

## II. LES OSIDES

### A. DÉFINITION ET CLASSIFICATION

**Définition :** Les osides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses peuvent être identiques ou différents. Ils résultent donc de l'union de plusieurs molécules d'oses par des liaisons osidiques.

*Selon les produits obtenus par hydrolyse, on distingue :*

- **Les holosides\***: formés uniquement d'oses. On peut les subdiviser en
  - **Diholosides\*** (*disaccharides*): condensation de **deux** molécules d'oses
  - **Oligosides\*** (*oligosaccharides*): condensation de **n** oses avec *n* compris entre 2 et 10
  - **Polyosides\*** (*polysaccharides*): condensation d'un grand nombre d'oses
- **Les hétérosides\***: qui libèrent des **oses** et une fraction **aglycone\*** (non sucrée)

### B. LA LIAISON OSIDIQUE

#### 1) Formation

*Elle résulte de :*

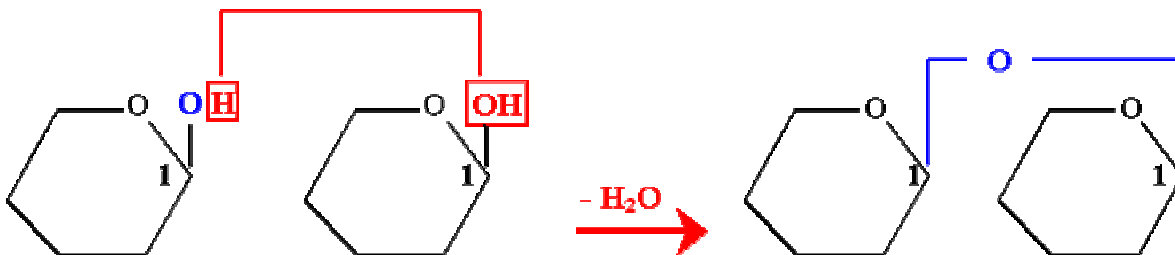
- la **condensation de deux oses avec élimination d'une molécule d'eau**.

*Elle s'établit entre :*

- **l'hydroxyle du C anomérique** ou hémiacétalique (*C1 pour le D-glucose par ex*) d'un ose
- et un **groupement hydroxyle** d'un autre ose.

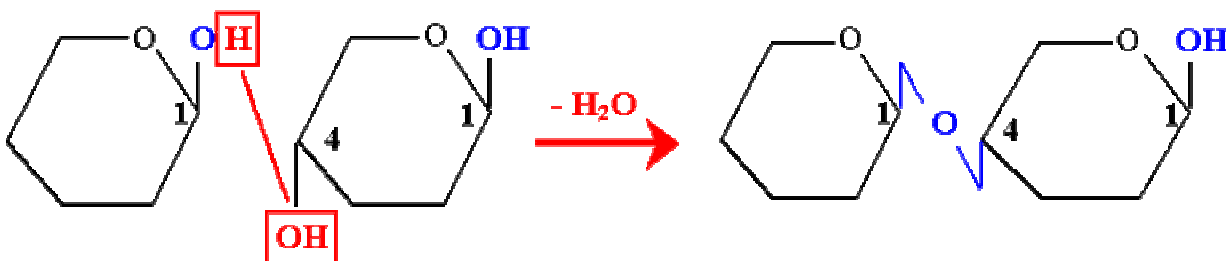
#### a) Formation d'un diholoside non réducteur : liaison osido-oside

Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside.



#### b) Formation d'un diholoside réducteur : liaison osido-ose

Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-ose. Il reste donc dans le diholoside un -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.



*L'association de :*

- **2 oses → un diholoside**
- **3 oses → un triholoside**

## 2) Nomenclature

On donne d'abord :

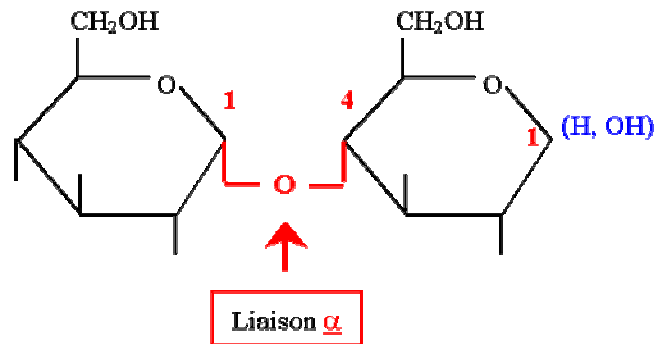
- le nom du premier ose avec la terminaison **-yl**,

Puis :

- les **n° des C engagés dans la liaison osidique** et le nom du deuxième ose avec la terminaison :

- **-ose** si le deuxième hydroxyle engagé est un hydroxyle non hémiacétalique de l'ose (cad un hydroxyle alcoolique).

Maltose =  **$\alpha$ -D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose**



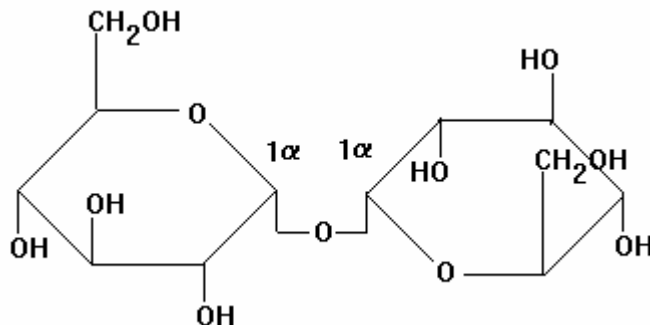
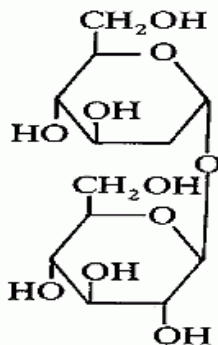
Ex : Le Maltose

- **-oside** si le deuxième hydroxyle engagé est l'hydroxyle hémiacétalique de l'ose.

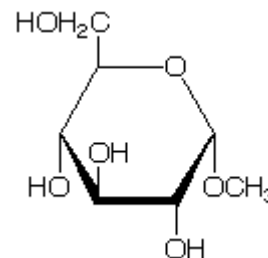
Ex : Le tréhalose

Tréhalose =

**$\alpha$ -D-glucopyranosyl-1-1- $\alpha$ -D-glucopyranoside**



- **-oside** si le deuxième hydroxyle engagé est porté par une substance non glucidique. Ex :  **$\alpha$ -D-méthyl glucopyranoside**



## Exercice n°4.

### 3) Propriétés

- Elle peut être **facilement rompue par hydrolyse acide ménagée** ou par **voie enzymatique**.

**Ex :** La  **$\beta$  galactosidase** détache les molécules de **galactose** impliquées dans une liaison  **$\beta$**

**Ex :** La  **$\beta$  glucosidase** détache les molécules de **glucose** impliquées dans une liaison  **$\beta$** .

### 4) Détermination de la structure d'un oside

- Détermination de la nature des oses

Par **hydrolyse acide** et identification des résidus par **CCM**, **CPG** ou **HPLC**.

- Détermination du mode de liaison des oses identifiés :

On réalise une **méthylation** suivie d'une **hydrolyse acide ménagée** qui coupe toutes les liaisons osidiques et on **identifie** les produits méthylés obtenus.

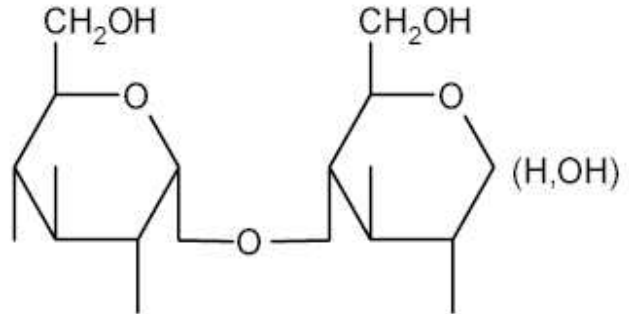
**Les OH non méthylés sont ceux qui participaient à la liaison.**

## Exercices n°5, n°6 et n°7.

### C. PRINCIPAUX DIHOLOSIDES

#### 1) Le maltose

- ❑ L'hydrolyse acide donne deux molécules d' $\alpha$ -D-glucopyranose ; la liaison osidique est entre le C1 et le C4.
- ❑ Réducteur : oui, car la fonction hémiacétalique (OH anomérique) est libre.
- ❑ Origine : peu abondant à l'état libre. Dans le malt, il résulte de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon.

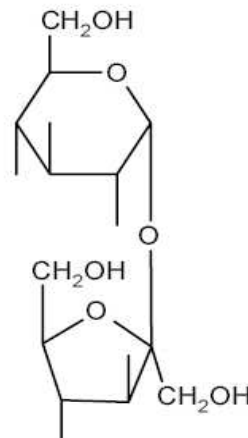


**MALTOSE**

$\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose

#### 2) Le saccharose

- ❑ Non réducteur, car la liaison hémiacétalique est engagée dans la liaison osidique.
- ❑ Pouvoir rotatoire : dextrogyre. Par contre, après hydrolyse, le mélange fructose + glucose est lévogyre, d'où son nom de sucre inverti.
- ❑ Origine : abondant dans le miel, la betterave et la canne à sucre ; c'est le sucre de consommation.

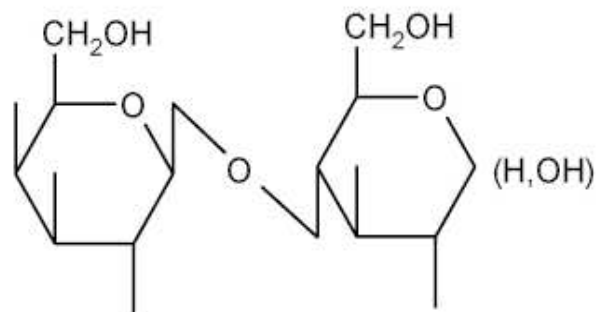


**SACCHAROSE**

$\alpha$ -D-glucopyranosyl (1 → 2)- $\beta$ -D-fructofuranoside

#### 3) Le lactose

- ❑ Réducteur : oui, car la fonction hémiacétalique (OH anomérique) est libre.
- ❑ Origine : Abondant dans le lait, il a un faible pouvoir sucrant.



**LACTOSE**

$\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose

## D. PRINCIPAUX POLYHOLOSIDES

### 1) L'amidon

- Origine : l'amidon représente 30 à 60% du poids sec du tissu végétal. C'est la principale réserve glucidique végétale. Formé lors de la photosynthèse, elle s'accumule sous forme de grains caractéristiques. **Document 5**.  
Aliment glucidique le plus important pour l'homme.
- Structure : l'hydrolyse acide donne un grand nombre de molécules d' $\alpha$ -D-glucopyranose. Il est formé de deux substances différentes :
  - L'amylose 15 à 30 %
  - L'amylopectine 70 à 85 %
 Les proportions varient en fonction de l'origine : pomme de terre, riz ...

**L'AMYLOSE** est formée de chaînes de **250 à 300 résidus d' $\alpha$ -D-glucopyranose** associés par des **liaisons osidiques  $\alpha$ -1-4**. La chaîne d'amylose n'est pas linéaire, elle s'enroule pour former une hélice stabilisée par des liaisons hydrogènes. **Document 6**.

**L'AMYLOPECTINE** possède une **structure ramifiée**. La chaîne principale est formée de résidus  $\alpha$ -D-glucopyranose associés par des **liaisons  $\alpha$ -1-4**. Au point de départ des **branchements**, un résidu **glucose est lié en  $\alpha$ -1-6**.  
**Document 7**.

En présence d'eau iodée :

- **l'amylose** donne une coloration **bleu foncé**
  - **l'amylopectine** donne une coloration **rouge violacée**.
- Propriétés :
    - Solubilité : l'amidon est **insoluble dans l'eau**, par agitation dans l'eau, il se forme le lait d'amidon qui après chauffage à 70°C donne **l'empois d'amidon**.
    - Pouvoir réducteur : non
    - Hydrolyse enzymatique :
      - o L' **$\alpha$ -amylase** coupe les liaisons osidiques  $\alpha$ -1-4 à l'intérieur des chaînes, donnant des dextrines.
      - o La  **$\beta$ -amylase** détache les unités maltose en partant de l'extrémité non réductrice.
      - o L' **$\alpha$ -1-6 glucosidase** coupe les liaisons osidiques 1-6 dans l'amylopectine. **Document 8**.

### 2) Le glycogène

- Origine : Principal polyside de **réserve des cellules animales**. On le trouve dans le foie, les muscles et en petites quantités dans les reins.
- Structure : il possède une **structure ramifiée analogue à l'amylopectine**. Il présente un aspect compact car il est **plus ramifié**.
- Propriétés :
  - Pouvoir réducteur : non.
  - En présence d'eau iodée, coloration **brun acajou**.
  - Hydrolyse enzymatique : par les mêmes enzymes que l'amidon.

### 3) La cellulose

- Origine : constituant fondamental des parois des cellules végétales, c'est un **polyside de structure**. Principal constituant du bois, du papier et du coton.
- Structure : polymère linéaire formé par l'enchaînement de  $\beta$ -D-glucopyranose liés par des liaisons  $\beta$ -1-4. Les molécules de cellulose sont groupées en faisceau de chaînes parallèles formant des microfibrilles stabilisées par des liaisons hydrogènes.

## □ Propriétés :

- Insoluble dans l'eau
- Pouvoir réducteur : non
- Hydrolyse chimique totale par un acide fort et à chaud, donne des molécules de **glucopyranose**.
- Hydrolyse chimique partielle (chlorure de zinc) donne de la **cellobiose** (diholoside)
- Hydrolyse enzymatique : le tube digestif des mammifères ne sécrète pas d'enzymes capables d'hydrolyser les liaisons  $\beta$ -1-4. C'est un aliment **non digestible**, cependant des bactéries du tube digestif des ruminants sont capables de la dégrader grâce à la **cellulase**.

## E. EXEMPLES D'HÉTÉROSIDES

### 1) Définition

Ils résultent de la combinaison d'un glucide avec une partie non glucidique appelée **aglycone**.

Dans les hétérosides naturels, la partie aglycone participe à la liaison osidique.

On trouve :

- **Les O-Hétérosides** : liaison entre l'OH hémiacétalique de l'ose et un **hydroxyle** de la partie aglycone (**ex** : OH libre d'un acide aminé).
- **Les S-Hétérosides** : liaison entre l'OH hémiacétalique de l'ose et un **S** de la partie aglycone.
- **Les N-Hétérosides** : liaison entre l'OH hémiacétalique de l'ose et un **NH<sub>2</sub>** de la partie aglycone (ribose ou désoxyribose avec une base purique ou pyrimidique pour former les nucléotides, ou avec la fonction amine libre d'un acide aminé)

### 2) Quelques exemples

- **Les glycoprotéines** : résultent de l'association d'une partie glucidique et d'une partie protéique. Elles sont très répandues dans les tissus conjonctifs, le sérum et les membranes plasmiques.
- **Les glycolipides** : résultent de l'association d'une partie glucidique et d'une partie lipidique par des liaisons esters. Ils sont très répandus dans les membranes plasmiques où ils participent aux phénomènes de reconnaissance (ex : groupes sanguins).
- **Certains coenzymes** : renferment des molécules d'oses, comme le **NAD, NADP, CoA**.

## III. MÉTHODES D'ANALYSE DES GLUCIDES

### A. EXTRACTION

Les glucides étant solubles dans l'eau, on les extrait à l'aide d'une **solution aqueuse à ébullition** et **après broyage** du matériel.

La solution doit être neutre pour éviter l'hydrolyse.

L'addition d'éthanol évite toute hydrolyse enzymatique.

Pour les hétérosides, il faut précéder l'extraction d'une hydrolyse ou d'une dénaturation de manière à libérer la fraction osidique.

## B. PURIFICATION

Nécessite des opérations :

- de **déprotéinisation** (défécation),
- de **délipidation** par les solvants organiques
- de **dialyse** pour éliminer les substances minérales.

La pureté de l'extrait est contrôlée en mettant en évidence ou en dosant les autres constituants :

- Sur cendres pour les minéraux
- Dosage de l'azote total pour les protéines
- Absorption dans l'UV à 260 nm pour les acides nucléiques.

## C. FRACTIONNEMENT

Par méthodes **électrophorétiques** et **chromatographiques**.

## D. IDENTIFICATION ET DOSAGES

- Par méthodes physiques : polarimétrie, réfractométrie.
- Par méthodes chimiques : réductimétriques (Bertrand, DNS)
- Par méthodes furfuraliques : colorimétrie
- Par chromatographies : sur papier, CCM, HPLC gazeuse.
- Par méthodes enzymatiques : glucose-oxydase, hexokinase, glucokinase

*Voir TP.*