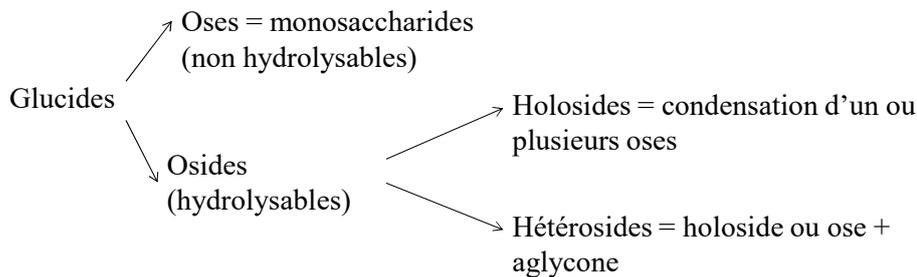


Introduction

Les glucides sont très réponsus dans la matière vivante: 5% poids sec des animaux, 70% poids sec des végétaux.

Glucides = $C_n(H_2O)_n$ \iff Hydrates de carbone

La majeure partie des glucides sont des produits issus de la photosynthèse.



3

I- Les oses

1- Plan de base des oses

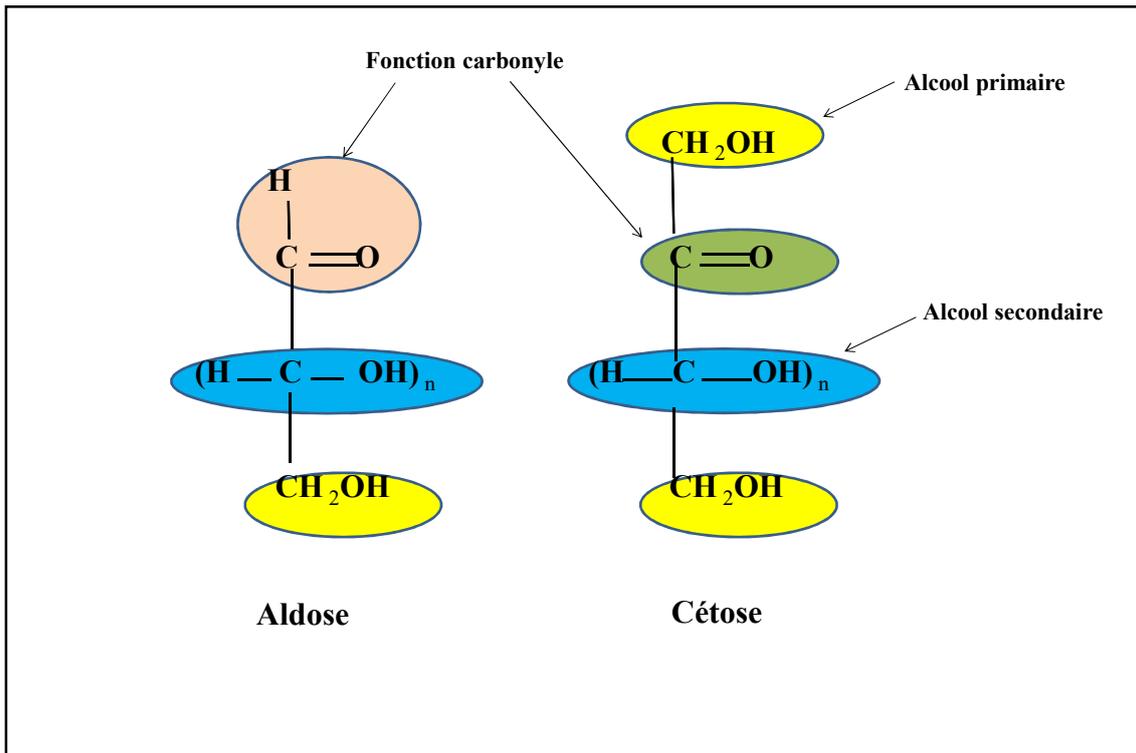
Les **oses** ou **sucres simples** ou **monosaccharides**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 C).

L'ose comporte:

Un groupe carbonyle qui est soit une fonction aldéhyde ($-\text{CHO}$) soit une fonction cétone ($-\text{CO}-$). L'ose respectif correspondant est **un aldose** ou **un cétose**.

Des groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) correspondant à des alcools primaires et secondaires.

4



5

2- Appellation des oses

La classification des oses repose sur :

- + Le nombre d'atome de carbones (3C trioses, 4C tétroses, 5C **pentoses**, 6C **hexoses** etc...)
- + La nature de la fonction carbonyle (aldéhyde = **aldoses**, cétone = **cétooses**).

Les deux classifications peuvent être combinées:

- Aldohexose (aldose à 6C)
- Cétopentose (cétose à 5C)

6

3- Diversité des oses

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques.

a - Configuration absolue

Tout carbone asymétrique (C*) se définit par sa **configuration absolue** qui décrit l'**arrangement dans l'espace** des atomes auxquels il est lié.

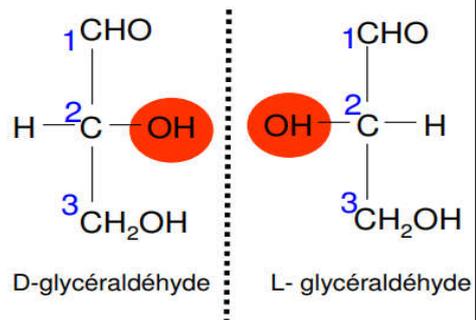
C* est porteur de 4 radicaux (substituants) différents.

Pour le **glycéraldéhyde**, deux configurations absolues sont possibles (1C*).

On a deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre (molécule chirale)

Ce sont deux formes **stéréoisomères** du glycéraldéhyde : le D et le L-glycéraldéhyde, cette stéréoisomérisie est appelée **énantiomérisie**.

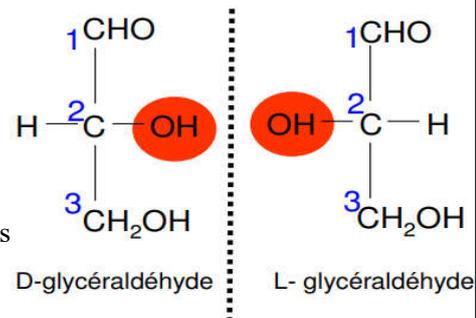
(D : OH à droite et L : OH à gauche)



7

Les deux molécules ont des **activités optiques contraires**, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées.

Les glucides qui dévient la lumière à droite sont dits **dextrogyres (D)**, ceux qui la dévient à gauche sont **lévogyres (L)**.



NB : Un mélange équimoléculaire des deux énantiomères d'une même molécule est appelé : **mélange racémique** (n'a pas d'activité optique)

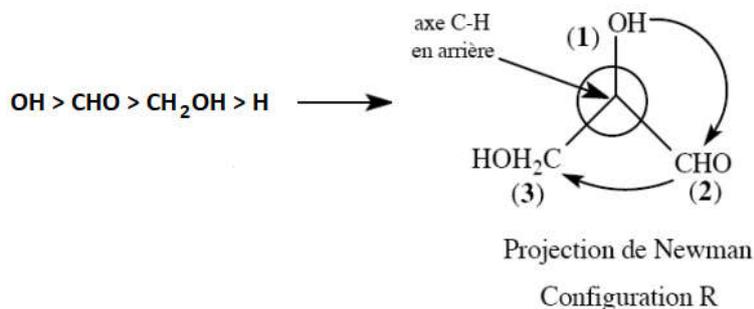
- Par analogie avec le D ou L glycéraldéhyde, tous les oses sont classés dans deux catégories (deux configurations absolues).
- Une structure moléculaire avec **n** C* peut avoir **2ⁿ** stéréoisomères.

8

a- 1 Nomenclature R/S

Les 4 substituants de C* sont numérotés selon un ordre de priorité (du numéro atomique le plus élevé : n°1 au plus faible : n°4. On regarde ensuite dans la direction de l'axe C* n°4 (placé en arrière du C) et on observe l'ordre de succession des substituants n°1 à 3 :

- s'ils se succèdent dans le **sens** des aiguilles d'une montre, le C est dit **R** (du latin rectus : droit),
- s'ils se succèdent dans le **sens inverse** des aiguilles d'une montre, le C est dit **S** (du latin sinister : gauche).



9

a- 2 Filiation et série de Fischer

Lorsqu'il y a plusieurs C*, la projection de Newman devient difficile à utiliser : on préfère la représentation de Fischer dans laquelle les liaisons sont représentées projetées sur un même plan.

✓ **Les oses naturels appartiennent presque toujours à la série D de Fischer.**

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 **filiation des oses**.

- L'ose appartient à la série D de Fischer si sur le carbone n-1 le OH est à droite sur la projection de Fischer.
- L'ose appartient à la série L si sur le carbone n-1 le OH est à gauche sur la projection de Fischer.
- la série de Fischer est indiquée par un D- ou un L- placé devant le nom de l'ose.

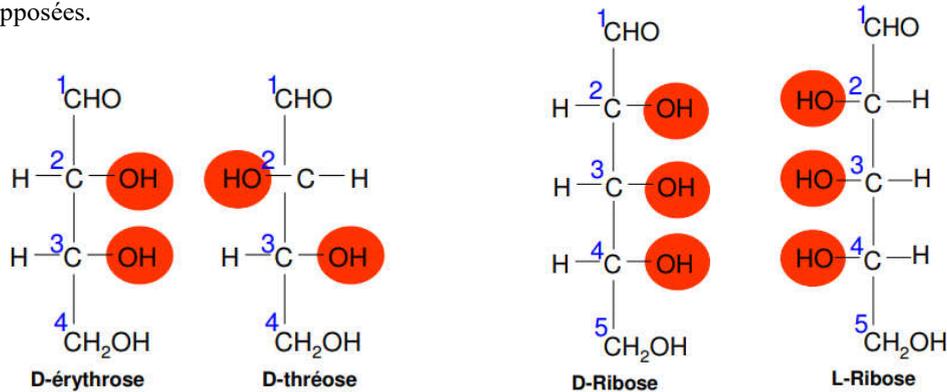
10

b – Configuration relative des oses

La configuration relative d'une molécule décrit globalement les configurations absolues des C* qui la composent. Elle permet d'attribuer un nom commun à la molécule.

Deux C* 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.

Au-delà de 2 C*, il existe un **nom commun** pour chaque combinaison de configurations. Ex : le **ribose** est un aldopentose dont les trois C* ont la même configuration absolue: ils sont érythro deux à deux.



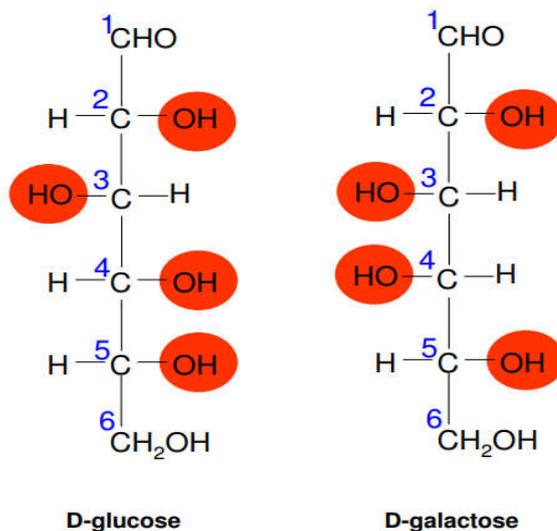
11

b- Cas d'isomérisie

Epimérie :

Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.

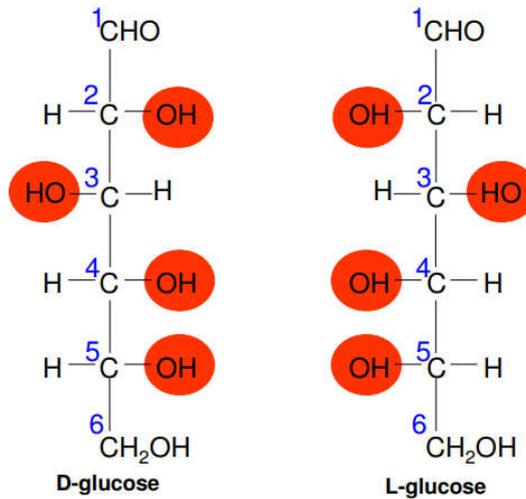
Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.



12

Enantiométrie

Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs C* sont images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés **énantiomères**.



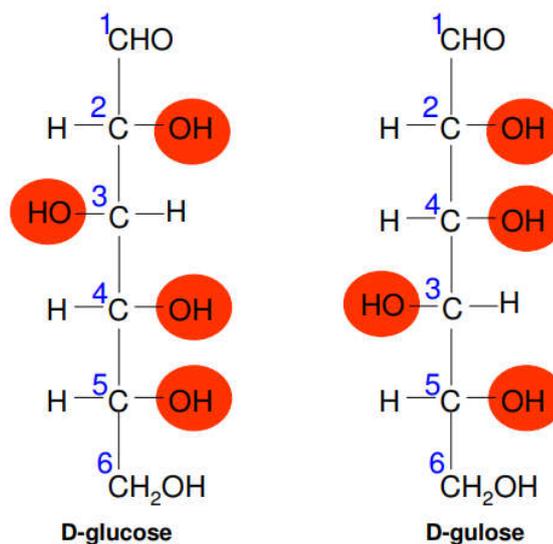
13

Diastéréoisométrie

La différence porte sur un nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C*.

Diastéréoisomères

Le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.

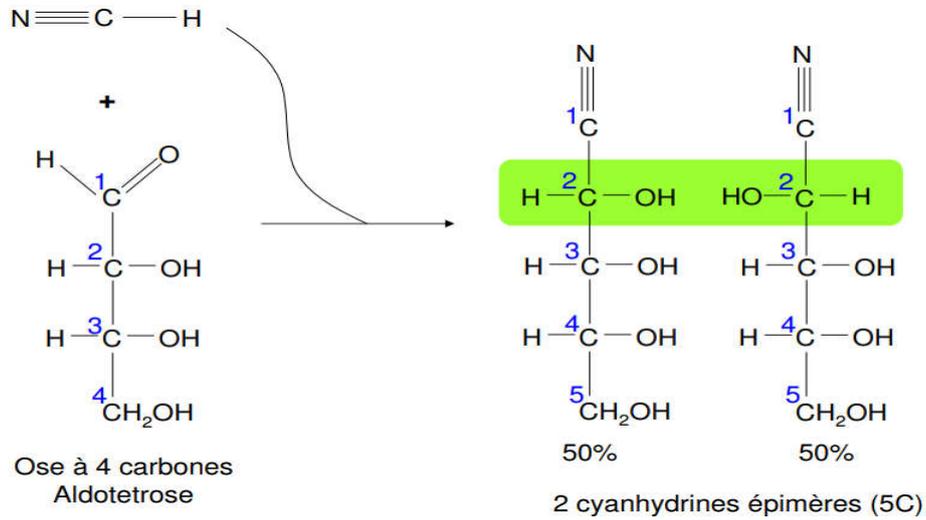


14

4- Filiation des oses

a - Synthèse cyanhydrique de Kiliani Fischer (sucre à n C \rightarrow Sucre à n+1C)

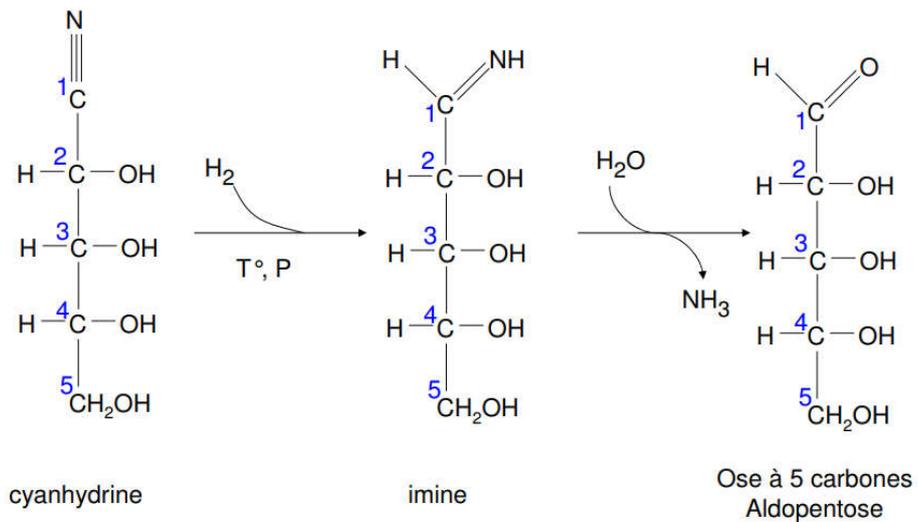
Etape 1



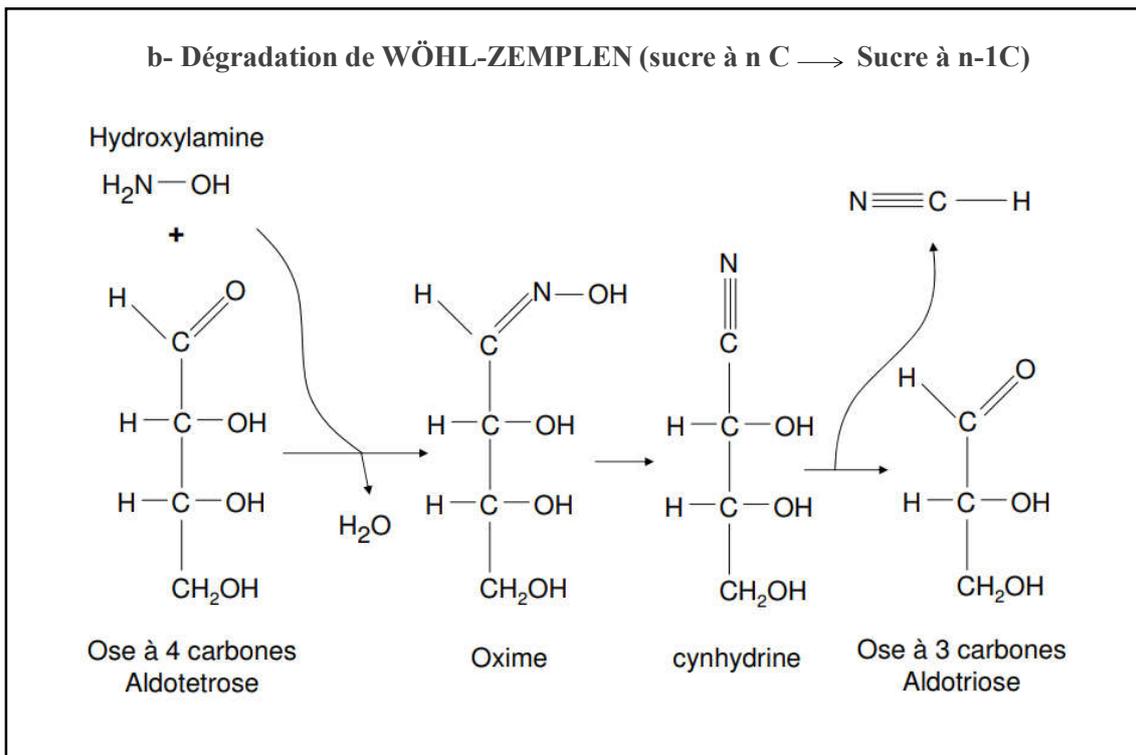
15

Synthèse cyanhydrique de Kiliani Fischer

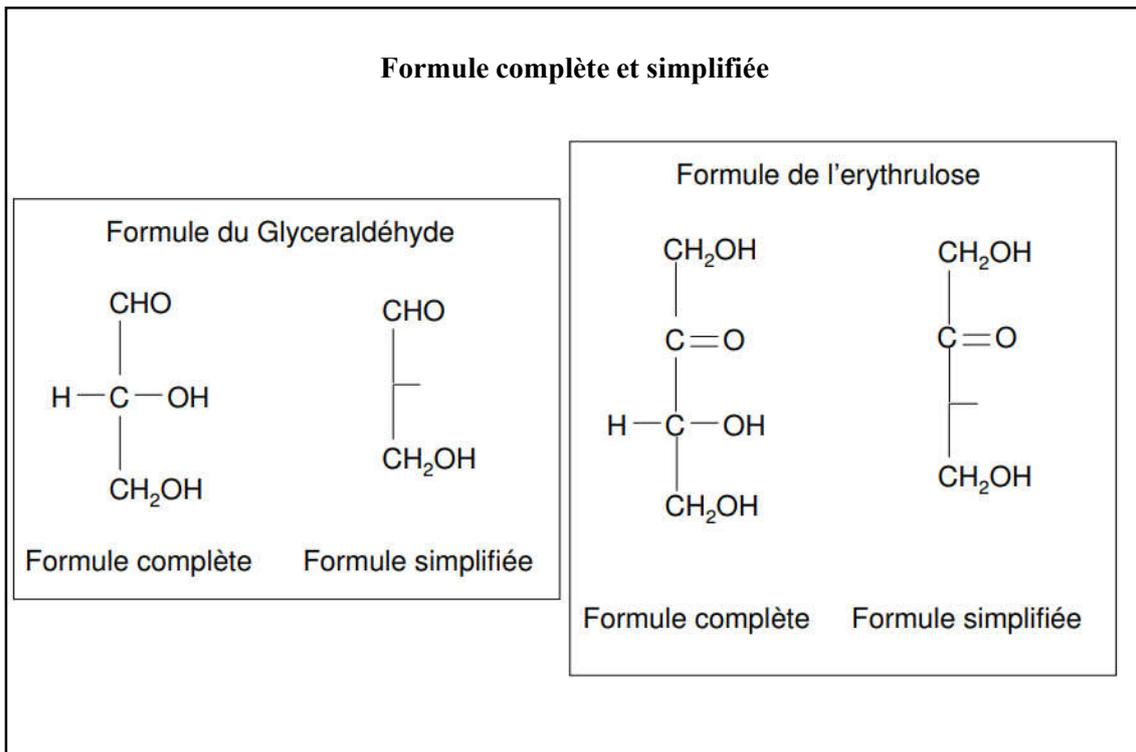
Etape 2



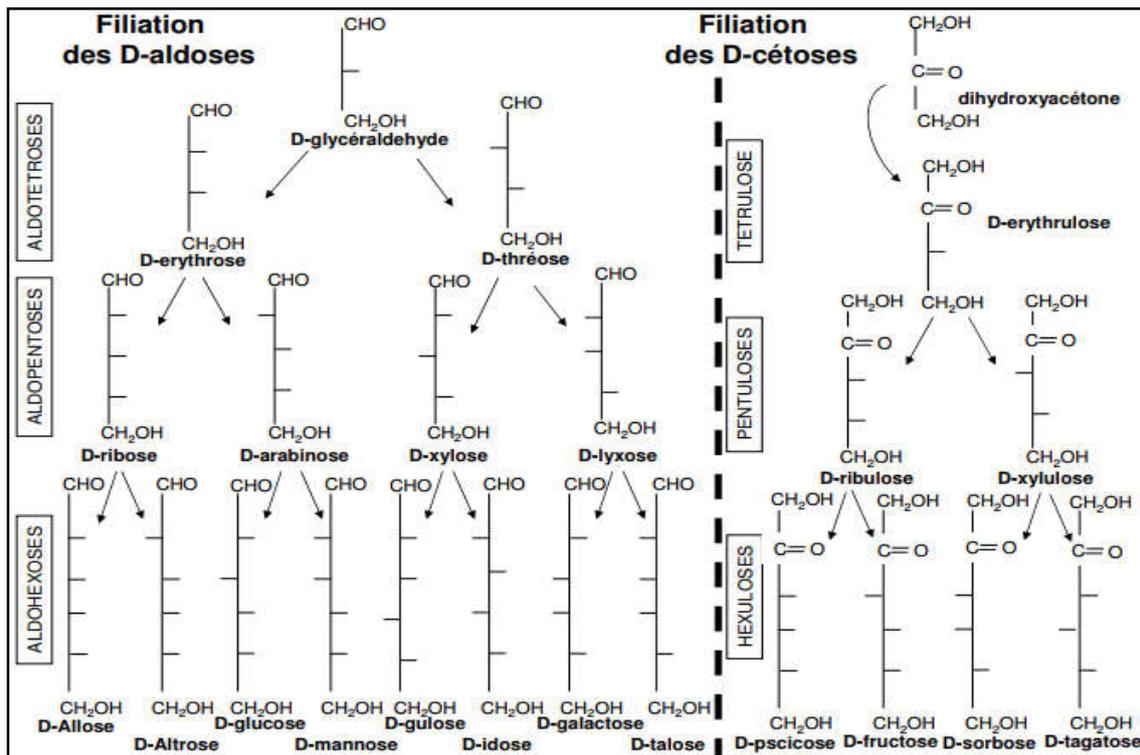
16



17



18



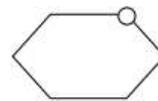
19

5- Conformation spatiale des oses

La conformation des hétérocycles à 5 ou 6 atomes n'est pas plane.



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

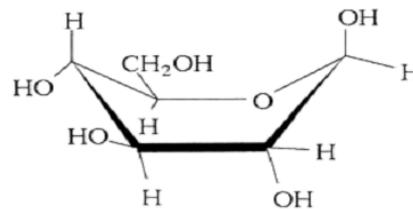
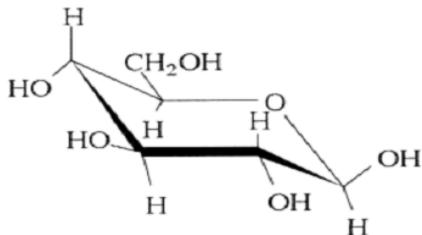


6 atomes (5 carbones et 1 oxygène)
= **pyranoses**.

Le cycle pyrane peut adopter 2 principales positions dans l'espace :

* La forme chaise qui est la plus stable.

* La forme bateau qui est moins stable.



20

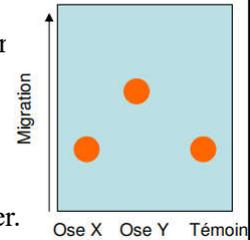
6- Propriété physicochimique des oses

a- Propriétés physiques des oses

a-1- Solubilité et cristallisation

- Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH.
- Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirop (cristallisation difficile).
- * La cristallisation est facilité par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.
- * Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther

→ Donc on peut séparer les oses par chromatographie de partage sur couche mince.



a-2- Pouvoir rotatoire

- Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier.

a-3- Caractéristiques spectrales

- Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infra rouge.

21

b- Propriétés chimiques des oses

b-1 – Propriétés dues à la fonction carbonyle

b.1.1– Réduction des oses : obtention d'alditols (ositol)

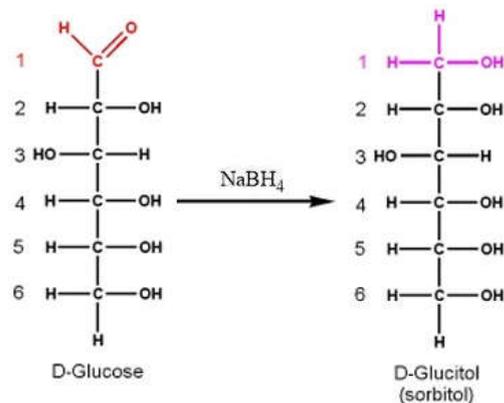
Les aldoses et les cétooses sont **irréversiblement** réduits en alditols par addition d'hydrure.

Agents alcalins : Borohydrures alcalins (NaBH_4 , LiBH_4).

Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.

Par exemple le D-glucose donne le **D-glucitol (D-sorbitol)** et le D-mannose donne le **D-mannitol**, etc...

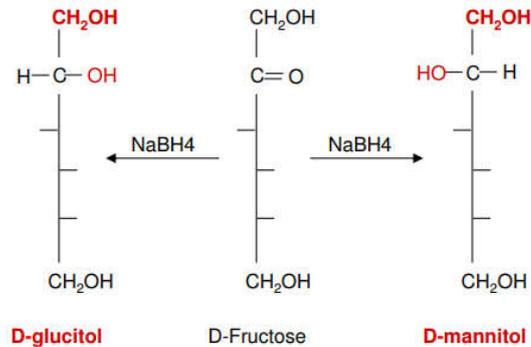
- Formation d'alditol à partir d'un aldose



22

-Formation d'alditols épimères à partir d'un cétose

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



La réduction d'un cétose produit deux alditols épimères

23

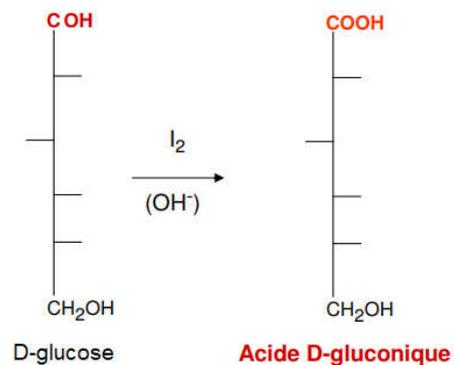
b.1.2 – Oxydation des oses

– Oxydation douce en milieu alcalin :

L'aldose R-CHO s'oxyde en acide aldonique R-COOH.

Les cétooses ne sont pas oxydés.

Agents oxydants : I_2 , Br_2 , HNO_3 dilué.



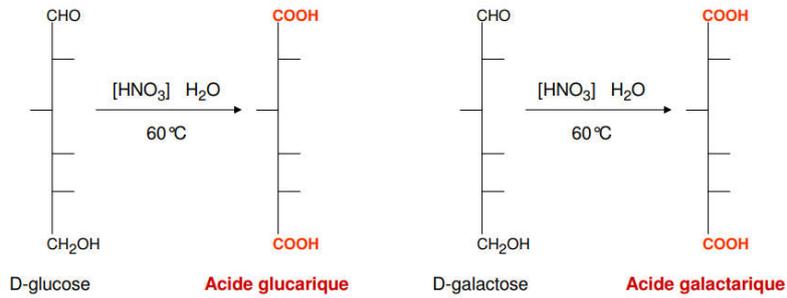
La détection des aldoses par leur pouvoir réducteur:

Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling : à chaud en milieu alcalin, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique.

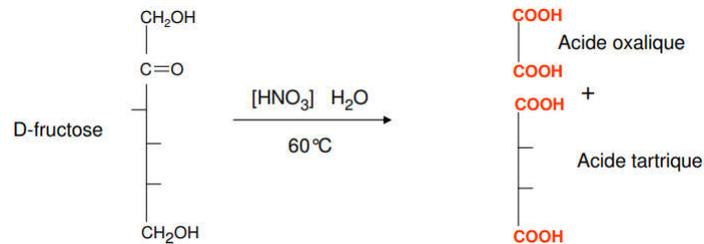
24

– **Oxydation forte = oxydation nitrique :**

L'oxydation forte d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde. On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.



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

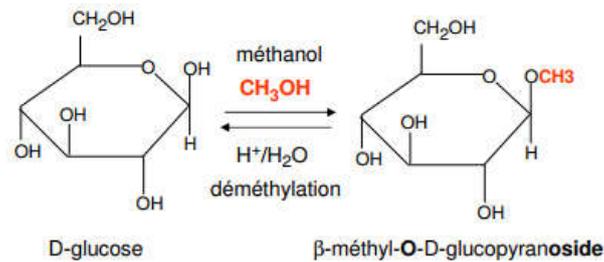


25

b.1.3 – Réaction d'addition et de substitution

– **Réaction avec les alcools et les phénols (addition) : formation d'oside**

Exp : Action du méthanol sur le glucose



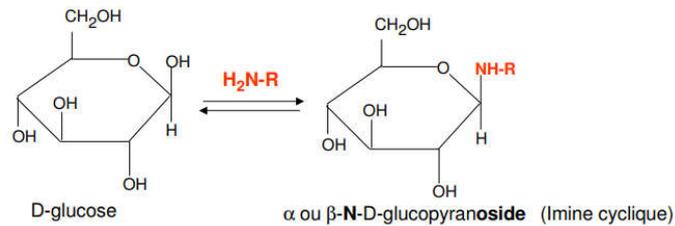
Formation de O-Hétérosides

– **Action de l'acide cyanhydrique (addition) : (cf synthèse de Kiliani Fischer)**

26

– Action des amines (substitution)

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

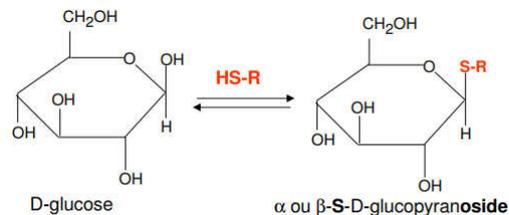


Formation de N-Hétérosides

Les imines cycliques ou 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.

– Action des thiols (substitution)

Les aldoses donnent des S-Hétérosides
Les cétones ne se combinent pas



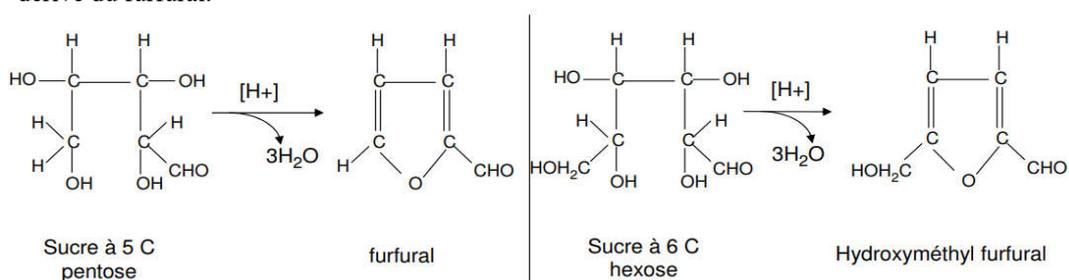
Formation de S-Hétérosides

27

b-2 – Propriétés dues à la fonction alcool

b.2.1 – Déshydratation en milieu acide

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural.



Les Furfurals et dérivés se condensent avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.

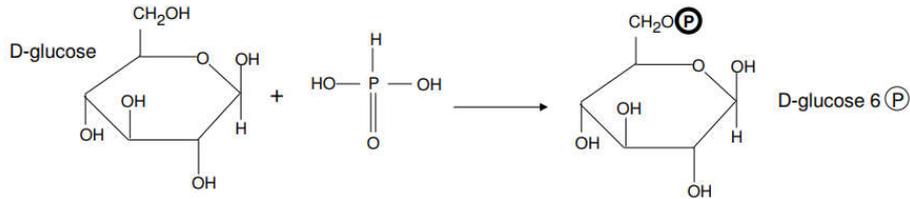
| | | | |
|--------------------------|---------------|---|------------------|
| Réaction de Molish : | Tous les oses | $\xrightarrow{\alpha\text{-naphtol}}$ $\xrightarrow{\text{HCl à chaud}}$ | Anneau violet |
| Réaction de Bial : | Pentoses | $\xrightarrow{\text{Orcinol}}$ $\xrightarrow{\text{HCl à chaud}}$ | Coloration verte |
| Réaction de Séliwanoff : | Cétones | $\xrightarrow{\text{résorcinol}}$ $\xrightarrow{\text{HCl à chaud}}$ | Coloration rouge |

28

b.2.2 – Formation d'esters

Des esters d'oses existent à l'état naturel.

Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.



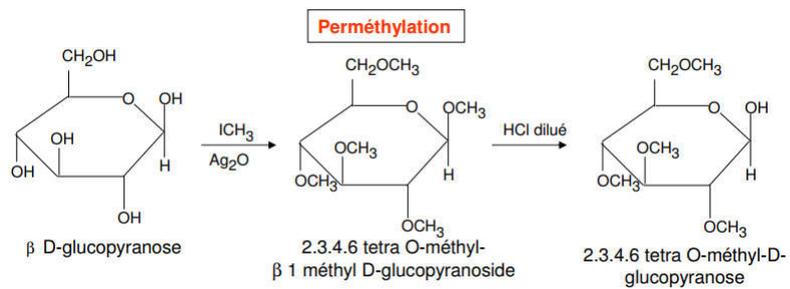
b.2.3 – Formation d'éthers

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

Agents méthylants :

ICH₃/Ag₂O

ou SO₄(CH₃)₂/NaOH



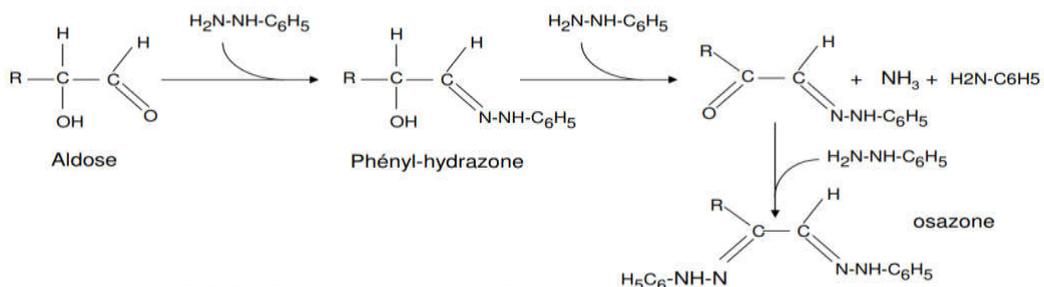
29

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

b.3.1 – Action de la phényl hydrazine : Formation d'osazones

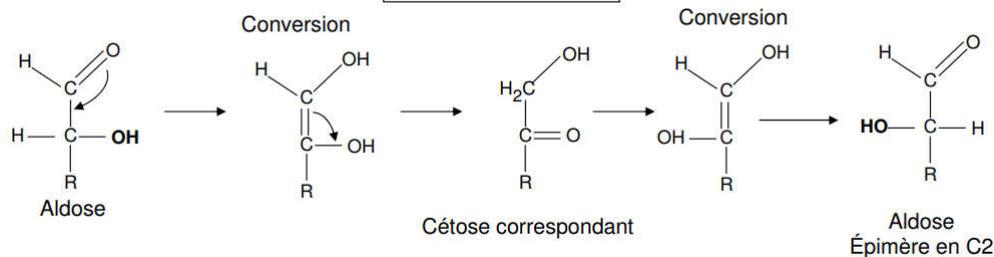
* A froid : Obtention de phényl hydrazone

* A chaud : Obtention d'osazone



b.3.2 – Isomérisation alcaline

EPIMERISATION



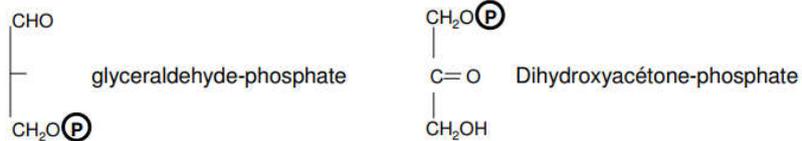
30

7- 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

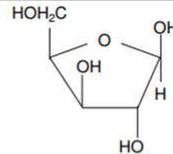
Le seul tétrose d'intérêt est le D-érythrose. Son ester-4-phosphate est l'un des intermédiaires de la photosynthèse et de dégradation de l'acide phospho-gluconique.



31

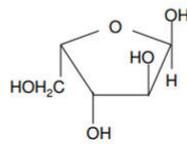
c- Pentoses

- le **D-xylose**, dans bois . Il entre dans la constitution de nombreux osides végétaux. Il n'est pas métabolisé dans l'organisme humain.

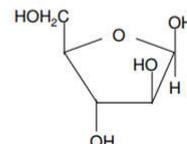


- le **L-arabinose**, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.

L-arabinose

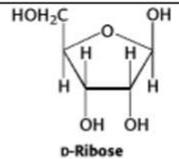


D-arabinose

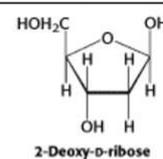


-Le **D-arabinose** lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.

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

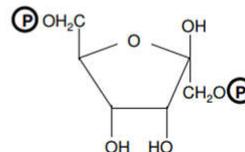


D-Ribose



2-Deoxy-D-ribose

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



32

c- Hexoses

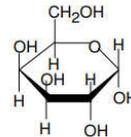
Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le **glucose**, deux de ses épimères le **galactose** et le **mannose** ainsi qu'un cétose, le **fructose** et des **dérivés aminés**.

- le D-glucose

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

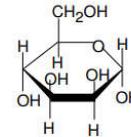
- le D-galactose

entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères.



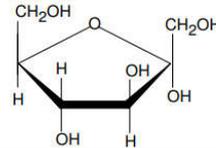
- le D-mannose

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.



33

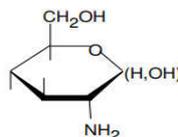
- les osamines

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** :

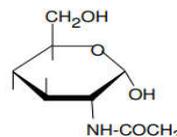
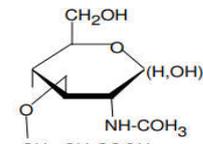
Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, formes cycliques,...) et les propriétés des amines (basique : fixation d'un proton).

On les trouve essentiellement :

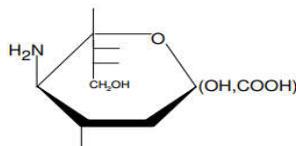
- sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine (squelette des arthropodes)
- dans la confection de la muréine (paroi des bactéries)
- dans les glycoprotéines.



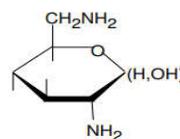
D-glucosamine

N-acétyl α D-glucosamine

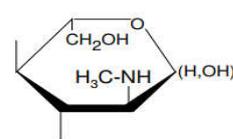
Acide N-acétyl muramique



Acide neuraminique



Néosamine



N-méthyl L glucosamine

34

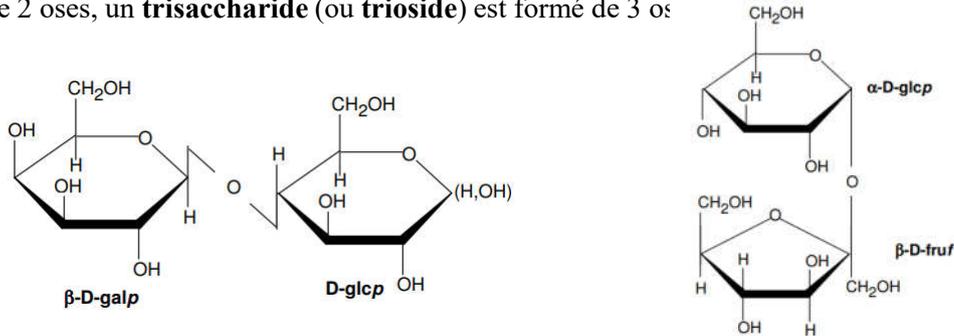
II- Les oligosides

Les oligosaccharides ou les holosides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **Liaison O-glycosidique**.

1 – Liaison O-glycosidique

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

Elle aboutit à la formation d'un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses :



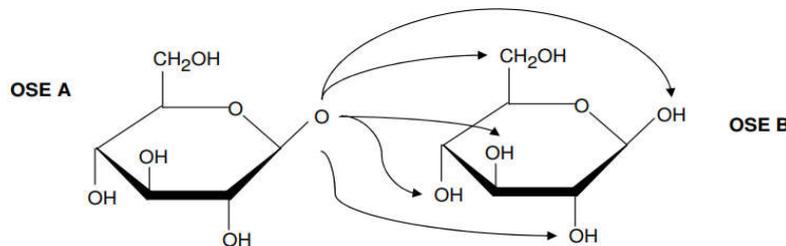
Dans le **lactose**, la liaison O-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose.

35

2 - Diversité d'enchaînements

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



Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide :

- A peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B.
- B peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de A.
- A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations : α - α , α - β , β - β , et β - α .

36

3 - Conventions d'écriture

La liaison glycosidique bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β : cet ose est non réducteur.

Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique nous aurons les deux formes anomères et donc le diholoside est réducteur.

Nomenclature et convention

Génériquement le nom s'écrit:

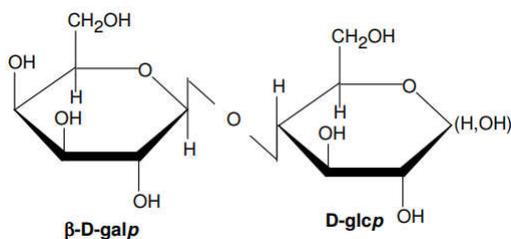
x...osyl ((anomère) **1--> n**) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

x...osyl ((anomère) **1--> 1** (anomère)) y...oside

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétoose, remplacer 1 par 2.

37

La nomenclature se fait de droite à gauche ou de haut en bas

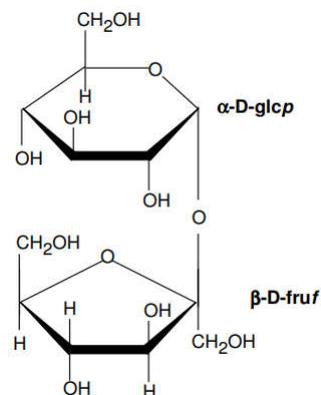


Pour le **lactose**, le nom systématique complet est :

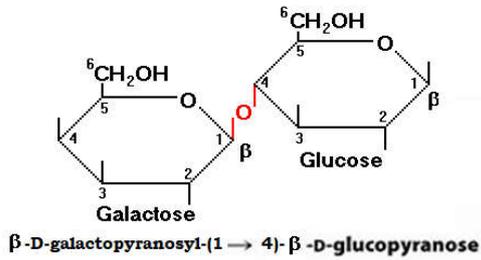
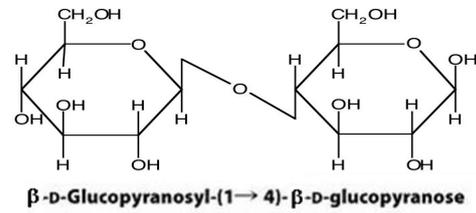
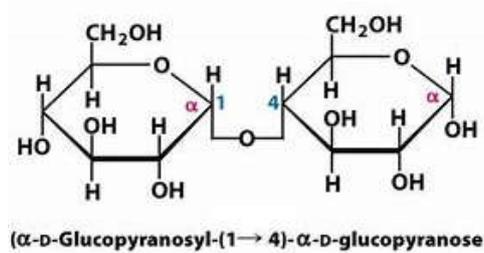
β -D-Galactopyranosyl-(1->4)-D-glucopyranose
Le nom abrégé est : β -D-Galp-(1->4)-D-Glcp

Pour le **saccharose**, le nom systématique complet est :

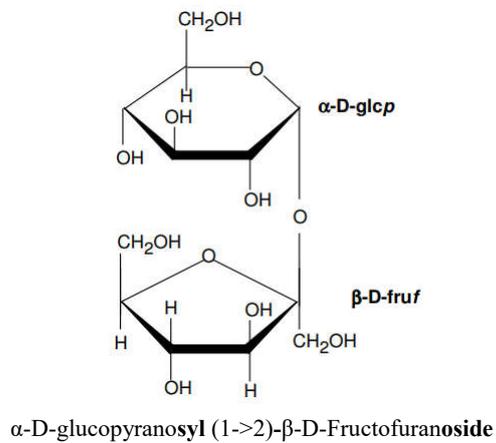
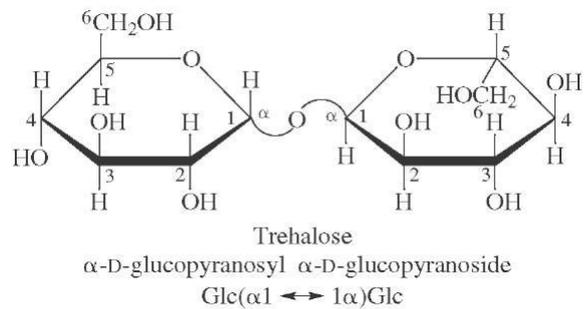
α -D-glucopyranosyl (1->2)- β -D-Fructofuranoside
Le nom abrégé est : α -D-Glcp-(1->2)- β -D-Fruf



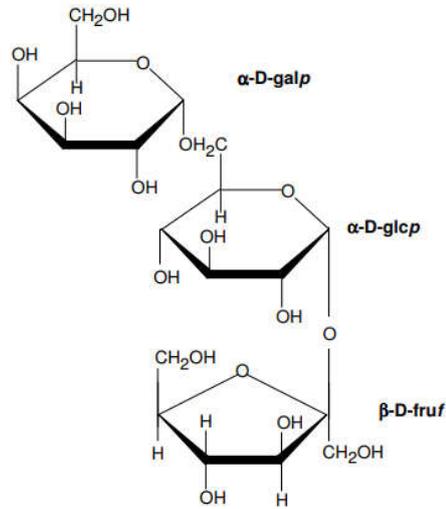
38

Exemple d'oligosides**Disaccharide réducteur****Lactose****Cellobiose****Maltose**

41

Exemple d'oligosides**Disaccharide non réducteur****Saccharose****Tréhalose**

42

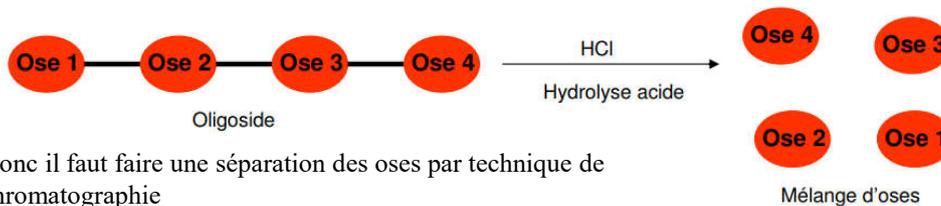
Exemple d'oligosides**Raffinose****Trisaccharide non réducteur**

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

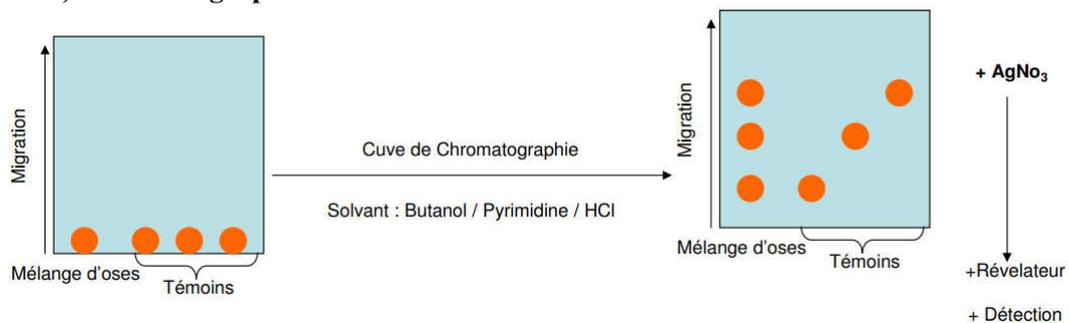
43

4 - Analyse structurale des oligosaccharides**4-1- Hydrolyse acide d'un oligoside et séparation des oses.**

Il faut couper la liaison par hydrolyse acide et on se retrouve avec un mélange d'oses.



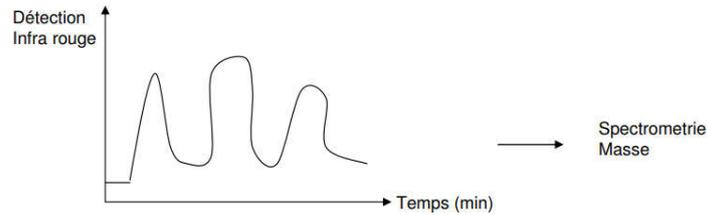
Donc il faut faire une séparation des oses par technique de chromatographie

a) Chromatographie sur couche mince:

44

b) Chromatographie en phase gazeuse.

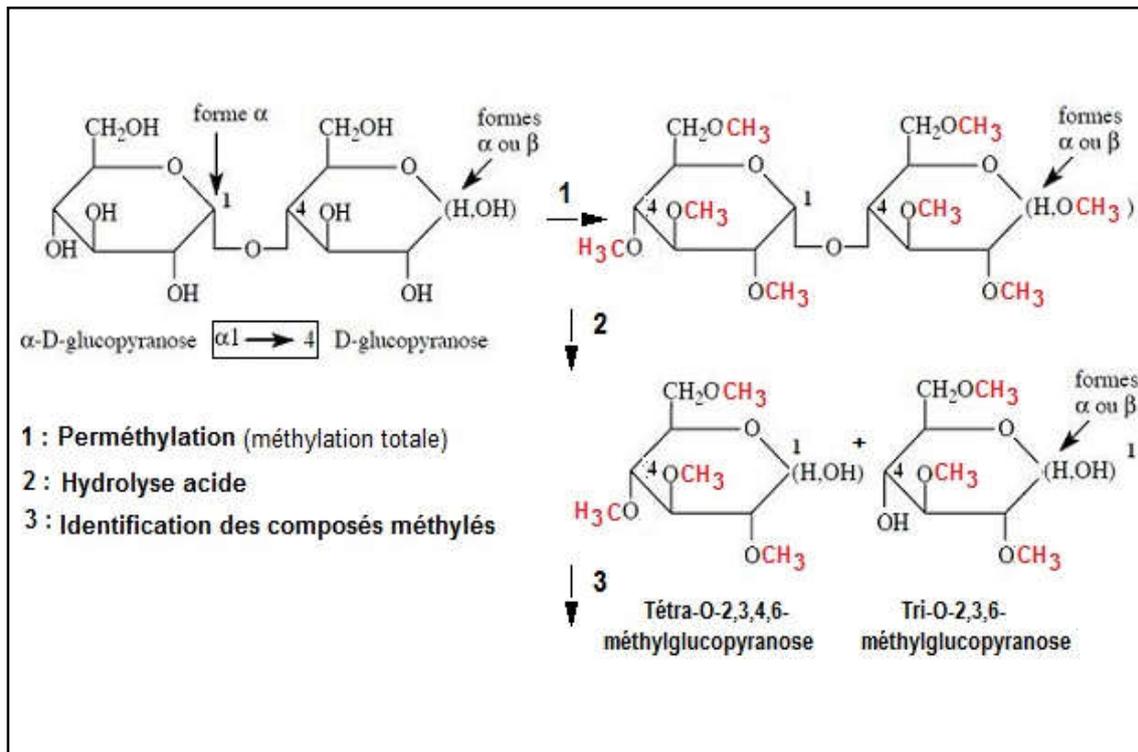
3 acteurs : solvants : gaz (azote-argon) Phase stationnaire: silice dans la colonne. un soluté



4-2- Perméthylation permet de déterminer l'enchaînement des monomères

1. La perméthylation permet d'identifier des hydroxyles impliqués dans les liaisons glycosidiques.
2. L'hydrolyse acide réalisée dans un second temps libère un mélange d'oses partiellement méthylés.
3. La séparation, l'identification et le dosage de ces dérivés permettent de retrouver l'enchaînement des monomères.

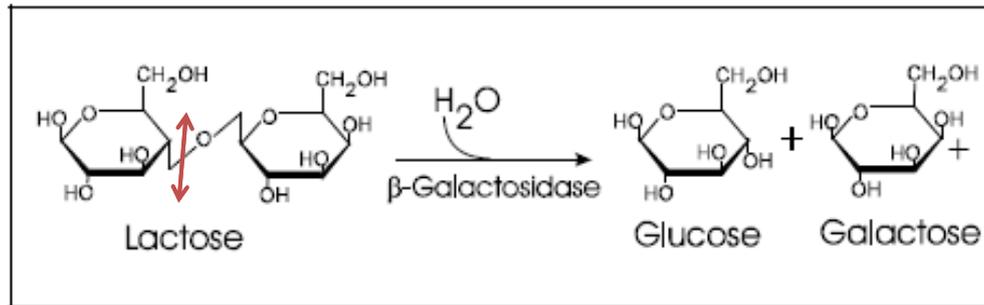
45



46

4-3- Hydrolyse par des enzymes : glycosidases

- Les enzymes hydrolysent la liaison osidique de manière spécifique à l'anométrie.
- L'ose doit avoir son OH anomérique engagé dans une liaison osidique et tous ses OH alcooliques libres.



47

III- Polysaccharides

1- Peméthylation des homopolysaccharides et des hétéropolysaccharides

A- les homopolysaccharides : polymères d'un même ose.

Les glucanes sont des polymères de D-glucose.

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)

| 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 |

48

1-1- Polysaccharides de réserve :

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène) et d'un fructosane (inuline).

a- l'amidon

L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide.



Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon.

Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- **l'amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.
- **l'amylopectine** qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

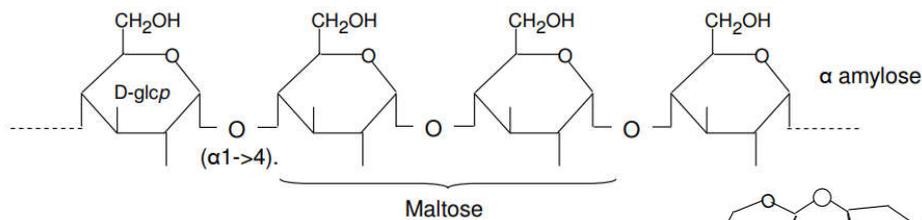
L'hydrolyse de l'amidon coupe le polymère en chaînes assez courtes : les dextrines qui sont réductrices.

- l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose
- l'action d'un enzyme (maltase) aboutit à la libération de maltose

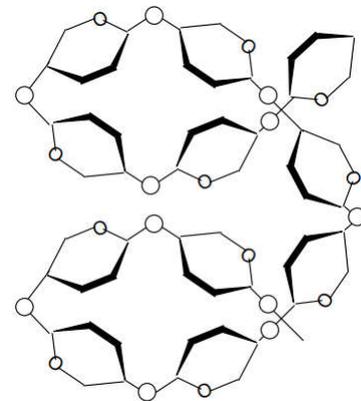
49

a-1-L'amylose

L'amylose est un enchaînement linéaire répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$)



L'amylose a une structure hélicoïdale par rotation autour de la liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$)

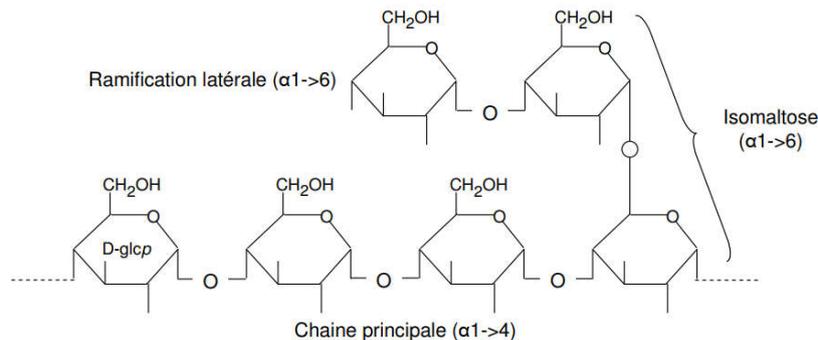


50

a-2- L'amylopectine

L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée.

Sur la chaîne principale ($\alpha 1 \rightarrow 4$) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) où le carbone anomérique appartient à la ramification.



51

b- Glycogène

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine (60000 résidus)
- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule
- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte

Le glycogène alimentaire est dégradé comme l'amylopectine.

Dans le foie et le muscle, une glycogène-phosphorylase activée le glucagon dans le foie, ou l'adrénaline dans le muscle, dégrade le glycogène en libérant un résidu α -glucose 1 phosphate.

c- L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de β -D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons ($\beta 2 \rightarrow 1$) que l'on trouve chez certains végétaux.

C'est le seul composé de configuration β connu.

d- Les dextrans

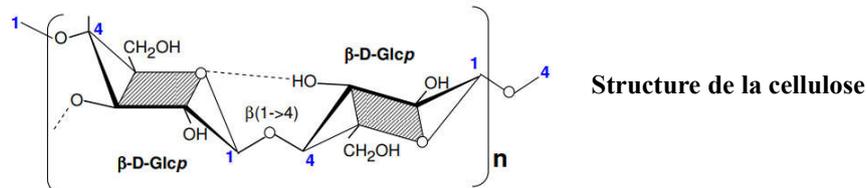
Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères d' α -D-glucose liés par des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 6$), avec d'occasionnels branchements sur les C3 ou C4.

52

1-2- Polysaccharides de structure:

a- Cellulose

C'est les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale. La cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**. Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type $\beta(1\rightarrow4)$, ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs .



L'hydrolyse de la cellulose est réalisée par des β -glucosidases (les cellulases) et conduit au cellobiose qui sera hydrolysé en glucose par les cellobiases.

b- chitine

Elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine (voir les osamines). Ce polymère GlcNac($\beta 1\rightarrow 4$) a la même structure que la cellulose.

On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).

53

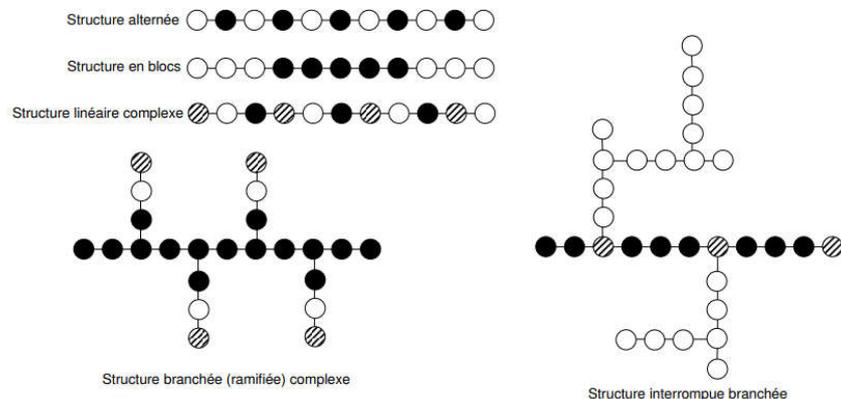
B- les hétéropolysaccharides : polymères de 2 ou plusieurs types d'oses

Les **araboxylanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose.

Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

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

Les ramifications sont communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.



54

2- Détermination de leur structure

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 ...). Les conventions d'écriture des enchaînements polysaccharidiques sont les mêmes que pour les oligosaccharides.
- 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.

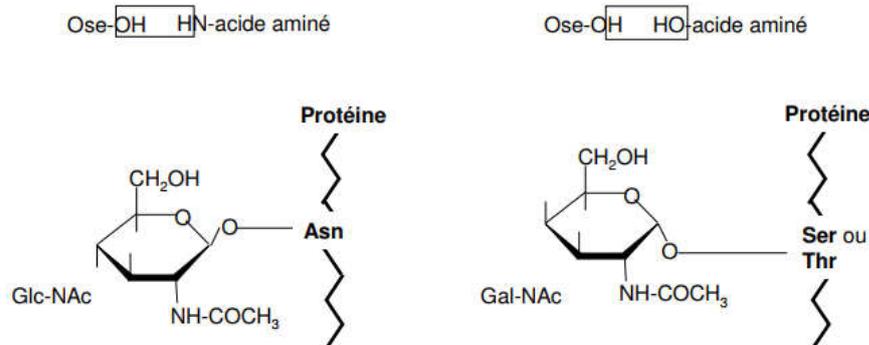
55

IV- Hétérosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- les **Glycolipides** : polysides liés à des lipides.
- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%).

Les glycoprotéines sont synthétisées suite à la glycosylation d'une protéine, qui peut être de deux types (N-glycosylation1 et O-glycosylation2) selon l'acide aminé utilisé.



56

- les **protéoglycannes** (PG) : polysides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)
- les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides
- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insuliniqque favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).