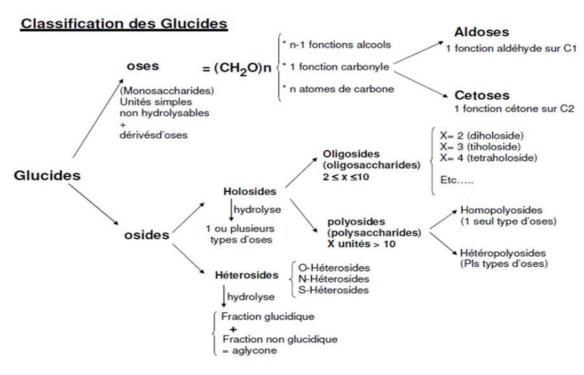
## I. Les Glucides

#### 1. Introduction

Les glucides (hydrates de carbone) sont des molécules organiques caractérisées par la présence de chaînes carbonées porteurs de groupements hydroxyles, et de fonctions aldéhydes ou cétoniques, et éventuellement de fonctions carboxyle ou amine. Ils se divisent en oses et osides.

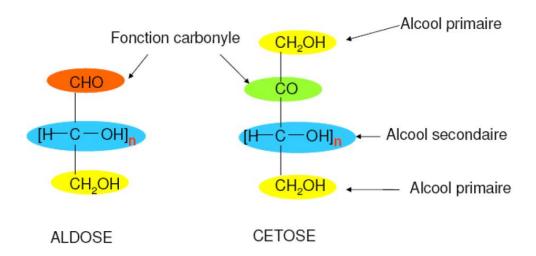
# 2. Classification des glucides

- **2.1.** Les oses : appelés aussi sucres simples ou monosaccharides ont comme formule brute  $C_nH_{2n}O_n$ .
- Ils sont non hydrolysables et portent la plupart du temps, de 3 à 7 atomes de carbone.
- **2.2. Les osides** : ce sont des sucres hydrolysables, ils peuvent être des :
- 2.2.1. Holosides : leur hydrolyse ne libère que des oses. On distingue les :
  - Oligosides : association de 2 à 10 oses par des liaisons osidiques
  - Polyosides : polymère formé de 10 à plusieurs milliers d'oses
    - Polyoside homogène (ou homopolyoside) pour un polymère d'un même ose
    - Polyoside mixte (ou hétéropolyoside) pour un enchaînement d'unités différentes
- 2.2.2. Hétérosides : leur hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycones).



# 3. Les Oses

- Ce sont des polyols qui portent au moins 2 fonctions alcools dont l'une au moins est une fonction alcool primaire, et une fonction réductrice carbonylée, soit :
  - ➤ aldéhyde (-CHO), dans ce cas l'ose est un aldose.
  - > ou cétone (>C=O), dans ce cas l'ose est un cétose.



La classification des oses repose à la fois sur deux critères :

- Nombre d'atomes de carbone de l'ose (le premier élément ayant 3C)
- -Nature de la fonction carbonylique ou réductrice. La combinaison de ces deux critères permet de caractériser un ose

	3C : triose	4C : tétrose	5C : pentose	6C: hexose	7C: heptoses
Aldose	aldotriose	aldotétrose	aldopentose	aldohexose	aldoheptose
Cétose	Cétotriose	cétotétrose	cétopentose	cétohexose	cétoheptose

## 3.1. Structure linéaire des oses (Modèle de Fischer)

La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle, très utilisée en chimie organique et en biochimie (notamment pour l'étude des sucres) en tenant compte de l'orientation des fonctions -OH. Toutes les liaisons chimiques sont représentées comme des lignes horizontales ou verticales.. La molécule est représentée dans un plan, par projection en respectant les règles suivantes :

- 1 le groupement le plus oxydé est placé en haut.
- 2 -les atomes unis à l'atome de carbone asymétrique par des liaisons horizontales sont en avant de la page (plan de projection)
- 3 -ceux qui sont unis par des liaisons verticales sont en arrière

#### 3.2. Séries D et L et filiation des oses

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du OH porté par l'avant dernier carbone (Cn-1)

☐ Série D \_\_\_\_\_OH du Cn-1 est à droite

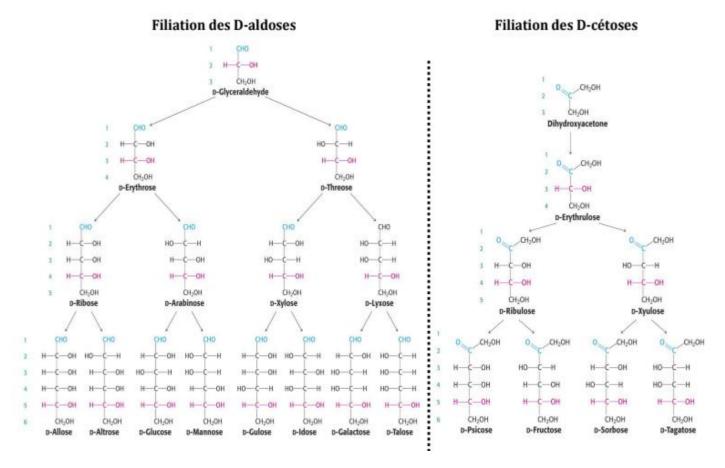
☐ Série L\_\_\_\_\_OH du Cn-1 est à gauche

Les glucides naturels sont de la série D

<u>Filiation des aldose</u> : à partir du glyceraldehyde ( D ou L) on peut augmenter le nombre d'atome de carbone de la chaine en l'allongeant par son extrémité C1.On passe du triose au tétrose puis au pentose et enfin à l'hexose

la filiation des aldoses de la série D comprend 2 tétroses à la première génération, 4 pentoses à la deuxième et 8 hexoses à la troisième

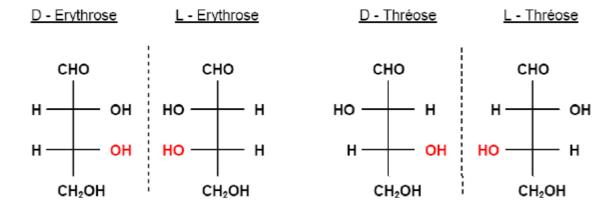
<u>Filiation des cétoses</u> : à partir du dihydroxyacétone on peut augmenter le nombre d'atome de carbone de la chaine, en l'allongeant par son extrémité C 2. -la filiation des aldoses de la série D comprend 2 cétopentoses et 4 cétohexoses



Exp: aldose n=6 C\*=6-2=4 **I= 2 4 =16 (8 série D+ 8 série L)** cétose n =6 C\*=6-3=3 **I= 2 3 =8 (4 série D+ 4 série L)** 

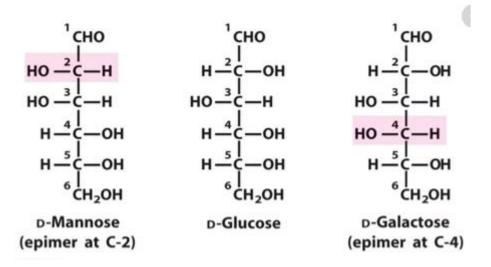
## 3.3.1. Formes d'isomérie :

**-Les énantiomères** : deux isomères qui différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir (la forme D et L).



**Les diastéréo-isomères :** représentent le cas des isomères qui ont au moins 2 carbones asymétriques différents.

**.Les épimères:** sont des stéréo-isomères qui diffèrent par la position de leur groupe hydroxyle au niveau d'un seul carbone asymétrique



# 3.4. Structure cyclique des oses

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La forme linéaire des oses est une représentation simple mais incomplète, elle ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

a. Diverses objections à la formule linéaire des oses : - Si le glucose se comporte comme un aldéhyde vrai

avec certains réactifs, il n'en est pas de même dans toutes les réactions caractéristiques de la fonction.

- Il ne réagit pas non plus de la même manière que les autres aldéhydes avec le méthanol en milieu acide : Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des Acétals alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un Hémi acétal

aldéhyde 
$$R = C + H_2O + H_2O$$

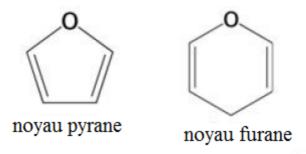
Le pouvoir rotatoire d'une solution de D glucose fraîchement préparée diminue pour se stabiliser au bout d'environ 1 heure. - Ce changement (**mutarotation**) traduit une modification de structure qui ne peut pas être expliquée par la forme linéaire.

## b. Représentation cyclique du glucose

Pour expliquer ces anomalies, Tollens (1883) a proposé une structure cyclique de glucose• Un pont oxydique s'établit par formation d'une liaison hémi-acetalique (Hémi- =moitié, vient du grec) interne entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool du même ose, formant ainsi un cycle. • Le Cl devient alors un nouveau centre d'asymétrie

#### c. Mécanisme de la cyclisation

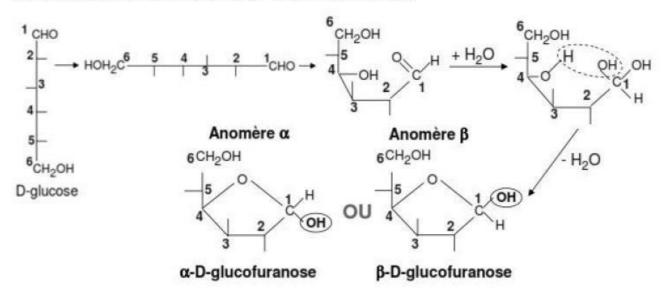
**c1.** Cyclisation des Aldoses La réactivité de la fonction aldéhyde conduit à une hémi-acétalisation intramoléculaire qui peut avoir lieu : - entre les carbones C1-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets (O et 5C) appelé forme pyranique ou pyranose par analogie avec le noyau pyrane. - entre les carbones C1-C4 : on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets (O et 4C) appelé forme furanique ou furanose par analogie avec le noyau furane.



# 1. Formation de pyranose (C1-C5) (c'est une forme stable)

$$\begin{array}{c} \begin{tabular}{lll} \begin{tabular}{llll} \begin{tabular}{lll} \begin{tabular}{lll} \begin{tabular}{lll} \begin{tabular}{lll} \$$

# .2. Formation de furanose $(C_1-C_4)$ (c'est une forme instable)

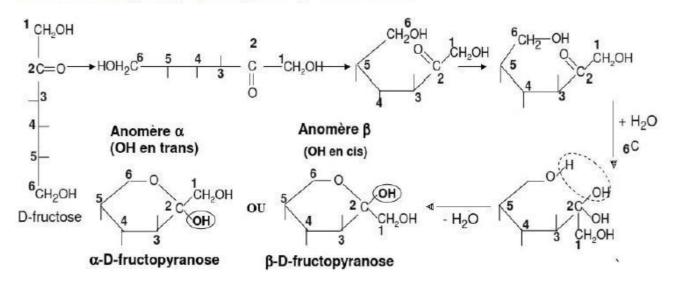


## c.2. Cyclisation des cétoses

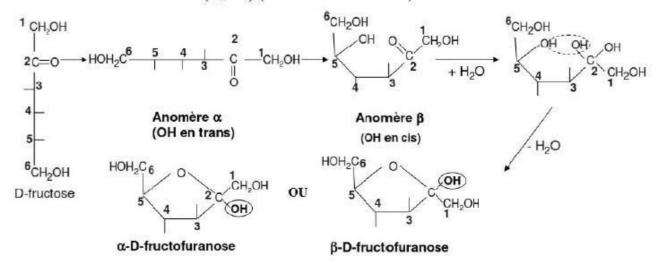
Comme les aldoses, les cétoses peuvent, se cycliser. Dans ce cas l'hémi-acétalisation intramoléculaire a lieu entre la fonction cétone et un groupement hydroxyle porté par un des carbones de la chaîne. Au cours de la cyclisation le C2 est le carbone anomèrique pour les cétoses.

- entre les carbones C2-C6 : on obtient ainsi un hétérocycle a 6 sommets appelé forme pyranique (pyranose)
- entre les carbones C2-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle a 5 sommets appelé forme furanique (furanose

# 1. Formation de pyranose (C2-C6) (c'est une forme instable)



# 2. Formation de furanose (C2-C5) (c'est une forme stable)



## 3.5. Propriétés physiques des oses

- 1- Les propriétés optiques de leurs solutions se limitent à la modification de l'indice de réfraction et au pouvoir rotatoire. Ils ne présentent pas d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet mais ils présentent un spectre infrarouge caractéristique.
- 2- Leur richesse en groupement hydroxyle leur confère des propriétés polaires capables de multiples liaisons hydrogène :
  - avec l'eau : ils ont très hydrosolubles
  - avec d'autres molécules comme les protéines
- 3- Leur structure est thermodégradable et aboutit à une caramélisation.

#### 3.6.1. Pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire, également appelé *activité optique*, est la propriété qu'ont certains milieux de faire dévier le plan de vibration d'une lumière polarisée. Les composés induisant une déviation du vecteur vers la droite sont qualifiés de dextrogyres, il est noté "+" (ex : glucose). Les composés induisant une déviation du vecteur vers la gauche sont qualifiés de lévogyres, il est noté "-" (ex : fructose).

Le plan de polarisation est dévié d'un angle α. Ce pouvoir rotatoir est lié à la présence d'un ou de plusieurs carbone(s) asymétrique(s) au sein de la molécule. Cette propriété des oses permet le dosage polarimétrique des oses (holosides) en solution grâce à la loi de Biot :

 $[\alpha]_{\lambda}^{I} = \frac{\alpha}{Ic}$  t: température,  $\lambda$ : longeur d'onde  $\alpha$ : angle de déviation, 1: longueur de la cellule en dm  $\alpha$ : concentration de la solution en g/ml

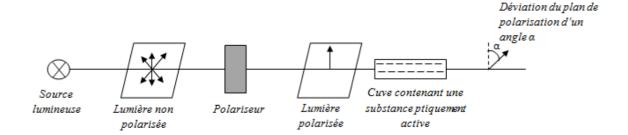


Figure 2. Schéma d'un polarimètre

Un mélange équimolaire de deux énantiomères est optiquement inactif : il est noté racémique.

## Pouvoir rotatoire spécifiques de quelques glucides

Glucose: +52,5°
 Fructose: -93°
 Saccharose: +66,5°
 Lactose: +55,5°
 Cellobiose: +35°

#### 3.6.2. Phénomène de mutarotation

Lorsque l'on dissout dans l'eau du glucose cristallisé linéaire, cela conduit à la cyclisation du glucose avec formation de 2 anomères  $\alpha$  et  $\beta$  dans des proportions équivalentes dont les pouvoirs rotatoires sont différents (forme  $\alpha^{\circ} = +112^{\circ}.g^{-1}.cm^{3}.dm^{-1}$  et forme  $\beta^{\circ} = +19^{\circ}.g^{-1}.cm^{3}.dm^{-1}$ ). On observe pour chacune des formes mises en solution aqueuse, en fonction du temps, une évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune une même valeur  $+52.5^{\circ}$ . C'est le *phénomène de mutarotation* : cette variation du pouvoir rotatoire accompagne la conversion anomère  $\alpha$   $\longleftrightarrow$  anomère  $\beta$  jusqu'àce que l'équilibre entre ces deux formes soit atteint.

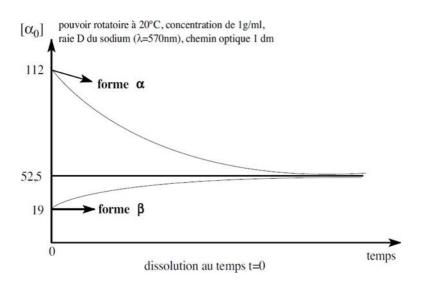


Figure 3. Graphe montrant le phénomène de mutarotation

Le pouvoir rotatoire spécifique d'un ose ou oside qui présente un phénomène de mutarotation est toujours celui mesuré à l'équilibre.

Remarque: En pratique, cela signifie qu'il faudra attendre un certain temps avant de pouvoir faire la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de glucide fraichement préparée, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre entre les formes anomères.

## 3.6. Propriétés chimiques des oses

Les propriétés chimiques des oses sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles (fonctions hémi-acétaliques)

# 3.6.1. Propriétés dues à la fonction carbonyle

## a. Réduction des oses

Le groupement carbonyle des aldoses et les cétoses peut se transformer en fonction alcool partraitement chimiques avec un borohydrure alcalin (NaBH<sub>4</sub> ou LiBH<sub>4</sub>) pour obtenir des polyalcools appelés :

#### Alditols.

**Exemple :** la réduction de la fonction carbonyle du D-glucose conduit au D-glucitol (D-sorbitol)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OH} \\$$

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

- Le D-glucose donne le **D-glucitol** (**D-sorbitol**)
- Le D-mannose donne le **D-mannitol**

La réduction du D-fructose par  $NaBH_4$  donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, alditols épimères en  $C^2$ .

**b-Oxydation des oses** : Tous les oses possèdent une fonction réductrice (pouvoir réducteur) : fonction aldéhyde pour les aldoses et fonction cétone pour les cétoses. Ce sont donc des réducteurs qui vont subir une oxydation au cours de leur réaction.

## b-1-Oxydation douce (ménagée)

## 1) Oxydation de la fonction aldéhyde en fonction acide carboxylique

## Aldose

L'iode  $I_2$  ou le brome  $Br_2$  en milieu alcalin et à froid oxyde spécifiquement la fonction aldéhyde (mais pas la fonction cétone) en focntion acide carboxylique. L'aldose est ainsi transformé en acide aldonique. Ainsi, le glucose donne l'acide gluconique, le mannose l'acide mannonique, le galactose l'acide galactonique (**Bergère**, 2005).

$$R-C$$
 $H$ 
 $+ I_2 + OH$ 
 $\longrightarrow$ 
 $R-C$ 
 $OH$ 
 $+ 2I + Na^+ + H_2O$ 

#### Cétose

Le groupement cétone n'est pas oxydé par l'iode en milieu basique

## 2) Oxydation de la fonction alcool primare en fonction acide carboxylique

L'acide obtenu est un acide uronique. Ainsi, le glucose donne l'acide glucuronique, le galactose l'acide galacturonique.

# b-2- Oxydation forte (poussée)

Oxydation par l'acide nitrique

<u>Aldose</u>: Il y a oxydation simultanée des deux fonctions terminales (carbone 1 et 6) de la molécule ce qui donne un diacide carboxylique appellé acide aldarique : Ainsi, le glucose donne l'acide glucarique, le galactose donne l'acide galactarique (**Bergère**, 2005).

<u>Cétose</u>: Il y a rupture de la chaine carbonée au niveau de la fonction cétone et formation d'un mélange d'acides carboxyliques (**Bergère**, **2005**):

## b-3-Oxydation par les sels de métaux lourds : pouvoir réducteur des oses

Certaines molécules d'oses possèdent un pouvoir réducteur (fournisseur d'électrons e et de protons H<sup>+</sup>). En milieu alcalin, les sels métalliques (cuivre, fer, argent, mercure, etc.) sont réduits par la fonction pseudo-aldéhydique. C'est le cas de **la liqueur de Fehling** obtenue en mélangeant des solutions de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>), de tartrate double de sodium et de potassium et de potasse (KOH). En présence de **la liqueur de Fehling**, il y a oxydation de l'ose par l'oxyde cuivrique (bleu), qui se réduit à l'état d'oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble qui se dépose ultérieurement, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique selon la réaction suivante :

#### 3.6.2. Propriétés liées à la fonction alcool

#### a. Formation d'esters phosphoriques

Les fonctions alcool primaire et alcool secondaire des oses peuvent être estérifiées par l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) pour donner des esters phosphoriques. Ces composés sont très importants sur le point de vue biologique car ils interviennent dans la majorité des réactions métaboliques. L'acide phosphorique réagit avec l'alcool primaire du glucose pour donner le glucose -6-phosphate. Ce qui correspond en fait à une **énergisation** du glucose.

#### b. Méthylation et formation d'éthers

Il s'agit d'une éthérification. La méthylation permet de fixer un - CH<sub>3</sub> sur un OH pour donner des éthers (R-O-CH<sub>3</sub>). Au laboratoire, la méthylation des oses se fait par des agents méthylants tels que l'iodure de méthyle (ICH<sub>3</sub>) avec l'oxyde d'argent (Ag<sub>2</sub>O) ou bien avec du sulfate de diméthyle (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en milieu alcalin (NaOH).

La méthylation peut être :

- ménagée : seul le OH de l'hémiacétal est alors méthylé ;
- complète (totale, prolongée) : appelée également la perméthylation où tous les OH libres de l'ose (qu'ils soient alcoolique ou hémiacétalique) sont méthylés.

Parmi les hydroxyles, se trouve l'hydroxyle hémiacétalique dont les propriétés diffèrent de celles des hydroxyles d'alcools (primaire ou secondaire). Sa méthylation conduit à la formation réversible d'un acétal qui contrairement aux éthers, sont sensibles à l'hydrolyse acide.

Cette technique de méthylation a deux applications principales :

- détermination de la structure des cycles (pyranose ou furanose) ;
- détermination de l'enchaînement des oses dans un oside car les groupements OH engagés dans la formation de liaisons osidiques ne peuvent pas être méthylés.

**Exemple :** pour la détermination de la structure des cycles, on méthyle complètement un ose cyclique, puis on hydrolyse la liaison osidique en milieu acide (HCl) dil

## c. Oxydation par l'acide périodique (HIO<sub>4</sub>)

L'acide périodique sous forme hydratée ( $IO_6H_5$ =métaperiodate) possède la propriété de couper la chaine carbonée en provoquant la rupture de la liaison covalente porteuse de  $\alpha$  glycol libre (OH). Il apparaît deux groupements carbonyliques comme suit :

Dans une chaine carbonée quant il existe plusieurs fonctions alcooliques contigües (voisines) libres, la coupure par des molécules d'HIO4 entre :

- une fonction alcool primaire et une autre fonction alcool secondaire donne de l'aldéhyde formique = formol (HCHO) ;
- une fonction alcool secondaire et une autre fonction alcool secondaire donne soit de l'acide formique (HCOOH) ou un aldéhydique (RCHO).

$$\begin{array}{c} R \\ H - C - OH \\ \leftarrow - \stackrel{!}{-} - \rightarrow \\ H - C - OH \\ \leftarrow - \stackrel{!}{-} - \rightarrow \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} 2 \text{ IO4H} \\ \text{ HCHO} + \text{ HCOOH} + \text{ RCHO} + 2\text{IO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{ formol} \quad \text{Ac. formique} \quad \text{aldéhyde} \end{array}$$

L'oxydation à l'acide périodique est utilisée pour déterminer l'emplacement du pont osidique c à d la structure du cycle. Le glucose est d'abord méthylé pour protéger l'hydroxyle anomérique en  $C_1$  et on le soumet à l'action de l' $IO_4H$ . En étudiant les produits de réaction et le nombre d' $IO_4H$  consommés, on peut déduire le <u>nombre</u>, la <u>nature</u> et la <u>position</u> des groupements hydroxyles libres. Les fonctions alcools secondaires ( $II^{aire}$ ) donnent soit des aldéhydes soit de l'acide formique et les fonctions alcools primaires ( $I^{aire}$ ) donnent du formol

# 4. Les Osides

Les osides sont des polymères d'oses liés par des liaisons osidiques parmi lesquels on distingue les hétérosides dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycone), les holosides dont l'hydrolyse ne libère que des oses et parmi ceux-ci les oligosides et les polyosides dont la différence se situe au niveau du nombre de monomères formant le polymère.

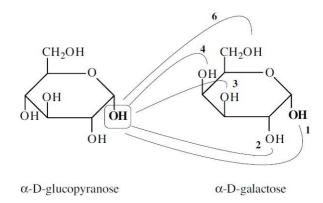
# 4.1. La liaison osidique ou glycosidique

Une liaison osidique est formé par condensation entre l'hydroxyle réducteur (fonction hémiacétalique) d'un ose porté par le carbone anomérique ( $C_1$  pour les aldoses et  $C_2$  pour les cétoses), OH semi-acétalique en position  $\alpha$  ou  $\beta$ , avec un hydroxyle –OH (ou –NH $_2$  ou –SH) d'un autre ose.

Trois types de liaisons peuvent se former :

- OH semi-acétalique + OH alcool primaire (diholoside réducteur, 10H semi-acétalique libre)
- OH semi-acétalique + OH alcool secondaire (diholoside réducteur : idem)
- OH semi-acétalique + OH semi-acétalique (diholoside non réducteur, pas de OH semiacétalique libre)

Exemple: D-glucose et D-galactose



#### 4.2. Nomenclature et convention

La liaison osidique est définie non seulement par les oses, mais également par l'anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique, et par le numéro de l'atome de l'autre ose. Génériquement le nom sera :

$$\alpha/\beta$$
,D/L-X...osyl ou osido  $(1 - n) \alpha/\beta$ ,D/L-Y...ose/osie

X : nom du glucide 1

Y: nom du glucide 2

n : numéro de carbone impliqué dans la liaison osidique

Osyl/osido : cela signifie que la fonction hémiacétalique du premier ose est engagée dans la liason osidique

Ose : cela signifie que la fonction hémiacétalique du dernier ose est libre

Oside : cela signifie que la fonction hémiacétalique du dernier ose est engagée dans la liason osidique

Pour les cétoses le carbone anomérique est le C2 donc il suffit d'appliquer cette formule générique en remplaçant 1 par 2

#### 4.3. Les holosides

#### 4.3.1. Les oligosides

Trois diholosides existent à l'état libre, leur formule brute est C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, il s'agit du lactose (lait animal), du saccharose (végétal) et du thréalose (hémolymphe des insectes, champignons). Les autres proviennent de l'hydrolyse de polyosides.

#### 4.3.1.1. Les diholosides réducteur

Lactose: C'est le sucre du lait des mammifères à une concentration d'environ 50g/L.

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$$

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

<u>Maltose</u> : C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose.

α D-glucopyranosyl (1–4) D-glucopyranose

<u>Isomaltose</u>: C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Il est formé de deux glucoses reliés par une liaison de type ( $\alpha 1$ –6).

<u>Cellobiose</u>: C'est un produit de dégradation de la cellulose. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose. Il est formé de deux glucoses reliés par une liaison de type  $(\beta 1-4)$ .

## 4.3.1.2. Les diholosides non réducteur

<u>Saccharose</u>: C'est un diholoside que l'on trouve dans les végétaux. Produit intermédiaire de la photosynthèse, il est le vecteur glucidique dans les plantes. Il est mis en réserve dans les tiges de la canne à sucre et dans les racines des betteraves.

α D-glucopyranosyl (1-2) β D-fructofuranoside

<u>Tréhalose</u>: C'est un diholoside que l'on trouve dans les champignons, les bactéries ou encore dans l'hémolymphe d'insectes. De nombreux organismes l'accumulent en réponse à des chocs thermiques (froid) ou à la dessiccation.

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

## 4.3.1.3. Autres oligosides

<u>Raffinose</u>: c'est un triholoside présent dans la betterave est éliminé lors du raffinage du sucre.

*Gentianose* : présent dans la gentiane.

## 4.3.2. Les polyosides

Ils sont constitués par l'enchainement de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers d'oses. On parle aussi de polysaccharides. Ils remplissent dans la nature deux types de fonctions principales :

- Réserve énergétique (amidon, glycogène,... dont les oses sont associés par des liaisons osidiques en position  $\alpha$ ).
- Rôle structural dans certaines cellules (cellulose, chitine,... dont les oses sont associés par des liaisons osidiques en position β).

# 4.3.2.1. Les polyosides de réserve

<u>Amidon</u>: C'est un haut polymère insoluble dans l'eau froide bien qu'hydrophile. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

 L'amylose qui représente 20% de l'amidon (300 à 1000 résidus de D-glucose, liés par une liaison glycosidique (α1–4) est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

L'amylopectine qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux.
 L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur et une structure ramifiée. sur la chaîne principale (α1–4) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison (α1–6).

<u>Glycogène</u>: C'est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

Sa structure est celle de l'amylopectine mais plus compacte avec les différences suivantes :

- 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

<u>Inuline</u>: C'est un polymère de β-D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons (β 2–1) que l'on trouve chez certains végétaux : dahlias, artichauts, topinambours.

<u>Dextranes</u>: Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères d' $\alpha$ -D-glucose liés par des liaisons ( $\alpha$ 1–6), avec d'occasionnels branchements sur les **C3** ou **C4**.

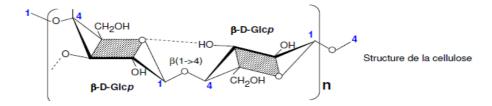
Ils sont un composant de la plaque dentaire, produit de la prolifération bactérienne buccale. Ils sont utilisés :

- comme substituts du plasma en thérapeutique
- comme phase pour la chromatographie liquide en basse pression, par greffage de groupes fonctionnels ionisés pour les échangeurs d'ions.

# 4.3.2.2. Les polyosides de structure

<u>Cellulose</u>: Présente chez certaines bactéries, elle est le constituant majeur des fibres de parois végétales. C'est un polymère linéaire dont la liaison glycosidique est du type :  $(\beta 1-4)$ .

La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre, mais ne constitue pas une source de glucose sauf pour les ruminants.



<u>Chitine</u>: Elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine. Ce polymère GlcNac (β1–4) a la même structure que la cellulose. On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).

#### 4.4. Les 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 :

<u>Glycolipides</u>: association d'oligo ou polyosides avec les lipides de membranes des cellules animales ou bactériennes.

<u>Protéoglycannes (PG)</u>: des polyosides souvent très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) sont associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)

<u>Glycoprotéines (GP)</u>: ce sont des protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes dont la fraction varie en général de 1 à 20%.

<u>Peptidoglycannes</u>: réseau de polysides reliés par de nombreux petits peptides.

<u>Protéines glyquées</u>: produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinique favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).