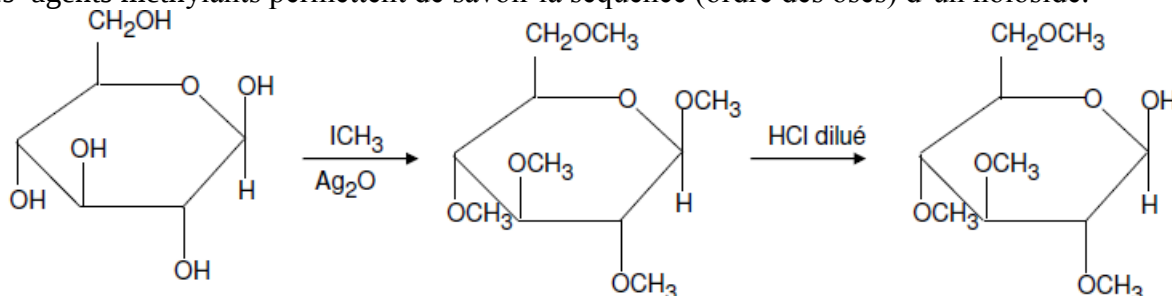


II-6 -3 Propriétés chimiques liées aux fonctions alcooliques

II-6 -3-A Formation d'éther-oxydes

- La réaction des fonctions alcools d'un ose avec le OH d'une autre molécule non osidique forme la liaison éther.
- L'iodure de méthyle **ICH₃** en présence d'Ag₂O et le sulfate de méthyle SO₄ (CH₃)₂ en présence de NaOH sont les agents méthylants les plus utilisés.
- Les agents méthylants méthylent tous les OH libres d'un ose.
- Les agents méthylants permettent de déterminer la structure cyclique d'un ose.
- Les agents méthylants permettent de savoir la séquence (ordre des oses) d'un holoside.



β -D-glucopyranose

1,2,3,4,6-penta-O-méthyl- β -D-glucopyranose

2,3,4,6-tétra-O-méthyl- β -D-glucopyranose

II-6 -3-B Oxydation de la fonction alcool primaire

Voir C 3-1 Oxydations des aldoses

II-6 -3-C Oxydation par l'acide periodique HIO₄

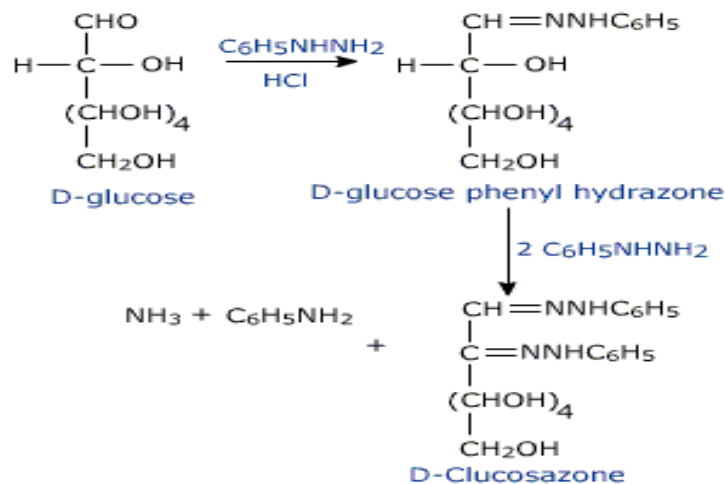
- ✓ A température ordinaire, l'acide periodique oxyde les molécules par rupture de la liaison C-C qui possèdent :
 - 1- Deux groupements OH libres et voisins.
 - 2- Un groupement OH et une fonction semi-acétalique libres et voisins.
- ✓ Cette oxydation entraîne la rupture de la liaison C-C entre ces deux groupements voisins.

	Pyranose	Furanose
ALDOSE		
Bilan	2HIO₄⁻ + 1 HCOOH	2HIO₄⁻ + 1 HCHO
CETOSE		
Bilan	2HIO₄⁻ + 1 HCOOH	1 HIO₄⁻

II-6 -4 Propriétés chimiques liées aux fonctions carbonyle et alcoolique adjacentes (C1-C2)

II-6 -4-A Action de la phénylhydrazine ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$)

- A **froid**, 1 molécule de phénylhydrazine réagit avec la fonction carbonyle aldéhydique ou cétonique de l'ose pour donner de la **phénylhydrazone** de l'aldose ou du cétose.
- A **chaud**, 2 molécules de phénylhydrazine réagissent avec les fonctions portées par C1 et C2 de l'ose et forment ainsi une **phénylosazone** ou **osazone**:
1-une avec la fonction carbonyle aldéhydique portée par **C1** et la fonction alcool adjacente portée par **C2** de l'aldose.
2- une autre avec la fonction carbonyle cétonique portée par **C2** et la fonction alcool adjacente portée par C1 du cétose.
cette réaction est possible grâce à la formation d'une imiacétone due au réarrangement d'Amadori.
- La première molécule se fixe en premier sur la fonction carbonyle aldéhydique ou cétonique et la seconde après le réarrangement d'Amadori sur la fonction alcool adjacente.
- Pour former une osazone **3** molécules de phénylhydrazine sont nécessaires mais seulement **2** molécules seulement sont fixées à la fin de la réaction.
- Un aldose et son épimère en C2 et le cétose qui leur correspond donnent avec la phénylhydrazine à froid des phénylhydrazones différentes mais
- Un aldose et son épimère en C2 et leur cétose correspondant donnent avec la phénylhydrazine à chaud la même osazone.
- Le nom de l'osazone dérive du radical du nom de l'aldose dont le OH porté par le C2 est orienté à droite + la terminaison osazone
Exemple : le glucose, le mannose et le fructose donnent la même osazone appelée **glucosazone**.
- La réaction à la phénylhydrazine est une technique d'identification et de caractérisation des oses mais la toxicité du réactif et la même osazone produite par des oses différents ont rendu cette technique moins utilisée parfois abandonnée.



II-7 Les osides

- Sont une union entre 2 ou plusieurs monosaccharides identiques ou différents ; les osides ainsi formés sont des **holosides**.
- Sont également une union entre une fraction saccharidique et une fraction non saccharidique (aglycone) ; les osides ainsi formés sont des **hétérosides** (S, ou N ou O-hétérosides).
- La liaison établie entre 2 oses ou entre un monosaccharide et une molécule non saccharidique est dite **liaison osidique** ou préférentiellement **liaison glycosidique**.
- Au moins **1 OH anomérique** porté par **C1** des aldoses ou **C2** des cétones est engagé dans la liaison glycosidique.
- Les osides peuvent être **linéaires** où chaque ose, à part les oses des extrémités, établit **2 liaisons glycosidiques**.
- Les osides peuvent être **ramifiés** si un des oses de la chaîne établit **3 liaisons glycosidiques**.
- Si tous les OH anomériques portés par C1 des aldoses ou C2 des cétones d'un oside sont engagés dans la **liaison glycosidique**, cet oside est **Non Réducteur**.

- Si **1 OH anomérique** porté par C1 des aldoses ou C2 des cétooses d'un oside est **libre** c'est à dire non engagé dans la **liaison glycosidique**, cet oside est **Réducteur**.
- Les osides sont des molécules hydrolysables.

II-7-1 les oligosides

- Sont des **holosides** avec un **nombre** d'oses liés **inférieur ou égal à 10**.
- Les oligosides sont des holosides **homogènes** si les oses unis sont identiques.
- Les oligosides sont des holosides **hétérogènes** si les oses unis sont différents.
- Les oligosides peuvent être classés selon le nombre d'oses liés : disaccharide ($n = 2$), trisaccharide ($n = 3$), tétrasaccharide ($n = 4$), penta, hexa, hepta, octa, nano, décasaccharide.
- Les oses d'un oligosaccharide sont unis par une liaison de type **O-glycosidique**.

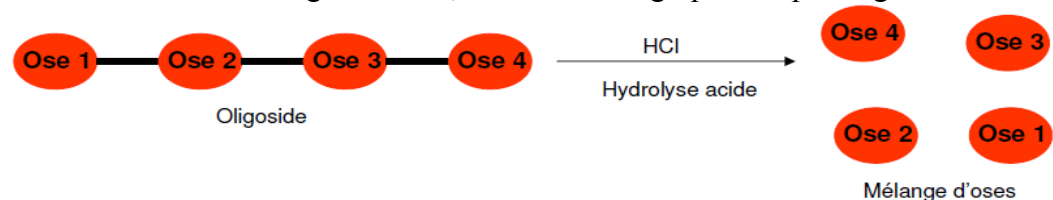
II-7-1-A Structure des oligosides

➤ 3 étapes essentielles pour déterminer la structure d'un oligoside :

- 1- la nature des oses constitutifs,
- 2- le mode de liaison,
- 3- l'anométrie des liaisons.

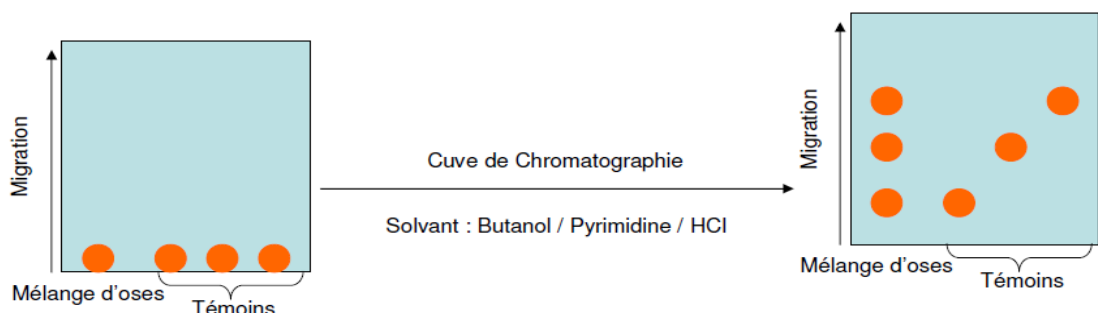
La nature des oses constitutifs

- La liaison osidique est **stable** dans un milieu **alcalin** mais **instable** en milieu **acide**.
- La nature des oses est déterminée par la **rupture** de la liaison osidique par une **hydrolyse acide**
- Après la coupure **2** cas sont possibles :
 - 1- obtention des oses identiques (holoside homogène),
 - 2- obtention des oses différents (holoside hétérogène).
- Si les oses sont identiques, l'ose est identifié par son pouvoir rotatoire spécifique, l'absorption dans l'infra-rouge et par l'analyse de ses dérivés caractéristiques (hydrazone, osazone,...).
- Si les oses sont différents, une étape de **séparation** est indispensable avant de passer à l'identification.
- Les méthodes de séparation des oses sont différentes dont les principales sont : la **chromatographie** sur papier, la chromatographie sur couche mince, la chromatographie sur colonne d'amidon ou d'échangeur d'ions, et la chromatographie en phase gazeuse.



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

a) Chromatographie sur couche mince:



Séparation des oses d'un oligoside par la chromatographie sur couche mince

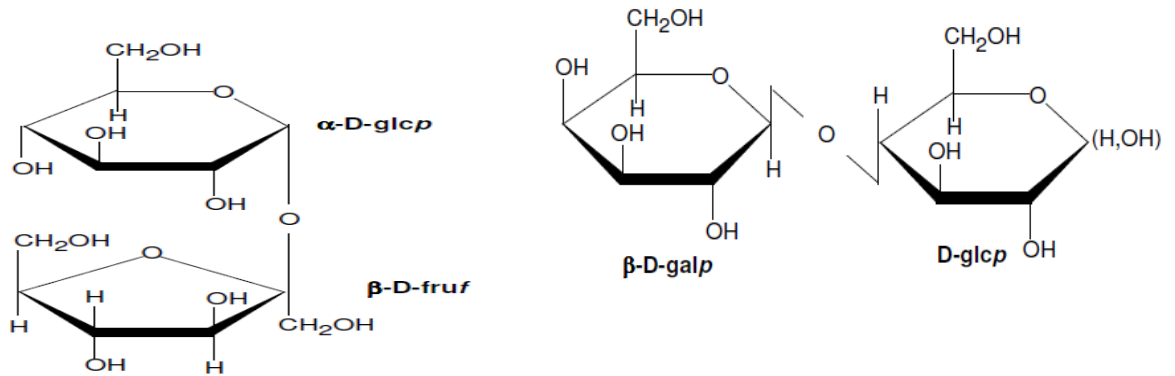
Détermination du mode de liaison

- ✓ L'étude du **pouvoir réducteur** de l'oligoside permet de déterminer les **OH** impliqués dans la liaison osidique ; 2 cas sont possibles :
 - 1- l'oligoside est **Non Réducteur**

Conclusion : Tous les OH anomériques sont impliqués dans la liaison osidique.

2- l'oligoside est **Réducteur**

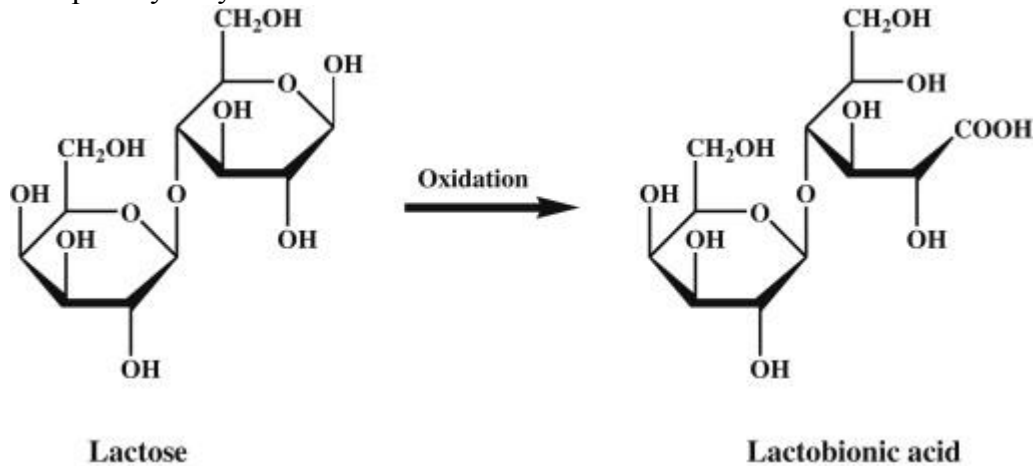
Conclusion : Un des OH anomériques de l'un des oses unis de l'oligoside est libre ; l'autre ou les autres OH anomériques de l'oligoside sont impliqués dans une liaison osidique avec des OH alcooliques secondaires ou primaires.



Saccharose : diholoside non réducteur

Lactose : diholoside réducteur

- ✓ **L'ose réducteur** est déterminé par la réaction de l'oligoside avec des oxydants doux, des réducteurs ou la phénylhydrazine, l'acide aldonique, le polyol ou l'osazone obtenus après hydrolyse fixent la nature de l'ose réducteur.



- ✓ Les **combinaisons** entre les **OH alcooliques** d'un ose et le **OH anomérique** d'un autre ose sont **nombreuses**.
- ✓ Pour déterminer la position du **OH alcoolique** engagé dans la liaison osidique avec un **OH anomérique**, des méthodes comme la perméthylation, l'utilisation de l'acide periodique,... sont nécessaires.
- ✓ La perméthylation d'un oligoside permet de fixer des radicaux **CH₃** sur tous les OH anomérique et alcoolique libres c'est-à-dire non engagés dans la liaison osidique.
- ✓ Les liaisons **OH alcoolique-CH₃** sont **stables** dans un milieu **acide** et sont donc résistantes à l'hydrolyse acide
- ✓ La liaison **OH anomérique-CH₃** est par contre **instable** en milieu acide et elle est donc **sensible à l'hydrolyse acide**. **Donc :**
- ✓ L'obtention d'un ose après perméthylation suivie d'hydrolyse acide d'un oligoside avec un OH anomérique libre ou non méthylé ne signifie pas obligatoirement que le OH était impliqué dans une liaison osidique ;
- ✓ Si les OH alcooliques d'un ose après perméthylation suivie d'hydrolyse acide restent méthylés, cela signifie que ces OH alcooliques n'étaient pas engagés dans la liaison osidique ;

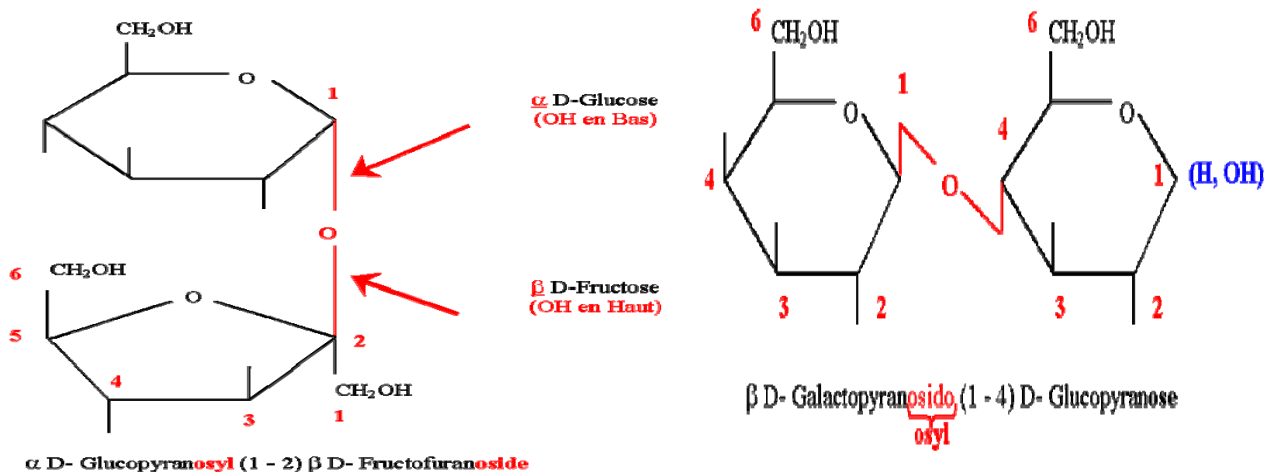
- ✓ Si les OH alcooliques d'un ose après perméthylation suivie d'hydrolyse acide sont libres ou non méthylés, cela signifie que ces OH alcooliques étaient engagés dans la liaison osidique.

Détermination de l'anométrie α ou β de la liaison

- L'anométrie α ou β est déterminée par des méthodes chimiques ou enzymatiques.
- Dans la méthode enzymatique, les enzymes hydrolysent de façon très spécifique la liaison osidique.
- Les enzymes sont spécifiques de l'ose et de son anomérie : l'enzyme reconnaît **1** seul ose et **1** seule anomérie α ou β .
- La **β -galactosidase** hydrolyse la liaison uniquement après le **galactose** avec l'anométrie β dans un oligoside mais n'hydrolyse pas après le **galactose** avec l'anométrie α ou après le **glucose** avec l'anométrie β .
- Des enzymes comme α -glucosidase, β -glucosidase, β -fructosidase, α -galactosidase sont des exemples d'enzymes utilisés dans l'hydrolyse et la détermination de l'anométrie des liaisons osidiques d'un oside.

II-7-1-B Nomenclature des oligosides

- La nomenclature d'un oligoside commence de la gauche vers la droite.
- Il faut préciser l'anométrie, la série, le nom de sucre, la nature du cycle de chacun des oses unis.
- Les noms complets des oses sont séparés par une parenthèse précisant avec une flèche les OH impliqués dans la liaison osidique ($n \longrightarrow n'$).
- Le nom de chaque ose se termine par **osyl** ou **osido** au lieu de **ose** sauf l'ose final de la chaîne se termine par :
1- **ose** si l'oligoside est *réducteur*,
2- **oside** si l'oligoside est *non réducteur*.
- Pour les oses ramifiés, une flèche verticale au niveau du point d'embranchement ou de ramification précisant avec une flèche les OH impliqués dans la liaison osidique.



II-7-2 les polyholosides

- Ils proviennent de la condensation d'un grand nombre d'oses identiques ou d'oses différents ($n > 10$).
- Les oses d'un polyholoside sont unis entre eux par une liaison osidique.
- Ils sont des molécules hydrolysables.
- Si les oses d'un polyholoside sont identiques on parle d'un polyholoside homogène.
- Si les oses d'un polyholoside sont différents on parle d'un polyholoside hétérogène.
- Les polyholosides renferment généralement une seule extrémité réductrice.

II-7-2-A Structure des polyholosides

- La structure d'un oligoside ou celle d'un polyholoside requièrent la même procédure (voir II-7-1-A).
Pour les polyholosides, le nombre d'oses ou la longueur de la chaîne et le poids moléculaire sont des paramètres supplémentaires à déterminer.

Détermination de la longueur de la chaîne et du poids moléculaire PM

- ✓ La perméthylation et l'oxydation par l'acide periodique sont 2 techniques utilisées dans la détermination de la longueur de la chaîne et du poids moléculaire d'un polyholoside.
- ✓ Les étapes par méthylation sont les suivantes :
 - 1- Perméthylation par un agent méthylant puissant,
 - 2- Hydrolyse acide par HCl dilué,
 - 3- Séparation par chromatographie sur papier,
 - 4- Dosage des produits méthylés.

Exemple1- : l'application de cette méthode sur l'**amylose**, une chaîne linéaire constituée de n résidus **glucose** liés par une liaison α (1-4) a permis d'obtenir les produits suivants :

1 molécule de glucose **tétraméthylé** + **200** molécules de glucose **triméthylés** donc :
la **longueur moyenne** de l'amylose est de **200** molécules de glucose et
le **PM** de l'amylose = $200 \times \text{PM du résidu glycosyl} (180 - 18) = 200 \times 162 = \mathbf{32400}$

Exemple 2- : L'application de cette méthode sur l'**amylpectine** : chaîne ramifiée constituée de n résidus **glucose** liés par une liaison α (1-4) dans les chaînes principale et latérale et par des liaisons α (1-6) aux points de ramification a permis d'obtenir les produits suivants :

90% de 2,3,6 **tri**-O-méthyl-D-glucose

5% de 2,3,4,6 **tétra**-O-méthyl-D-glucose

5% de 2,6 **di**-O-méthyl-D-glucose

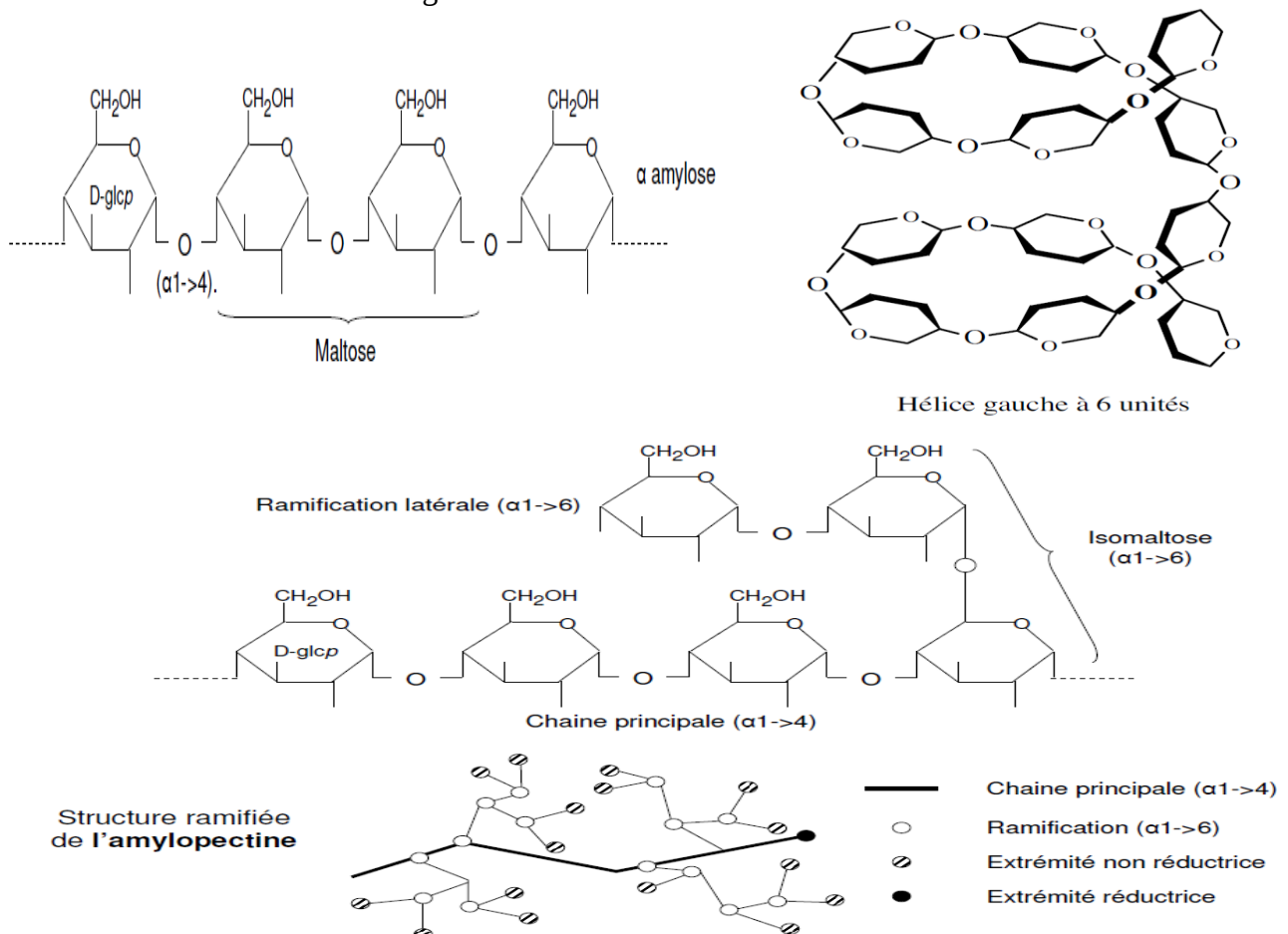
- ✓ Le **nombre** de moles de HIO4 consommées et de HCOOH produites ou de HCHO produites lors de l'oxydation d'un polyholoside permettent de se renseigner sur sa taille moyenne et son PM de la façon suivante :
Pour libérer **1** molécule de **HCOOH** ou **1** molécule de **HCHO**, l'ose doit consommer **2** molécules de **HIO4** donc :
la **taille moyenne** d'un polyholoside correspond :
au nombre de moles de HIO4 consommées – le nombre de moles de HCOOH ou de HCHO produites
le PM = la taille moyenne x PM du résidu osyl
- ✓ Pour être sûr de la taille moyenne et du PM d'un polyholoside, il vaut mieux y appliquer les 2 méthodes ou plus.

Exemples de polyholosides homogènes

1- amidon

- L'amidon est la forme principale de réserve de glucides chez les végétaux.
- Il est une source importante d'alimentation surtout pour les animaux.
- Dans l'eau froide, elle est insoluble mais dans l'eau chaude, elle donne une pâte dite empois d'amidon.

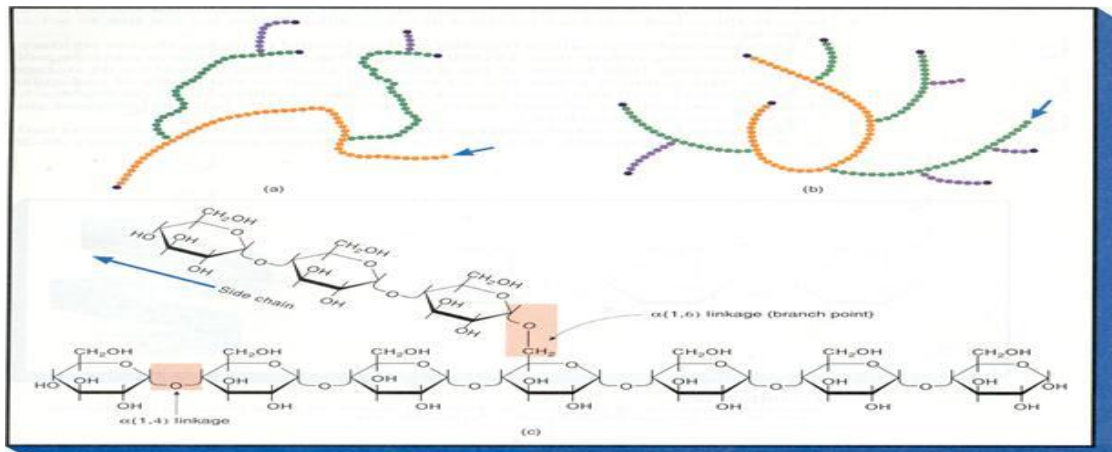
- L'empois d'amidon donne une coloration bleue avec l'iode qui disparaît à chaud.
- Il est constitué uniquement de glucose.
- Il est constitué de deux types de chaînes :
une linéaire appelée **amylose** (15-30%) formée de résidus glucose unis par une liaison α (1-4) et une ramifiée appelée **amylopectine** (70-85%) avec des résidus glucose unis par une liaison α (1-4) dans la chaîne principale et dans les chaînes latérales, et des liaisons α (1-6) au niveau des points de ramification ou d'embranchement.
la chaîne principale renferme l'extrémité réductrice.
- L'unité disaccharidique constituée de 2 unités de α -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison α (1-4) prend le nom de **maltose**.
- L'unité disaccharidique constituée de 2 unités de α -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison α (1-6) prend le nom de **isomaltose**.
- L'**amylose** est une structure hélicoïdale avec 6-7 résidus glucose par tour de spire stabilisée par des liaisons hydrogène.
- L'**amylopectine** est une structure arborescente ou ramifiée avec une ramification toutes les 25 unités de D-glucose environ.
- L'amidon est hydrolysé chez l'homme par les enzymes suivantes:
1- **α -amylases** salivaire et pancréatique spécifique de la liaison α (1-4) en **maltose** puis par **maltase intestinale** en 2 unités de glucose,
2- **enzyme débranchant** spécifique de la liaison α (1-6) en **isomaltose** puis par **isomaltase intestinale** en 2 unités de glucose.



2-Glycogène

- Le glycogène est une réserve de glucose chez les animaux.
- Le glycogène se trouve au niveau du foie et au niveau du muscle.
- Il se trouve également chez les bactéries, algues et les levures.
- Il donne avec l'**iode** une coloration **brun acajou**.
- Il a une structure **arborescente** ou ramifiée comme l'**amylopectine**.

- Les ramifications se trouvent toutes les 3 ou 5 unités de D-glucose et les chaînes latérales renferment de 10 à 15 unités de D-glucose donc le glycogène est plus compact et plus ramifié que l'amylopectine.
- Le glycogène alimentaire ou exogène est dégradé chez l'homme de la même façon que l'amidon.

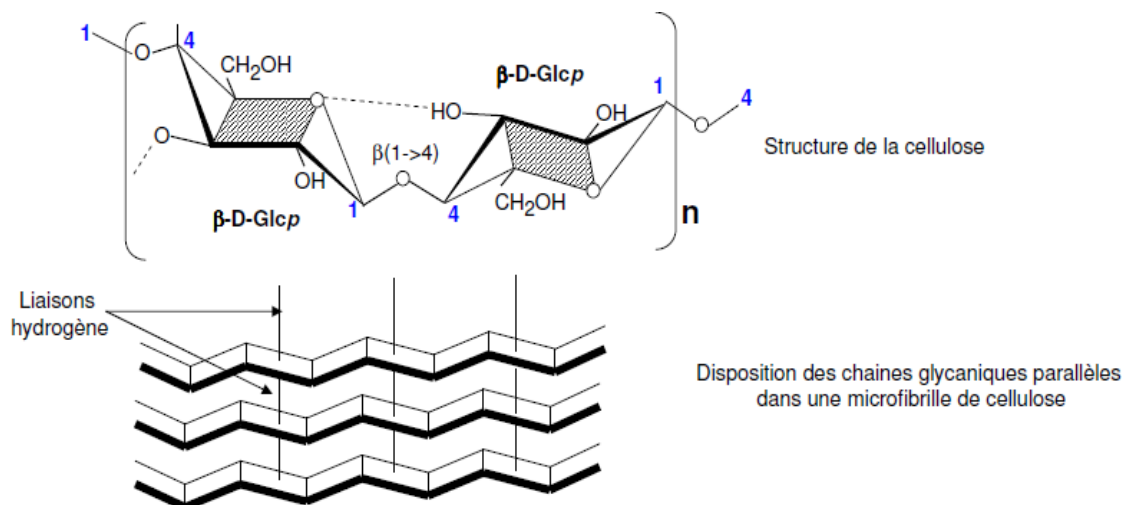


a- amylopectine

b- glycogène

3-cellulose

- Est un polymère d'unités de **β -D-glucopyranose** liées entre elles par une liaison **β (1-4)**.
- L'unité disaccharidique constituée de 2 unités de **β -D-glucopyranose** liées entre elles par une liaison **β (1-4)** prend le nom de cellobiose.
- Est un polymère exclusivement linéaire à cause des liaisons **β (1-4)** empêchant la cellulose d'être hélicoïdale comme l'amylose.
- Elle n'est pas attaquée par le suc digestif de l'homme, car il ne possède pas des enzymes **β (1-4) glucosidase** spécifiques de la liaison **β (1-4)**.
- Par contre, chez certains mammifères comme les chevaux et les vaches, la cellulose est attaquée par les bactéries du suc intestinal qui possèdent la β -glucosidase.
- Chez l'homme, elle n'a pas un rôle nutritif comme l'amidon mais un rôle très important dans le transit intestinal (fibres alimentaires).
- La cellulose est hydrolysée d'abord en cellobiose par la **β (1-4)glucosidase ou cellulase** puis le cellobiose est hydrolysé en 2 unités de glucose par la **cellobiase**.
- Elle représente l'élément de soutien de la paroi des végétaux.



II-7-3 les hétérosides (voir II-6-2-E, II-6-2-G, II-6-2-H)

- Ils résultent de la **combinaison** du **OH anomérique** d'un ose ou d'un oligoside avec une **fraction non glucidique** dite fraction **aglycone**
- Ils sont des molécules hydrolysables en fraction glucidique et fraction non glucidique

- Selon la fraction aglycone on peut avoir des :
1- **O**-Hétérosides 2- **N**-Hétérosides 3- **S**-Hétérosides