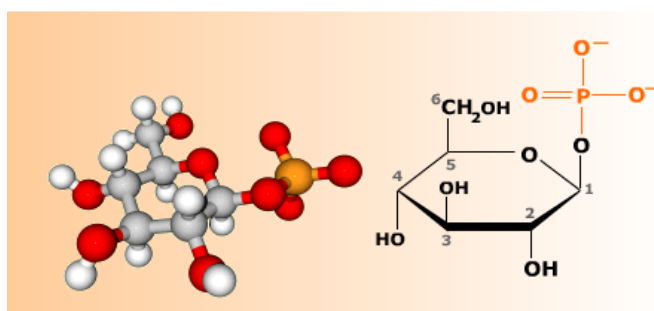
1-4-6- Oses phosphorylés

La plupart des oses libres servant d'intermédiaires dans les réactions du métabolisme le font sous la forme d'**esters phosphate** de leurs alcools primaires.

Le fructose 1,6-bisphosphate est estérifié sur ses deux alcools primaires.



Dans certaines voies métaboliques on trouve également des glycosides dans lesquels l'aglycone est un phosphate ou un dérivé d'orthophosphate : **aldoses-1-phosphate** ou **aldosylphosphates** (D-glucose-1-phosphate, D-galactose-1-phosphate). Ils sont plus résistants que les esters en milieu alcalin, mais plus sensibles aux acides.



II- Oligosaccharides

2A - Présentation

2A - 1 - Liaisons O-glycosidiques

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

La **liaison O-glycosidique** (ou, plus simplement, **liaison glycosidique**), est un **acétal** formé entre deux oses, dont l'un **au moins** implique obligatoirement son groupement hémiacétal. Les oligosaccharides sont constitués de 2 à quelques 20 ou 30 unités osidiques, liées entre elles par des liaisons O-glycosidiques, selon de multiples combinaisons. Un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses, etc... Une fois liées entre elles, les unités monosaccharidiques prennent les noms de **reste**, ou **résidu** (ce qui reste après élimination d'une molécule d'eau par le processus de condensation).

Tout résidu dont le carbone anomérique est pris dans une liaison glycosidique est un **oside**, et voit son nom systématique complété des suffixes **-osyl** ou **-osido** (à l'intérieur d'une structure) ou **-oside** (en bout de structure). Tout résidu dont le carbone anomérique reste libre garde son nom systématique avec la terminaison **-ose**.

2A - 2 - Conventions d'écriture

La diversité des enchaînements nécessite des règles précises d'écriture des structures d'oligosaccharides et, à plus forte raison, de polysaccharides.

Toute molécule d'oligosaccharide peut être décrite de manière complète ou abrégée. Dans **l'écriture complète**, chaque résidu est décrit (dans l'ordre) par :

Dans l'écriture abrégée, la configuration relative utilise les abréviations classiques (Glc pour le glucose, Gal pour le galactose, Fru pour le fructose, etc...), et la structure cyclisée se résume à un petit *f* pour un furanose et un petit *p* pour un pyranose. Les différents résidus sont séparés par la localisation de la liaison les unissant (entre parenthèses). Une flèche indique la direction de la liaison de l'extrémité non réductrice vers l'extrémité réductrice.

L'écriture des structures d'oligosaccharides réducteurs suit l'orientation des molécules : L'orientation des oligosaccharides réducteurs repose sur la définition des extrémités non réductrices et réductrices de ces molécules. Par convention, l'extrémité non réductrice s'écrit toujours à gauche et l'extrémité réductrice à droite. Pour le lactose, le nom systématique complet est: β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose. Le nom abrégé est: β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp.

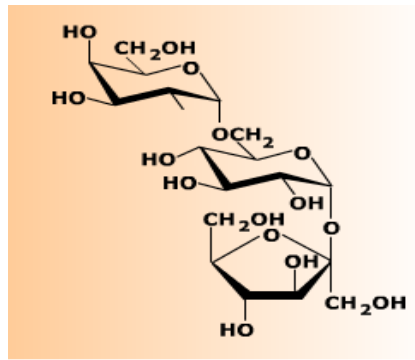
Sans possibilité d'orientation, l'écriture des structures d'oligosaccharides non réducteurs suit des règles complexes...

Les différents résidus composant un oligosaccharide non réducteur se voient attribuer un ordre, dans le but d'identifier le **parent** de la structure. Ces priorités reposent sur des critères comme la configuration anomérique, le nombre de carbones, l'ordre alphabétique, etc... Ces règles sont particulièrement strictes dans le cas des disaccharides. Par exemple, le saccharose a pour parent le D-fructofuranoside, qui précède le D-glucopyranoside dans l'ordre alphabétique. Pour le saccharose, le nom systématique complet est :

β -D-Fructofuranosyl α -D-glucopyranoside. Le nom abrégé est : β -D-Fruf-(2 \leftrightarrow 1) α -D-Glcp

Noter dans l'écriture complète l'absence de localisation des liaisons, les terminologies -osyl/-oside rendant évidente l'union des carbones anomériques des résidus concernés. Noter également l'absence de tiret entre le nom du parent et le reste de la structure. Dans l'écriture abrégée par contre, la

localisation et la directionnalité de la liaison (double flèche) sont obligatoires, dans la mesure où les noms des molécules ne précisent plus s'il s'agit d'oses ou d'osides.



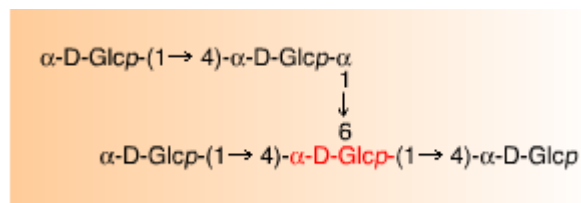
Exemple du raffinose : Au-delà de deux résidus, il devient possible d'utiliser la même écriture séquentielle, de gauche à droite, que pour les oligosaccharides réducteurs.

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

Ou encore (forme abrégée) : α -D-Galp-(1 \rightarrow 6)- α -D-Glcp-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-Fruf

Les structures d'oligosaccharides ramifiés s'écrivent sur une ou plusieurs lignes.

Le problème se pose fréquemment qu'un même résidu d'une chaîne oligo- ou polysaccharidique soit lié à plusieurs autres résidus, créant une ramification. L'écriture la plus simple et la plus parlante consiste à mettre les différentes chaînes sur des lignes différentes, la chaîne la plus longue étant toujours considérée comme la chaîne principale.



2A - 4 - Analyse structurale des oligosaccharides

Avant l'avènement des **techniques physiques** d'analyse structurale (spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire), la structure d'un oligosaccharide pouvait être déterminée par une combinaison de **méthodes biochimiques**.

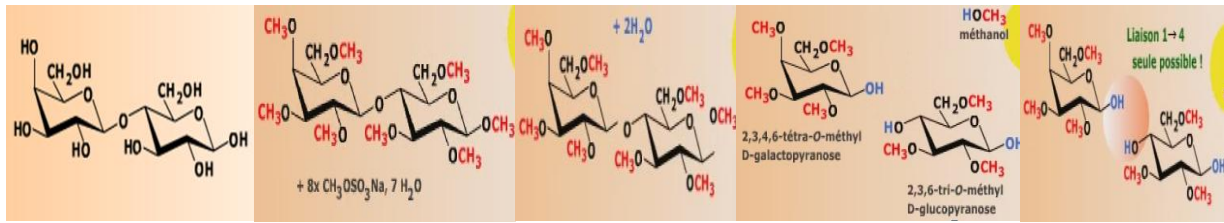
1. Détermination de la **composition molaire et centésimale** en oses constitutifs,
2. Détermination de l'**enchaînement des monomères** (1 \rightarrow 4, 1 \rightarrow 6, etc...),
3. Détermination de l'**anomérie des liaisons** (α , β).

Une hydrolyse acide libère les oses constitutifs, et permet de déterminer la composition d'un oligosaccharide. (La liaison O-glycosidique (acétal) est sensible à l'hydrolyse acide).

La perméthylation permet de déterminer l'enchaînement des monomères.

La perméthylation est une procédure fiable d'identification des hydroxyles impliqués dans les liaisons glycosidiques. Etant pris dans les liaisons, ceux-ci sont en effet protégés de la réaction, et l'hydrolyse acide réalisée dans un second temps libère un mélange d'oses partiellement méthylés. La

séparation, l'identification et le dosage de ces dérivés permettent de retrouver l'enchaînement des monomères.



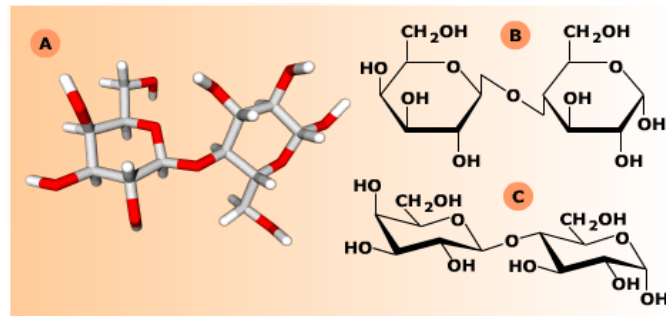
L'emploi de glycosidases permet de déterminer l'anoméris des liaisons.

Il existe une grande variété d'enzymes capables de reconnaître un oside dans une configuration anomérique donnée, α ou β , et de catalyser spécifiquement l'hydrolyse de la liaison glycosidique correspondante. Ces enzymes sont des **glycosyl hydrolases**, ou plus simplement, des **glycosidases**. Certaines de ces enzymes n'agissent que sur les extrémités non réductrices des glucides. On les appelle **exoglycosidases**, par opposition aux **endoglycosidases** qui, elles, sont capables d'hydrolyser des liaisons situées à l'intérieur des molécules.

2B - Exemples

2B - 1 - Lactose

Le lactose est l'exemple type de disaccharide réducteur : Le nom systématique du lactose est le O - β -D-galactopyranosyl [1 \rightarrow 4]-D-glucopyranose. Possédant un carbone anomérique libre, il est soumis à mutarotation. A 25°C, les pouvoirs rotatoires spécifiques sont $[\alpha]_D^{25} = +90^\circ$ pour la forme α et $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ pour la forme β . L'équilibre anomérique donne $[\alpha]_D^{25} = +55^\circ$.



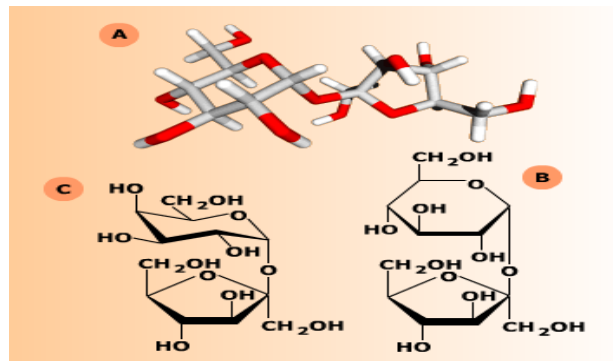
Trois représentations de l' α -lactose
Modèle moléculaire en trois dimensions (A), formule plane de Haworth (B) et représentation conformationnelle de Reeves (C).

Ce disaccharide n'est trouvé que dans le lait des mammifères. Il représente 4-5% de la matière sèche dans le lait de vache, et 5-8% dans le lait de femme. C'est une source majeure de carbone dans l'alimentation du nouveau-né. L'hydrolyse enzymatique du lactose est réalisée par une β -**galactosidase** (encore appelée **lactase**). Cette enzyme est surtout présente chez les bactéries et certaines levures (*Kluyveromyceslactis* est utilisée dans l'industrie laitière). Elle est peu répandue dans le règne animal. *De nombreux oligosaccharides du lait humain ont une structure qui dérive du lactose.*

2B - 2 - Saccharose & tréhalose

Le saccharose est l'exemple type de disaccharide non réducteur : Le saccharose, encore appelé sucre ordinaire ou sucre de table, est un hétérodisaccharide que l'on extrait industriellement de la

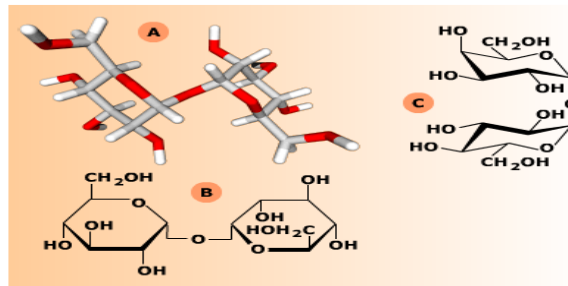
betterave (*Beta vulgaris*) et de la canne à sucre (*Saccharum officinarum*). Le sirop d'érable (*Acer saccharum*) contient également de fortes proportions de saccharose, mélangé à du glucose et à du fructose. Le nom systématique du saccharose est le *O*-β-D-Fructofuranosyl [2 ↔ 1]-α-D-glucopyranoside. Ne possédant aucun carbone anomérique libre, il n'est ni réducteur ni soumis à mutarotation. Son pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$.



Trois représentations du saccharose
Modèle moléculaire en trois dimensions (A), formule plane de Haworth (B) et représentation conformationnelle de Reeves (C).

L'hydrolyse enzymatique est réalisée par deux glycosyl hydrolases: une α-glucosidase et une β-fructosidase, dont le mélange en proportions variables constitue l'**invertine**, ou **invertase**. De nombreux oligosaccharides dérivés du saccharose existent chez les végétaux.

Le tréhalose est un autre disaccharide non réducteur : Le nom systématique du tréhalose est le *O*-α-D-Glucopyranosyl [1 ↔ 1']-α-D-glucopyranoside. Comme le saccharose, il ne possède aucun carbone anomérique libre et il n'est pas soumis à mutarotation.



Trois représentations du tréhalose
Modèle moléculaire en trois dimensions (A), formule plane de Haworth (B) et représentation conformationnelle de Reeves (C).

Le tréhalose est le principal glucide circulant dans l'hémolymphe des insectes. C'est aussi un composant de certains champignons et algues. Sa digestion enzymatique est assurée par une **tréhalase** très spécifique, présente dans l'intestin des mammifères, chez les insectes et quelques microorganismes.

2B - 3 - Oligosaccharines

Des oligosaccharides végétaux constituent des signaux de défense des plantes contre les attaques de pathogènes : Lors d'une infection par un champignon pathogène, la plante synthétise les enzymes β-glucanases et chitinases, qui catalysent l'hydrolyse partielle de la paroi du pathogène. Cette hydrolyse libère des oligosaccharides qui induisent à leur tour une réponse de défense de la plante, et en particulier la production de **phytoalexines** qui sont des substances antimicrobiennes. Les oligosaccharides actifs sont appelés **oligosaccharines**. Les oligosaccharines sont les **éliciteurs** de la réponse défensive des plantes. La première oligosaccharine connue a été isolée d'un champignon

pathogène du soja, *Phytophthora sojae*. C'est un **heptasaccharide** formé de résidus glucosyles liés en $\beta(1 \rightarrow 3)$ et $\beta(1 \rightarrow 6)$. Des oligosaccharines influencent également la croissance des végétaux.

2B - 4 - Glycoconjugués

Des oligosaccharides se lient à des protéines ou à des lipides pour former des glycoconjugués : Le terme **glycoconjugué** définit des produits d'association covalente de glucides, qui prennent alors le nom de **glycanes** ou **glycannes** (les deux orthographes sont permises), soit avec une protéine, soit avec un lipide. On parle alors de **glycoprotéine**, ou de **glycolipide**. Dans la majorité des cas, les glycanes sont des oligosaccharides liés aux protéines ou aux lipides par leur **extrémité réductrice**.

Les **protéoglycanes** se distinguent des autres glycoconjugués par le fait que leurs glycanes ne sont pas des oligosaccharides, mais des **polysaccharides** pouvant atteindre une centaine de résidus. Pour cette raison, ils sont détaillés plus loin, avec les polysaccharides qu'ils contiennent. Cette page est plus particulièrement consacrée aux glycanes oligosaccharidiques, impliqués dans la reconnaissance de cellules, de microorganismes et de molécules. Les glycanes sont liées à la protéine ou au lipide par une **liaison O- ou N- glycosidique**.

Les glycoconjugués sont essentiels aux processus de reconnaissance et de signalisation.

3 - Polysaccharides :

3A - 1 - Classification des polysaccharides :

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur composition en monomères. Il est habituel de distinguer les **homopolysaccharides** et les **hétéropolysaccharides**, selon qu'ils présentent, dans leurs structures, un ou plusieurs types d'unités monosaccharidiques.

On classe les homopolysaccharides d'après la nature de l'unité osidique qui les compose. Les **glucanes** sont des polymères de D-glucose (on les appelle aussi parfois **dextranes**, de l'ancien nom du glucose, le dextrose). Les **galactanes** sont des polymères de D-galactose et les **xylanes** des polymères de D-xylose. Certains noms sont moins évocateurs : les **chitosanes** sont des polymères de D-glucosamine. Les homopolysaccharides peuvent être **linéaires** (amylose, cellulose, chitine) ou **ramifiés** (amylopectine, glycogène).

On classe les hétéropolysaccharides d'après la nature des principales unités osidiques qui les composent. Les **araboxylyanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose. Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc... Les hétéropolysaccharides ne sont généralement formés que de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif. Les ramifications sont assez communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.

Nom	Structure	Monomère	Liaison	Type
Amylose	Linéaire	D-Glcp	$\alpha 1 \rightarrow 4$	Glucane
Cellulose	Linéaire	D-Glcp	$\beta 1 \rightarrow 4$	Glucane
Chitine	Linéaire	D-GlcN(Ac) _p	$\beta 1 \rightarrow 4$	Chitosane
Amylopectine	Ramifiée	D-Glcp	$\alpha 1 \rightarrow 4$	Glucane
Glycogène	Ramifiée	D-Glcp	$\alpha 1 \rightarrow 4$	Glucane

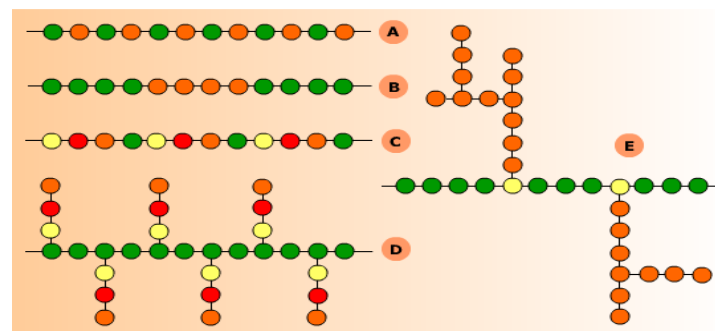
3A - 2 - Structures de polysaccharides

Comme pour toutes les macromolécules organiques, on définit pour les polysaccharides des niveaux de structure primaire, secondaire, tertiaire, etc...

La **structure primaire** d'un polysaccharide correspond à l'ordre séquentiel des résidus dans les chaînes (nature des oses, conformations anomériques, ramifications, etc...). C'est en quelque sorte la **séquence** du polysaccharide. Les conventions d'écriture des enchaînements polysaccharidiques sont les mêmes que pour les oligosaccharides. La longueur des chaînes polysaccharidiques n'est pas plus déterminée par un modèle que leur séquence, et varie donc très fortement d'une molécule à l'autre. On dit d'une telle population de molécules qu'elle est **polydispense**. L'allongement des chaînes s'effectue simplement par transfert de résidus glycosyle, à l'extrémité non réductrice de molécules pré-existantes.

La **structure secondaire** définit la forme qu'adopte la chaîne polysaccharidique dans l'espace. La **structure tertiaire** décrit la manière dont différentes chaînes s'assemblent pour former des édifices plus complexes.

En solution dans l'eau, les polysaccharides cristallisent toutefois en adoptant un nombre limité de structures, généralement des **hélices** simples, doubles co-axiales parallèles ou anti-parallèles, voire des hélices triples. On retrouve ces structures dans l'architecture des **parois cellulaires** (paroi végétale, paroi bactérienne, cuticule des arthropodes), ou dans les **corps d'inclusion** (grains d'amidon, particules de glycogène) servant de réserves métaboliques aux cellules.



Schémas structuraux des hétéropolysaccharides
(Chaque couleur représente un résidu glycosyle différent).

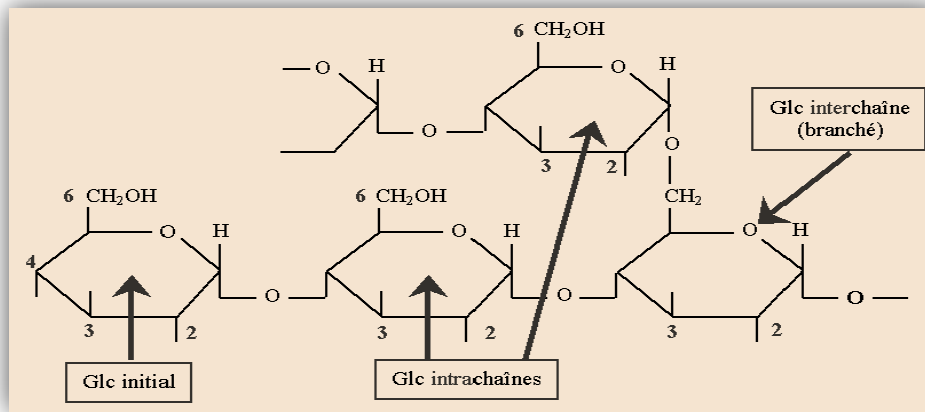
- A - Structure alternée
- B - Structure en blocs
- C - Structure linéaire complexe
- D - Structure branchée (ramifiée) complexe
- E - Structure interrompue branchée

On peut aussi, très pratiquement, classer les polysaccharides d'après leurs fonctions biologiques.

3B - Polysaccharides de réserve

3B - 1 - Amidon

C'est le polysaccharide végétal le plus abondant (réserve glucidique), qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal. Il est synthétisé dans les grains d'amyloplastes des cellules végétales. Son poids moléculaire est variable selon l'espèce végétale et peut atteindre plusieurs millions. Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en $\alpha(1 \rightarrow 4)$ et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en $\alpha(1 \rightarrow 6)$.

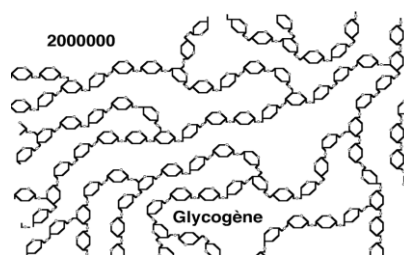


L'amidon est un mélange de deux α -D-glucanes : *l'amylose* et *l'amylopectine* : Les proportions relatives d'amylose et d'amylopectine influencent les propriétés physiques de l'amidon, celles-ci varient avec l'espèce végétale. Amylose et amylopectine sont hydrolysés par des amylases . Les amylases sont très utilisées dans l'industrie.

enzyme	type d'activité	liaisons glucosidiques	produits d'hydrolyse
α-amylase	endo-glucosidase	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	oligoholosides de 6 à 7 résidus en moyenne et un disaccharide, le maltose.
β-amylase	exo-glucosidase	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	maltose
enzyme débranchante	---	$\alpha(1 \rightarrow 6)$	maltose et D-glucose

3B - 2 - Glycogène

Le glycogène est comme l'amidon, formé par la réunion de milliers de molécules d' α -D-glucose unies par des liaisons osidiques. Comme l'amidon le glycogène est unemolécule branchée, mais les liaisons (1 \rightarrow 6) y sont beaucoup plus fréquentes, une tous les 3 ou 4résidus glucose.Le glycogène est une substance de réserve qu'on trouve dans les tissus animaux : foie et musclesdes mammifères,mais aussi chez les insectes ou chez les mollusques (huîtres).

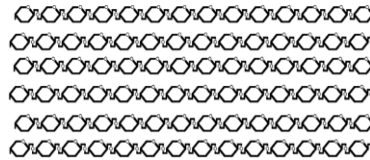


3C - Polysaccharides de structure

3C - 1 – Cellulose

La cellulose est un polymère linéaire du glucose : La cellulose est un polycondensé du β -D-glucose, lié par des liaisons osidiques (1 \rightarrow 4), sans aucune ramification. Il forme chez les végétaux une structure fibreuse extracellulaire qui sert de squelette aux plantes : le bois. La digestion de la cellulose nécessite l'hydrolyse de la liaison osidique : chez l'Homme, cette hydrolyse (enzymatique) n'est possible que si le carbone de la fonction réductrice est orienté en α . De sorte que la cellulose dont le carbone 1 est orienté en β ne peut pas être digérée dans notre tube digestif. Les fibres végétales constituent donc un aliment de lest, qui est éliminé après la digestion dans les matières fécales.

2000000



Cellulose

3C - 2 - Chitine

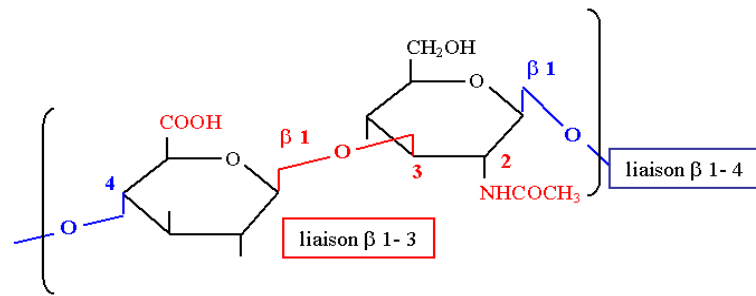
Après la cellulose, la chitine est le second biopolymère le plus abondant sur terre : La **chitine** est un polymère linéaire constitué de **N-acétyl-D-glucosamine**; Les résidus sont liés par la liaison glycosidique β (1 \rightarrow 4). C'est un homoglucone structural de l'**exosquelette** cuticule) des insectes et des crustacés, et des **parois cellulaires** de la plupart des champignons et de nombreuses algues. Les résidus de chaînes voisines de chitine contractent des **liaisons hydrogène** entre eux, formant des fibres linéaires de très grande résistance. La chitine est aussi souvent associée à des composés non polysaccharidiques comme des **protéines** et des **lipides**, et incrustée de **minéraux**. La **chitinase** est une hydrolase commune de défense des plantes contre les attaques par des champignons pathogènes. Le **chitosane** dérivé d'acétylation de la chitine est utilisé dans de nombreuses applications médicales.

3C - 3 – Glycosaminoglycanes

Les glycosaminoglycanes sont des hétéropolysaccharides formés par la répétition d'unités disaccharidiques, souvent sulfatées : Ce sont des polyosides hétérogènes qui résultent de la polycondensation d'osamines et d'acides glucuroniques.

1-L'acide hyaluronique

Il représente une barrière pour les substances étrangères. Il est présent dans l'humeur vitrée et dans les articulations où il a un rôle de lubrifiant. C'est le plus simple des glycosaminoglycanes. Il est constitué de motifs disaccharidiques répétés n fois : [Acide β D glucuronique + N-acétyl D glucosamine]_n. Il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation, la hyaluronidase qui agit entre les chaînons, sur les liaisons β (1 \rightarrow 4). Cette enzyme se retrouve dans les bactéries, le venin de serpent, le sperme où elle facilite la pénétration du spermatozoïde dans l'ovule lors de la fécondation en hydrolysant l'enveloppe de l'ovule.



2. Les chondroïtines sulfates

On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage. Elles sont constituées de la polycondensation de motifs disaccharidiques : [Acide β D glucuronique + N-acétyl galactosamine] $_n$. Les liaisons sont également β (1 \rightarrow 3) dans les motifs et β (1 \rightarrow 4) entre les motifs. Elles sont très riches en charges négatives en raison des groupements sulfates et uronates. Elles fixent donc fortement les cations. Les sulfates sont fixés en C4 ou C6 de la galactosamine.

3. L'héparine

C'est un anticoagulant physiologique qui est présent dans de nombreux tissus (foie, poumon, reins, cœur). Elle est constituée de la polycondensation de : [Acide α D glucuronique + D Glucosamine N-Sulfate] $_n$. Les liaisons sont α (1 \rightarrow 4) dans le motif et entre les motifs. Les sulfates sont indispensables à l'activité biologique, ils sont fixés sur l'azote et l'alcool primaire en 6 de la glucosamine mais certaines héparines peuvent en contenir beaucoup plus.

3C - 4 - Peptidoglycanes

Les peptidoglycanes entrent dans la composition des parois des eubactéries. Les **protéoglycanes** sont des protéines liées par liaisons covalentes à plusieurs (40 à 100) chaînes de glycosaminoglycanes. Les glycosaminoglycanes constitutifs des protéoglycanes sont classés selon la structure du motif répétitif, et portent souvent des noms rappelant leur origine tissulaire.

Les glycoprotéines sont des hétéroprotéines qui résultent de l'union d'une fraction glucidique (de type oligoside) et protéique par des liaisons covalentes. Elles sont très répandues dans la nature et ont des fonctions biologiques très variées. Elles renferment plus de 5 % de glucides.

On trouve 4 groupes de glucides :
 • Oses : D mannose D galactose • 6-désoxyhexoses : L fucose (6 désoxy L galactose)
 • Glucosamine et galactosamine souvent acétylées
 • Acide N-acétylneuraminique (NANA) souvent terminal qui donne leur caractère acide aux glycoprotéines
 • Enchaînement glucidique souvent ramifié, caractéristique (glycosyl-transférases spécifiques). La liaison se fait entre le groupement réducteur terminal de la fraction glucidique et un acide aminé de la protéine au niveau:

- d'une fonction alcool d'un acide aminé alcool (sérine, thréonine) = liaison O-Glycosidique
- d'une fonction amide de la glutamine ou de l'asparagine : liaison N-glycosidique
- la liaison se fait sur un motif spécifique, dans un environnement approprié de la protéine.

Rôle biologique des fractions glucidiques

- Elles permettent la reconnaissance spécifique par d'autres protéines comme les lectines.

- Elles interviennent dans l'interaction cellule-cellule : contact, transfert d'information,...
- Elles influencent le repliement des protéines.
- Elles protègent les protéines contre les protéases.
- La spécificité des groupes sanguins dépend de la fraction glucidique des glycoprotéines des globules rouges.

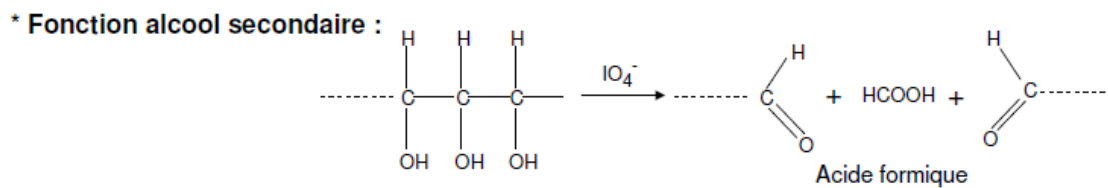
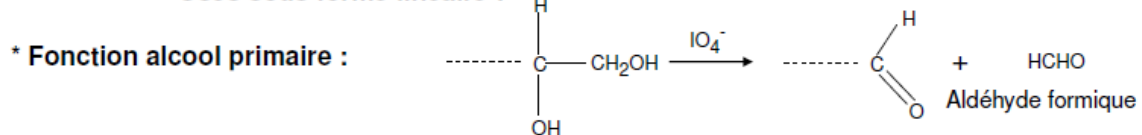
Les principales glycoprotéines

- Les hormones hypophysaires : LH et FSH.
- Les glycoprotéines du plasma : Orosomucoïdes, haptoglobine.
- Les glycoprotéines du blanc d'oeuf : ovalbumine.
- Les glycoprotéines végétales ou lectines, sont des réactifs utilisés pour leurs propriétés d'agglutination des globules rouges, leurs propriétés mitogènes, etc.

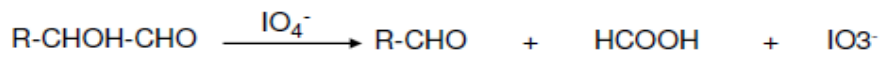
Propriétés dues à la fonction alcool :

Oxydation par l'acide périodique :

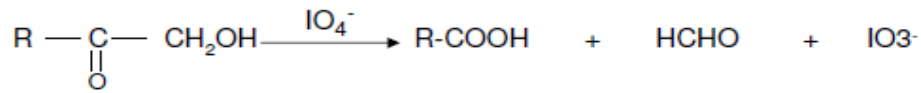
– Oses sous forme linéaire :



*** Fonction aldéhyde :**



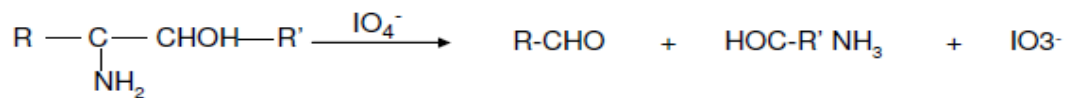
*** Fonction cétone :**



*** Fonction acide :**

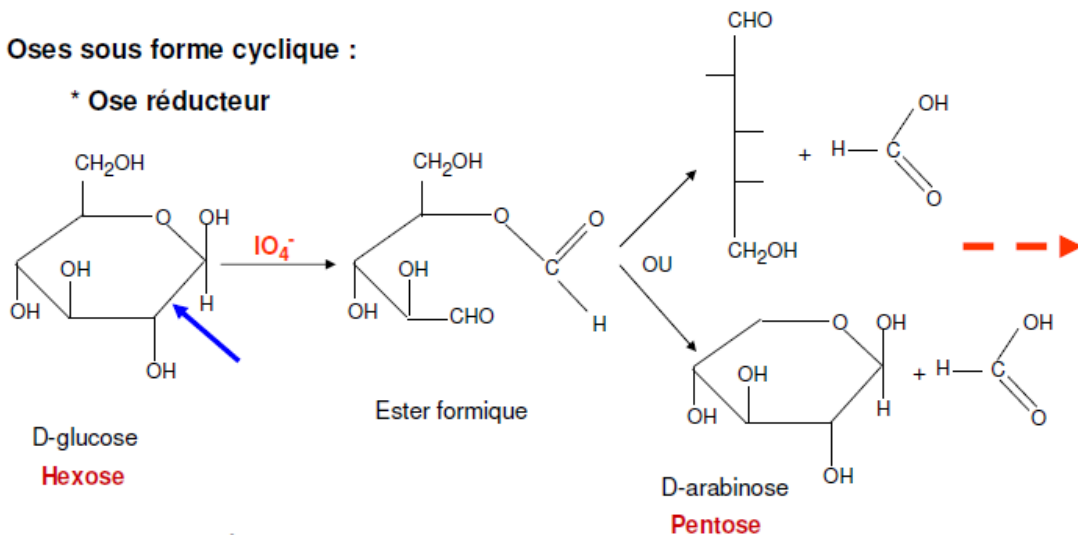


*** Fonction amine :**



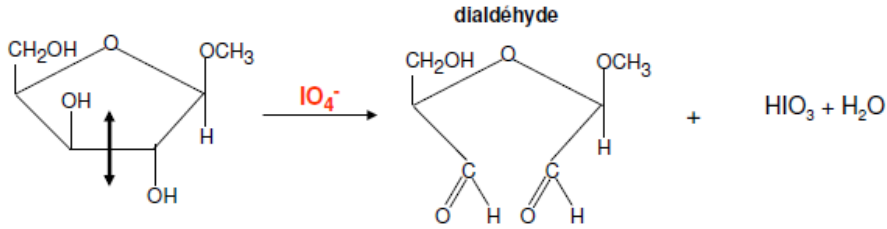
- Oses sous forme cyclique :

*** Ose réducteur**

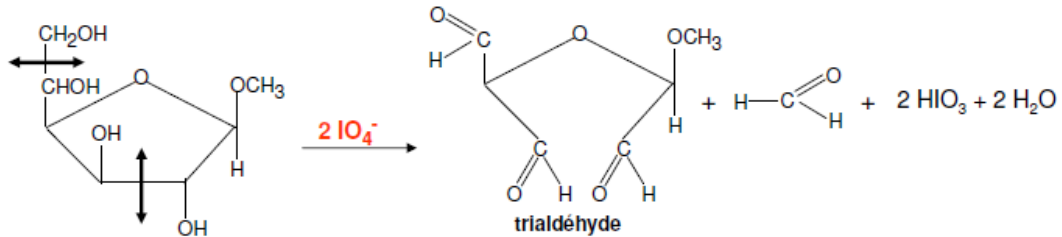


+ Cycle furanose

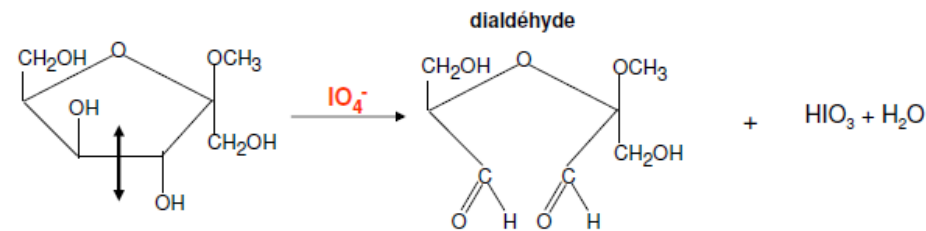
+ Aldopentose



+ Aldohexose

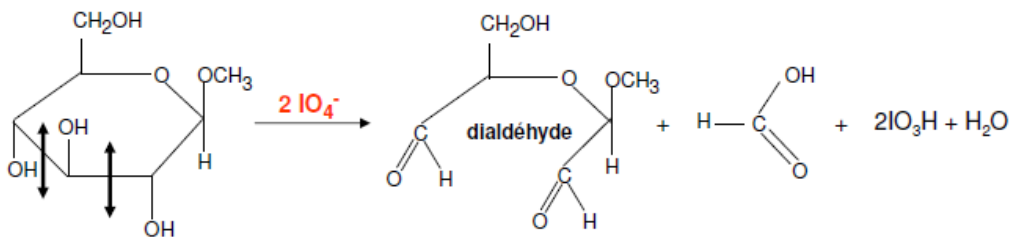


+ Cétohexose



* Ose non réducteur

+ Cycle pyranose

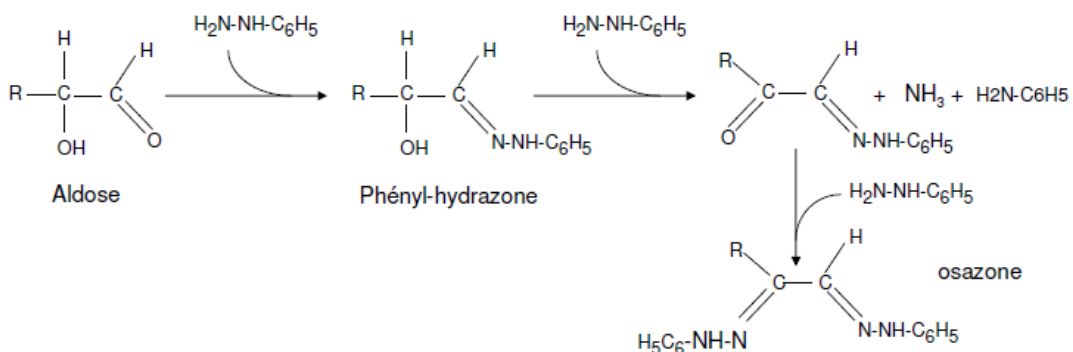


Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins :

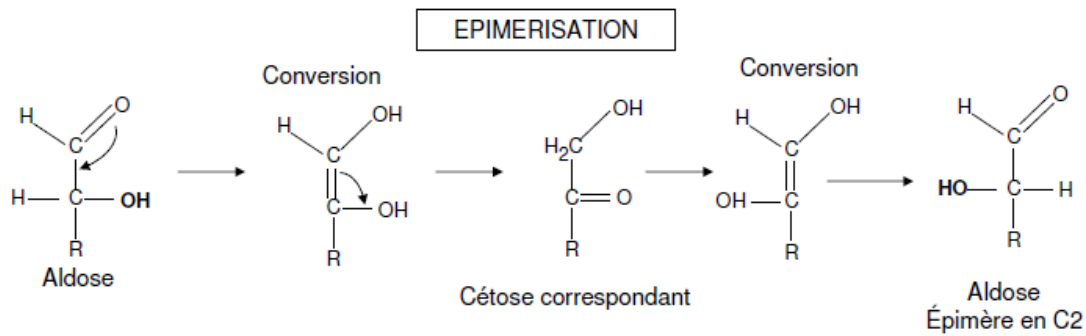
1- Action de la phényl hydrazine : Formation d'osazones

* A froid : Obtention de phényl hydrazone

* A chaud : Obtention d'osazone



2 – Isomérisation alcaline

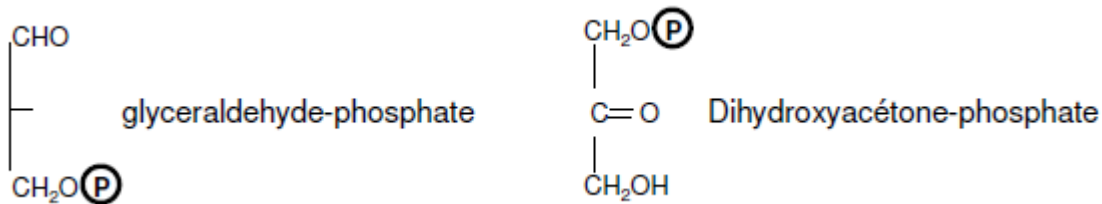


Oses d'intérêt biologique

Les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

a- Trioses

Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés dérivés du catabolisme du fructose 1-6 diphosphate



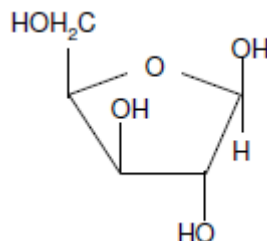
b- Tétroses

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

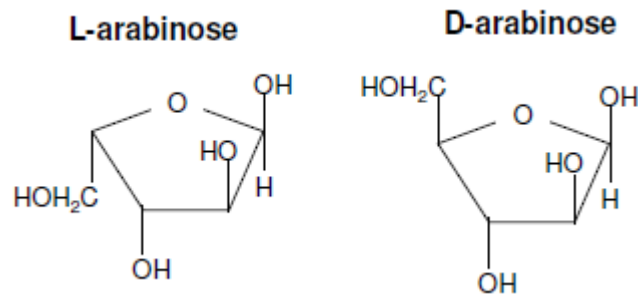


c- Pentoses

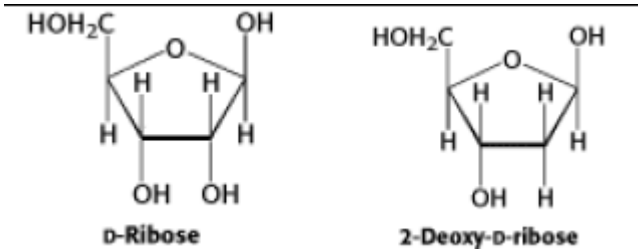
- le **D-xylose**, sucre de bois et Il intervient aussi dans les polysides de matrices extracellulaires animales.



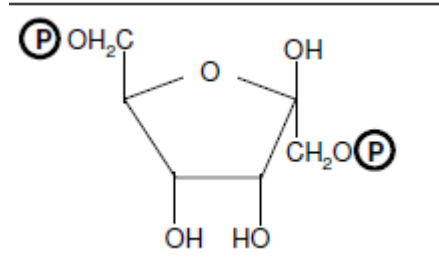
- - le **L-arabinose**, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.
- -Le **D-arabinose** lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.



le **D-ribose** et son dérivé le **D-2-déoxyribose** entrent dans la composition des acides nucléiques (ARN et ADN)



- le **D-ribulose** cétopentose trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est fondamental dans les réactions de photosynthèse.



d- Hexoses

Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le **glucose**, deux de ses épimères le **galactose** et le **mannose** ainsi qu'un cétose, le **fructose** et des **dérivés aminés**.

- le *D-glucose*

la "molécule carburant" du monde vivant, abondant dans miel et fruits. Sous forme polymérisée constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal).

- le *D-galactose*

entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères.

- le *D-mannose*

Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.

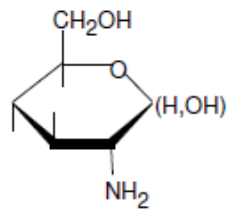
- le *D-fructose*

C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.

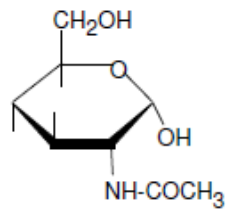
- les osamines

Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée par une amine. Les plus importantes sont des hexosamines, dérivés du glucose ou du galactose par substitution sur le **C2** : Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, formes cycliques,...) et les propriétés des amines (basique : fixation d'un proton). On les trouve essentiellement dans :

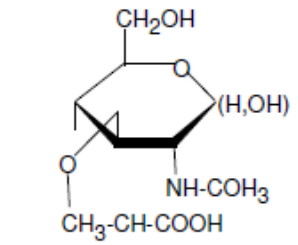
- sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine (squelette des arthropodes)
- dans la confection de la muréine (paroi des bactéries)
- dans les glycoprotéines.



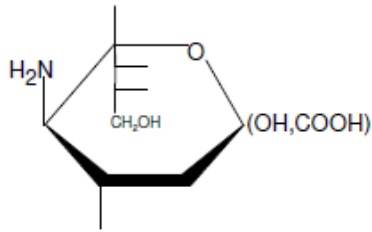
D-glucosamine



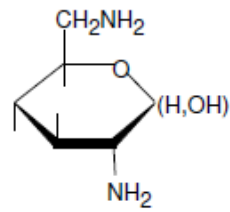
N-acétyl α D-glucosamine



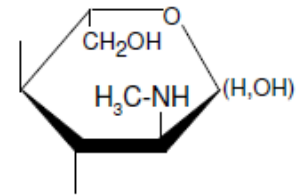
Acide N-acétyl muramique



Acide neuraminique



Néosamine



N-méthyl L glucosamine