

LES GLUCIDES

Sous chapitre 3

LES OSIDES

Bien qu'il existe des oses à l'état libre dans des tissus animaux ou végétaux, ils sont généralement soit sous forme condensée avec d'autres sucres : **holosides**, soit associés avec d'autres molécules : **hétérosides**.

Selon que ces associations sont de taille modeste ou de grande taille, on parle de **oligoholosides** (de diholoside jusqu'à une dizaine d'oses), ou de **polyholosides** (jusqu'à 3000 oses).

On distingue également des **polyholosides homogènes ou hétérogènes** selon qu'ils sont composés d'un seul type d'oses ou de plusieurs variétés d'oses.

L'hydrolyse d'un oside libère donc aux moins deux oses, ou un ose et une partie aglycone.

La liaison entre deux oses ou éventuellement une partie aglycone est appelée **liaison osidique** (ou glycosidique).

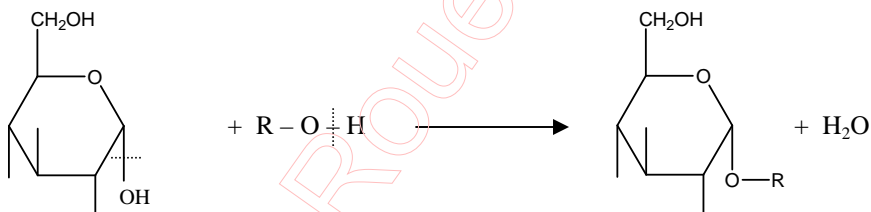
I. LA LIAISON OSIDIQUE

1°) Définition

Une liaison osidique est formée par condensation :

- de l'hydroxyle de la **fonction hémiacétalique** porté par le carbone anomérique d'un ose (C₁ pour les aldoses, C₂ pour les cétooses),
- d'un groupement -OH (ou -NH₂ ou -SH) d'une autre molécule.

Exemple :



Ose : fonction hémiacétalique libre

Oside : fonction hémiacétalique engagée dans la liaison osidique

Si R représente un autre ose, on obtient un holoside.

Si R représente un aglycone, on obtient un hétéroside. On parle alors de :

- O-hétéroside : hétéroside d'alcools ou de phénols,
- N-hétéroside : hétéroside d'amines,
- S-hétéroside : hétéroside de thiol.

La participation du -OH hémiacétalique d'un ose est obligatoire pour avoir une liaison osidique.

La liaison osidique va bloquer la forme anomère de l'ose engageant sa fonction hémiacétalique dans une conformation : soit α , soit β . Selon la configuration du carbone anomérique engagé dans la liaison, on obtiendra donc 2 positions possibles pour la liaison osidique : **position α ou position β** .

Chaque oside est ainsi caractérisé par la stéréospécificité de sa liaison osidique.

La liaison osidique bien que relativement stable à pH 7, peut être rompue par **hydrolyse**.

Dans les conditions cellulaires, l'hydrolyse de la liaison osidique est exergonique, donc énergétiquement possible, mais elle nécessite une catalyse enzymatique pour se produire à une vitesse appréciable. Les enzymes qui interviennent dans cette catalyse, appelées **osidases**, présentent une **spécificité du type de liaison** (nature de l'ose engagé par son -OH hémiacétalique et parfois position α ou β).

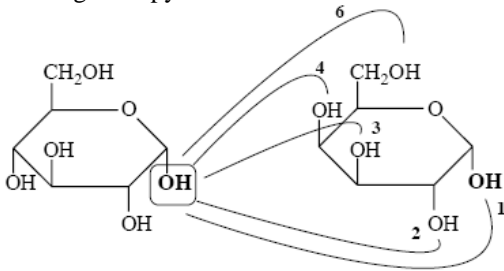
In vitro, cette hydrolyse peut être obtenue en milieu acide (pH 1 à 2) et à chaud (60°C) en une heure environ.

2°) Les différents types de liaisons osidiques entre 2 oses

Un diholoside est formé par la condensation de 2 oses liés par une liaison osidique :

- un des oses est obligatoirement engagé par le groupement **-OH de sa fonction hémiacétalique**,
- l'autre ose peut être lié :
 - par un **-OH** d'une de ses fonctions alcools, primaire ou secondaires
→ cet ose conserve sa fonction hémiacétalique libre et le diholoside formé est **réducteur** (et présente le phénomène de mutarotation),
 - par le **-OH** de sa fonction hémiacétalique
→ le diholoside formé n'est donc **pas réducteur** (et ne présentera pas de phénomène de mutarotation) car il n'y a aucune fonction hémiacétalique libre (toutes les 2 engagées dans la liaison osidique).

Exemple : Différentes possibilités pour lier l' α D-glucopyranose engagé par son **-OH hémiacétalique** à l' α D-galactopyranose



- Si liaison $C_1 \rightarrow C_1$: diholoside non réducteur
- Si liaison $C_1 \rightarrow C_2, C_3, C_4, \text{ ou } C_6$: diholoside réducteur

3°) Nomenclature et convention

Un diholoside, donc une liaison osidique, est caractérisé :

- par la nature des 2 oses qui le constituent et par leur forme cyclique (pyrane ou furane),
- par la configuration anomérique de la liaison osidique,
- et si le diholoside est réducteur, par le numéro de l'atome de C portant la fonction alcool impliquée dans la liaison.

Génériquement, le nom de l'oside sera :

X...osyl (α ou β 1 \rightarrow n) Y...ose

X...osyl (α ou β 1 \rightarrow α ou β 1) Y...oside

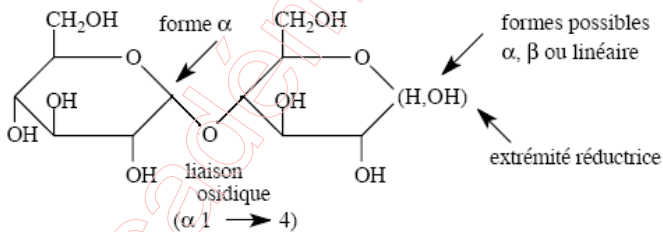
avec n : numéro du C autre que anomérique

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

La terminaison du nom de chaque ose dans la nomenclature d'un oside a une signification bien précise :

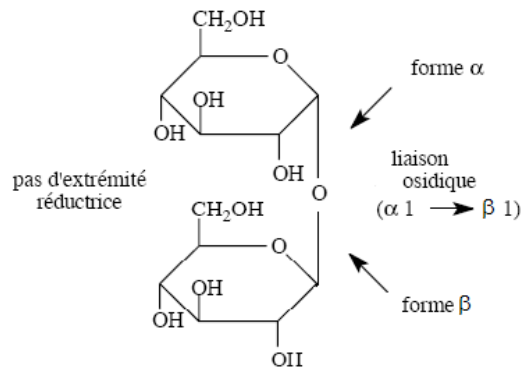
- **...ose** : cela signifie que la fonction hémiacétalique de l'ose est libre (ose engagé par une fonction alcool),
- **...osyl** : cela signifie que la fonction hémiacétalique du premier ose est engagé dans la liaison osidique,
- **...oside** : cela signifie que la fonction hémiacétalique du dernier ose est engagé dans la liaison osidique.

1^{er} exemple



D-glucopyranosyl (α 1 \rightarrow 4) D-glucopyranose
oside réducteur

2^{ème} exemple



D-glucopyranosyl (α 1 \rightarrow β 1) D-glucopyranoside
oside non réducteur

Remarque : Dans la représentation d'un oside, il faut organiser convenablement les molécules les unes par rapport aux autres pour éviter de tracer des liaisons osidiques d'une longueur exagérée ou avec des coudes (en représentation chimique conventionnée, un coude = un carbone, or il n'y a pas de carbone au sein de la liaison osidique).

4°) Méthodes d'étude de la liaison osidique

Lorsqu'on étudie un oside, il faut d'abord déterminer la nature de ses oses constitutifs. Pour cela, les osides sont hydrolysés en milieu acide, de manière à rompre toutes les liaisons osidiques, puis les oses sont séparés par des techniques chromatographiques, identifiés et dosés individuellement.

Dans le cas d'hétérosides, il faut aussi déterminer la nature de l'aglycone.

Il reste ensuite à déterminer le mode de liaison entre les oses constitutifs. Pour cela, plusieurs méthodes d'analyse peuvent être utilisées.

a) Méthylation des hydroxyles libres

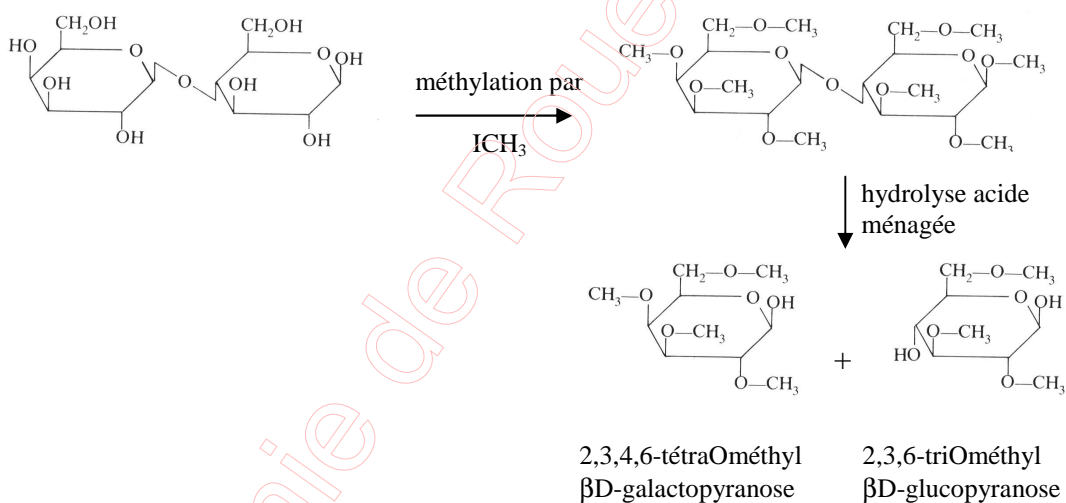
Si on fait agir un agent méthyliant tel que ICH_3 sur un oside, seuls les $-\text{OH}$ libres formeront un ether-oxyde du méthanol.

Pour analyser la structure de l'oside, on poursuit l'expérience par une hydrolyse acide ménagée : les liaisons osidiques seront rompues, ainsi que l'éventuelle méthylation portant sur la fonction hémiacétalique (peu stable).

→ cf sous chapitre 2 : Propriétés des oses

Les produits obtenus sont ensuite séparés, identifiés et dosés ce qui permet de déduire la position des $-\text{OH}$ en gagés dans la (ou les) liaison(s) osidique(s).

Exemple



Analyse des résultats obtenus :

- Seul le C_1 du β galactopyranose ne présente pas de méthylation : c'est donc le seul C qui pouvait être engagé dans la liaison osidique avec le glucose.
- Les C_1 et C_4 du β glucopyranose ne présentent pas de méthylation : l'un ou l'autre était donc engagé dans la liaison osidique.

Or on sait que l'hydrolyse acide ménagée élimine la méthylation sur la fonction hémiacétalique du C_1 même si celle-ci avait eu lieu, alors qu'il n'existe aucune autre explication que la liaison avec le galactose pour l'absence de méthylation sur le C_4 .

Il ne peut donc s'agir que d'une liaison de type ($\beta 1 \rightarrow 4$).

L'oside étudié est le D-galactopyranosyl ($\beta 1 \rightarrow 4$) βD -glucopyranose.

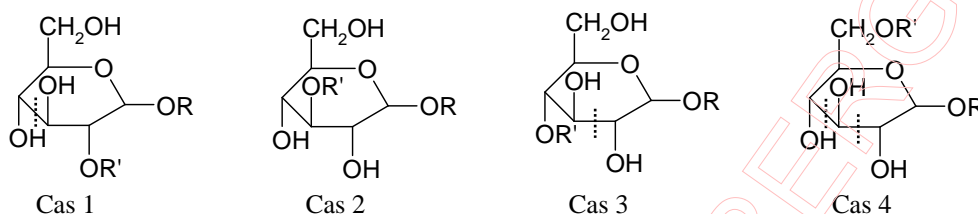
b) Oxydation par l'acide périodique

L'acide périodique oxyde les molécules qui possèdent deux groupements hydroxyles libres et contigus, ou un groupement hydroxyle et une fonction aldéhyde (ou hémiacétalique) libres et contigus.

→ cf sous chapitre 2 : Propriétés des oses

Lorsqu'un groupement hydroxyle est engagé dans une liaison osidique, il n'est donc plus libre et ne peut plus être oxydé par l'acide périodique. Cela modifie donc les sites d'oxydation périodique sur la molécule par rapport aux résultats obtenus pour le même ose sous forme libre.

Exemples



Cas 1 : Des liaisons osidiques engagent le C₁ et le C₂ du résidu osidique → 1 molécule HIO₄ consommée par résidu osidique et pas de résidu monocarboné libéré

Cas 2 : Des liaisons osidiques engagent le C₁ et le C₃ du résidu osidique → pas d'oxydation périodique possible

Cas 3 : Des liaisons osidiques engagent le C₁ et le C₄ du résidu osidique → 1 molécule HIO₄ consommée par résidu osidique et pas de résidu monocarboné libéré

Cas 4 : Des liaisons osidiques engagent le C₁ et le C₆ du résidu osidique → 2 molécules HIO₄ consommées par résidu osidique et un acide méthanoïque libéré (C₃)

Par contre, on voit que cette analyse ne permet pas de différencier des liaisons de type (1→2) ou de type (1→4).

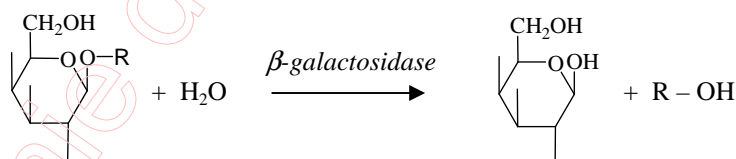
c) Action des osidases

Dans les conditions cellulaires, l'hydrolyse de la liaison osidique est catalysée par des enzymes, appelées **osidases**, qui présentent une **spécificité du type de liaison**.

Elles sont spécifiques de l'ose engagé par son -OH hémiacétalique dans la liaison osidique.

Elles peuvent aussi parfois présenter une stéréospécificité concernant la position α ou β.

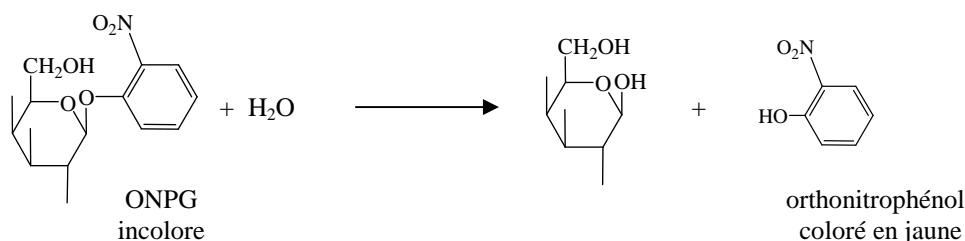
Exemple : β-galactosidase = β-galactoside hydrolase
 → spécificité de réaction : hydrolyse d'une liaison osidique
 → spécificité de substrat : tous les β-galactosides = osides constitués d'un galactose engagé par son -OH hémiacétalique en position β dans la liaison osidique, quelquesoit la molécule apportant le 2^{ème} groupement engagé dans la liaison osidique : **spécificité de substrat large**



formule générale
d'un β-galactoside

On peut mettre à profit cette spécificité de substrat large pour rechercher la présence de l'enzyme ou la doser en utilisant le substrat synthétique ONPG, dont l'hydrolyse libère un produit coloré facilement décelable et dosable.

ONPG = orthonitrophényl βD-galactopyranosyl



II. LES PRINCIPAUX DIHOLOSIDES

Trois diholosides existent à l'état libre : le lactose, le saccharose et le thréalose ; d'autres proviennent de l'hydrolyse de polyosides.

Ils correspondent tous à la condensation de 2 molécules d'hexoses avec élimination d'une molécule d'eau : leur formule brute est donc $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ils sont classés en fonction de leur pouvoir réducteur, conséquence de la nature de la liaison osidique.

1°) Les diholosides réducteurs

Ce sont des osides qui possèdent une fonction hémiacétalique libre et qui peuvent se présenter sous deux formes anomères en équilibre (phénomène de mutarotation).

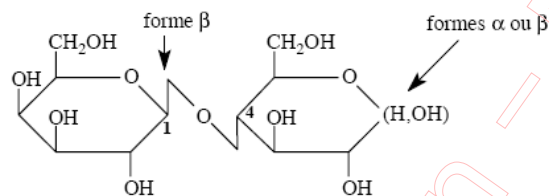
a) Le lactose

C'est le principal glucide présent dans le lait des mammifères dans lequel il est retrouvé à un taux d'environ 5%, soit 50 g/L.

Il est formé de glucose et de galactose reliés par une **liaison de type ($\beta 1 \rightarrow 4$)**.

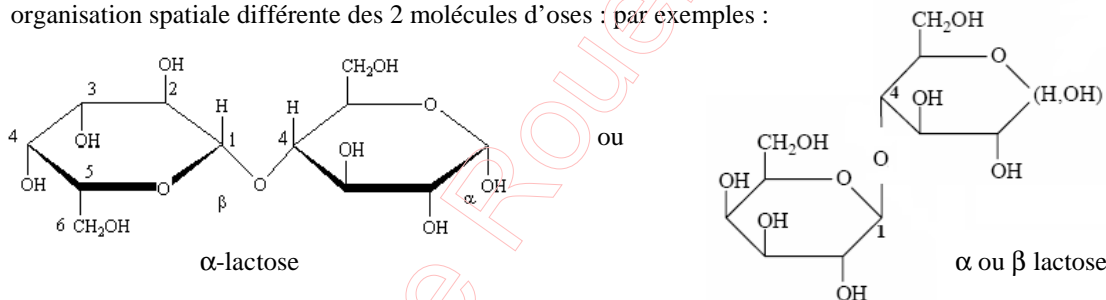
Nomenclature : **D-galactopyranosyl ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose**

en abrégé : D-Gal ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-Glc



→ On peut donc obtenir les 2 anomères α ou β pour le lactose.

Pour éviter l'écriture d'une liaison osidique avec un « coude », il faut choisir une représentation avec une organisation spatiale différente des 2 molécules d'oses : par exemples :



Une β -galactosidase intestinale appelée lactase, ancrée dans la membrane des entérocytes, catalyse l'hydrolyse du lactose en glucose et galactose qui peuvent être absorbés.

Le lactose est le principal substrat de fermentation utilisé par les lactobacillus qui produisent de l'acide lactique à la base des fermentations fromagères.

b) Le maltose et l'isomaltose

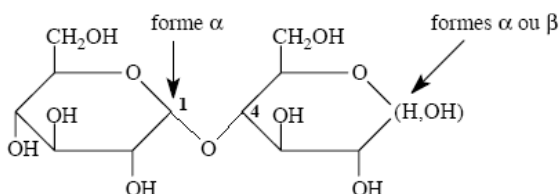
Le maltose est un produit intermédiaire dans l'hydrolyse des polyholosides de réserve amidon ou glycogène.

Elle est présente en grande quantité dans l'orge germé ou « malt » : placées dans de bonnes conditions d'humidité, de température et en présence d'oxygène, les cellules végétales fabriquent les enzymes qui vont catalyser l'hydrolyse des réserves d'amidon des graines.

Il est formé de 2 glucoses reliés par une **liaison de type ($\alpha 1 \rightarrow 4$)**.

Nomenclature : **D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose**

en abrégé : D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-Glc



L'hydrolyse du maltose est catalysée par des α -glucosidases (ou « maltases ») qui catalysent spécifiquement l'hydrolyse d'une liaison osidique qui engage la fonction hémiacétalique de l'anomère α du glucose. Elles sont synthétisées par les cellules intestinales, végétales, par les levures (rôle dans la fabrication du pain) et certaines bactéries.

A côté du maltose, il existe aussi le **isomaltose**, lui aussi produit de dégradation de l'amidon ou du glycogène. Il est formé de 2 glucoses reliés par une **liaison de type ($\alpha 1 \rightarrow 6$)**.

Nomenclature : **D-glucofuranosyl ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-glucofuranose**

c) Le cellobiose

C'est un produit de la dégradation de la cellulose. Il est très proche du maltose dont il diffère uniquement par la configuration du carbone anomérique du premier glucose en position β .

Il est formé de 2 glucoses reliés par une **liaison de type ($\beta 1 \rightarrow 4$)**.

Nomenclature : **D-glucofuranosyl ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-glucofuranose**

2°) Les diholosides non réducteurs

Ce sont des diholosides dans lesquels les 2 oses sont engagés par leur fonction hémiacétalique ce qui bloque les 2 oses dans l'une ou l'autre des 2 formes anomères : il n'y a donc pas de pouvoir réducteur pour ces osides. Ces osides présenteront un pouvoir rotatoire mais pas de phénomène de mutarotation.

a) Le saccharose

Le Saccharose est un sucre très abondant chez les végétaux : c'est une forme de réserve retrouvée dans les tiges de la canne à sucre ou dans les racines des betteraves.

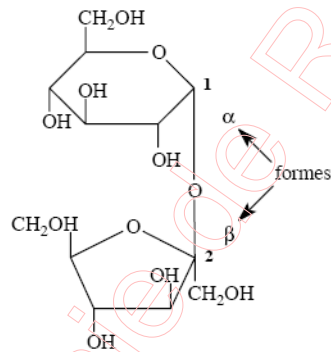
On le retrouve également dans les fruits ou le miel.

Il possède un grand pouvoir sucrant, d'où sa place économique importante.

Il est formé de glucose et de fructose reliés par une **liaison de type ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$)**.

Nomenclature : **D-glucofuranosyl ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-fructofuranoside**

en abrégé : D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru



Le saccharose peut aussi être appelé :

D-fructofuranosyl ($\beta 2 \rightarrow \alpha 1$) D-glucofuranoside

L'hydrolyse du saccharose peut être catalysée par 2 enzymes : soit une α -glucosidase, soit une β -fructosidase.

- La saccharase intestinale est une α -glucosidase, c'est-à-dire qu'elle catalyse aussi bien l'hydrolyse du saccharose que du maltose (d'ailleurs saccharase intestinale = maltase intestinale = même enzyme).
- La saccharase des levures par contre est une β -fructosidase (elle ne peut donc pas catalyser l'hydrolyse du maltose). Cette enzyme est aussi appelée invertase car les produits d'hydrolyse du saccharose ont un pouvoir rotatoire inverse de celui du saccharose.

Le saccharose est dextrogyre ($\alpha^{\circ}_{\text{saccharose}} = + 66,7 \text{ }^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$). Or après hydrolyse, le mélange équimoléculaire de glucose ($\alpha^{\circ}_{\text{D-glucose}} = + 52,5 \text{ }^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$) et fructose ($\alpha^{\circ}_{\text{D-fructose}} = - 92,4 \text{ }^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$) obtenu est lévogyre puisque le pouvoir rotatoire spécifique du fructose est négatif et plus grand en valeur absolue que celui du glucose :

$$\alpha_{\text{solution après hydrolyse}} = \alpha_{\text{glu}} \times l \times C_{\text{glu dans solution}} + \alpha_{\text{fru}} \times l \times C_{\text{fru dans solution}} \quad \text{avec} \quad C_{\text{glu}} = C_{\text{fru}}$$

Il y a donc inversion du pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose après hydrolyse, d'où le nom de « sucre inversé » donné au mélange équimoléculaire de glucose et de fructose.

Cette hydrolyse peut être utilisée pour la préparation de sirop de glucose à partir du saccharose. Le glucose formé peut ensuite être transformé en isoglucose (mélange de 45% de glucose et de 55% de fructose) de pouvoir sucrant plus élevé par action de la glucose isomérase.

b) Le tréhalose

C'est un diholoside que l'on retrouve dans les champignons, les bactéries, ou encore dans l'hémolymphe des insectes. De nombreux organismes l'accumulent en réponse à des chocs thermiques (froid) ou à la dessiccation.

Il est formé de 2 glucose reliés par une **liaison de type ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$)**.

Nomenclature : **D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) D-glucopyranoside**

en abrégé : D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) D-Glc

3°) Les disaccharidases

Ces enzymes catalysent l'hydrolyse uniquement des diholosides et n'ont aucune action sur des polyosides d'ordre supérieur.

Elles présentent une spécificité de substrat vis-à-vis de l'ose engagé par sa fonction hémiacétalique dans la liaison osidique et aussi souvent une stéréospécificité concernant la position α ou β : **spécificité primaire**.

Elles peuvent aussi présenter une **spécificité secondaire** concernant la nature du 2^{ème} ose ou de la position du 2^{ème} groupement hydroxyle engagé dans la liaison osidique : ainsi, ce ne sont pas les mêmes enzymes qui catalysent l'hydrolyse du maltose, isomaltose, saccharose ou thréalose, tous les quatre des diholosides du type D-glucopyranose ($\alpha 1 \rightarrow x$) ose₂.

Les plus importantes sont :

- lactase : β -galactosidase spécifique de la liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$) du lactose
- maltase = saccharase : α -glucosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow 4$) ou ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) retrouvée dans le maltose et le saccharose, mais elle n'agit pas sur l'isomaltose, ni sur le thréalose,
- isomaltase : α -glucosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) retrouvée dans l'isomaltose, mais elle n'agit pas sur le maltose, le saccharose ou le thréalose
- invertase : β -fructosidase spécifique de la liaison ($\beta 2 \rightarrow \alpha 1$) du saccharose
- cellobiase : β -glucosidase spécifique de la liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$) du cellobiose
- thréalase : α -glucosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) retrouvée dans le thréalose

4°) Autres oligoholosides

A côté de ces diholosides, il existe quelques autres oligoholosides d'intérêt biologique :

- **triholosides dérivés du saccharose** :

Gentianose : retrouvé dans la gentiane

= D-glucopyranosyl ($\beta 1 \rightarrow 6$) D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-fructofuranoside

Raffinose : présent dans la betterave et éliminé au cours du raffinage du sucre (gênerait la cristallisation)

= D-galactopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-fructofuranoside

- **certains antibiotiques** dérivés de diholosides condensés sur un 3^{ème} cycle (ex : la streptomycine).

- **les α -galactosides** sont des oligosaccharides de réserve chez les végétaux, comprenant un ou plusieurs résidus α D-galactopyranosyl liés en ($\alpha 1 \rightarrow 6$) au résidu glucose du saccharose, ou par la même liaison entre eux.

	D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru	Saccharose
	D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru	Raffinose
	D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru	Stachyose
	D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glc ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fru	Verbascose
	etc ...	

Les glucides des graines et farines des légumineuses (pois, haricot, soja) contiennent tous ces α -galactosides en proportions variables, le soja en étant le plus riche. Ces substances sont indigestes pour l'homme.

Ces glucides sont thermostables et ne sont pas dégradés par les enzymes digestives des animaux supérieurs (qui n'ont pas d' α -galactosidase). Par conséquent, ces glucides ne sont pas absorbés par l'intestin grêle et lorsqu'ils arrivent au niveau du colon, ils sont fermentés par les micro-organismes ce qui peut être à l'origine de désordre intestinaux (flatulences et diarrhées).

III. LES POLYHOLOSIDES

Ils sont constitués par l'enchaînement de quelques dizaines jusqu'à **plusieurs milliers** de résidus d'oses.

On parle aussi de **polysaccharides**.

Ce sont donc des macromolécules pouvant atteindre de très fortes masses molaires.

Ils remplissent dans la nature 2 types de fonctions principales :

- ils servent de forme de **réserve énergétique glucidique** (amidon, glycogène ...),
- ils jouent un **rôle structural** dans certaines cellules (cellulose, chitine...).

Dans les polymères de réserves, les unités d'oses (ou de dérivés d'oses) sont reliées le plus souvent par les liaisons osidiques en position α , alors que pour les polymères de structure, ce sont les liaisons de type β qui sont les plus courantes.

On distingue :

- les **polyholosides homogènes** (ou homoglycanes) formés d'un seul type d'oses ou dérivés d'oses :
 - glucosanes formés par condensation de glucose uniquement ; ce sont les plus abondants (amidon, glycogène, cellulose, dextrans),
 - autres hexosanes : galactanes formés par condensation de galactose, mannanes, fructosanes...
 - pentosanes : arabanes des pectines, xylanes...
- les **polyholosides hétérogènes** (ou mixtes ou hétéroglycanes) formés à partir de plusieurs types d'oses ou dérivés d'oses (souvent limité à 2 types) :
 - **gomme** : sécrétion des « gommiers » comme les accacias (galactoarabanes très ramifiés)
 - **agarose ou agar-agar** : extrait d'algues rouges (polyoside complexe de D et L-galactose sulfaté) très utilisés en microbiologie pour la préparation de milieux de culture gélifiés,
 - **carraghénates** : extraits d'algues utilisés comme épaississants et gélifiants en industrie alimentaire (polymère d'unités diosidiques de galactose sulfaté appelées carrabiose),
 - **polyuronides** : polymères d'acides uronique
 - **alginates** : extrait d'algue brune (polymères d'acide β D-mannuronique et α L-guluronique),
 - polymère d'unités ester méthylique de l'acide D-galacturonique liés par des liaisons de type (β 1 \rightarrow 4) : constituant majeur de la **pectine** des parois cellulaires
 - hétéroglycanes des capsules bactériennes...

Les polyholosides hétérogènes sont souvent utilisés comme additif alimentaire pour leur rôle d'**agents de texture**. Ce sont en effet des hydrocolloïdes, présentant un pouvoir épaississant et gélifiant.

1°) L'amidon

C'est la principale **forme de réserve énergétique glucidique des végétaux**.

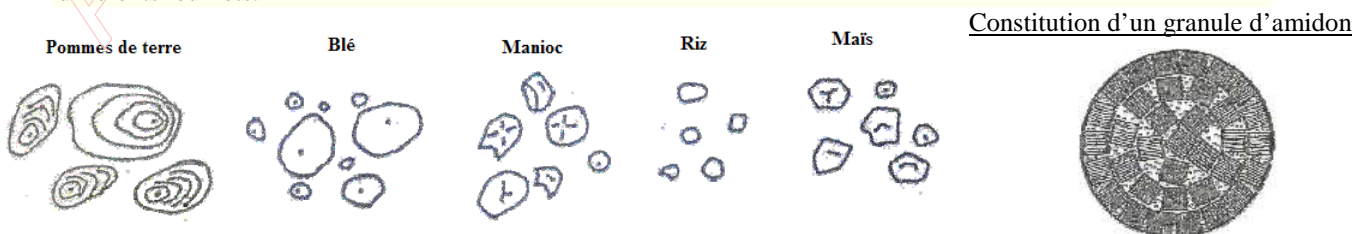
Il est abondant dans les graines et les tubercules, et peut représenter jusqu'à 60 % du poids sec d'un végétal.

C'est une molécule fondamentale pour l'alimentation humaine et comme sucre lent, il représente le premier aliment énergétique chez l'Homme (blé, riz, maïs, pomme de terre, manioc...).

Il est retrouvé sous forme de petits **grains d'amidon insolubles** appelés **amyloplastes**, de forme et structure variables ; puisqu'il est insoluble, il est sans influence sur la pression osmotique interne des cellules d'où l'importante possibilité de stockage.

L'amidon est en fait formé de deux polysaccharides : l'amylose et l'amylopectine.

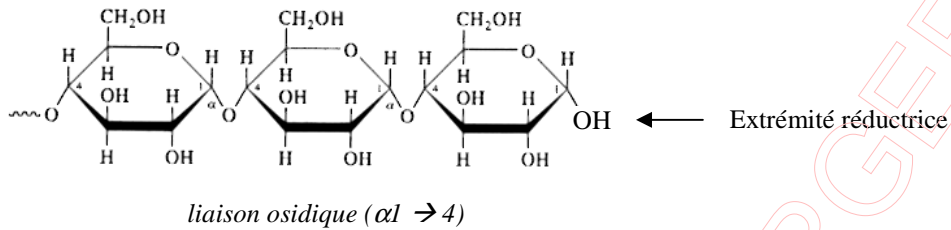
L'amylopectine est organisée en feuillets, l'amylose forme une zone amorphe moins bien organisée entre les différents feuillets.



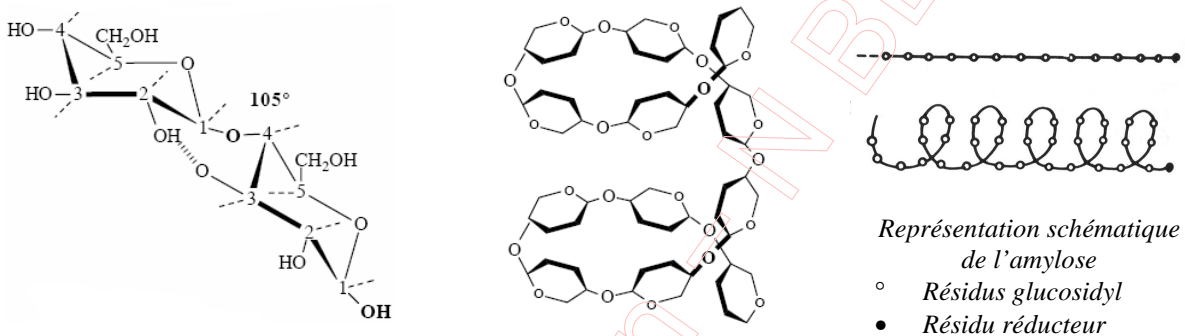
a) L'amylose

Elle représente 15 à 30% de la masse de l'amidon.

C'est un **polymère linéaire de résidus glucose** (300 à 1000 résidus) reliés par des **liaisons osidiques ($\alpha 1 \rightarrow 4$)**
 $\rightarrow [D\text{-glucopyranosyl } (\alpha 1 \rightarrow 4)]_n$



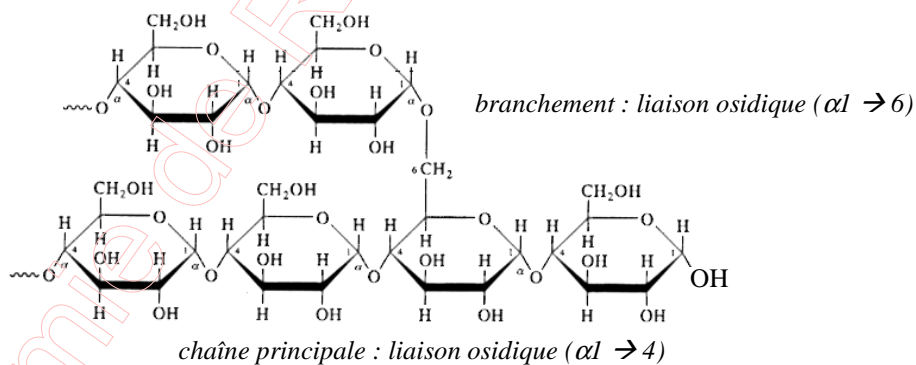
Cette longue chaîne prend une **forme spatiale hélicoïdale** à 6 résidus de glucose par tour d'hélice, stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle en C₂ du premier cycle et en C₃ du deuxième cycle.



b) L'amylopectine

Elle représente 70 à 85% de la masse de l'amidon.

Elle diffère de l'amylose du fait qu'il s'agit d'un **polymère ramifié** : les résidus glucose sont associés en chaînes linéaires par des **liaisons osidiques de type ($\alpha 1 \rightarrow 4$)**, et on observe des **ramifications par branchement** entre chaînes par des **liaisons de type ($\alpha 1 \rightarrow 6$)**.



La totalité de la molécule peut atteindre plus de 40000 résidus glucosidyls et des masses moléculaires de l'ordre de 1 million de Dalton.

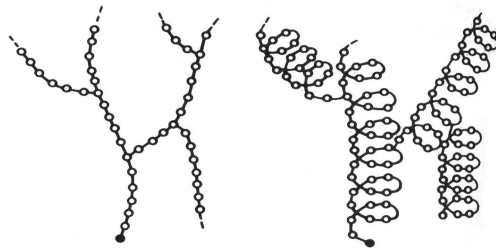
Plusieurs analyses ont permis de déterminer la structure de l'amylopectine :

- la méthylation suivie d'hydrolyse acide ménagée donne :
 - quelques résidus 2,3-diOméthyl D-glucopyranose correspondants aux points de branchement,
 - quelques résidus 2,3,4,6-tétraOméthyl D-glucopyranose correspondants aux extrémités réductrices,
 - une majorité de résidus 2,3,6-triOméthyl D-glucopyranose correspondants aux résidus intermédiaires.
 - les amylases, enzymes capables de digérer l'amylose, n'hydrolyse que partiellement l'amylopectine.
- Ces résultats et leurs quantifications ont permis de déduire la structure ramifiée de l'amylopectine, et de trouver en moyenne une ramification tous les 20 à 25 résidus, chaque branche contenant une vingtaine de résidus.

De plus les branchements sont plus resserrés du côté de l'extrémité réductrice de la chaîne.

Enfin, certaines branches sont elles mêmes ramifiées.

Contrairement à la structure étirée en hélice de l'amylose, la molécule d'amylopectine prend une structure arborescente compactée que l'on peut ainsi schématiser :



Représentation schématique de l'amylopectine

- Résidu glucosidyl
- Résidu réducteur

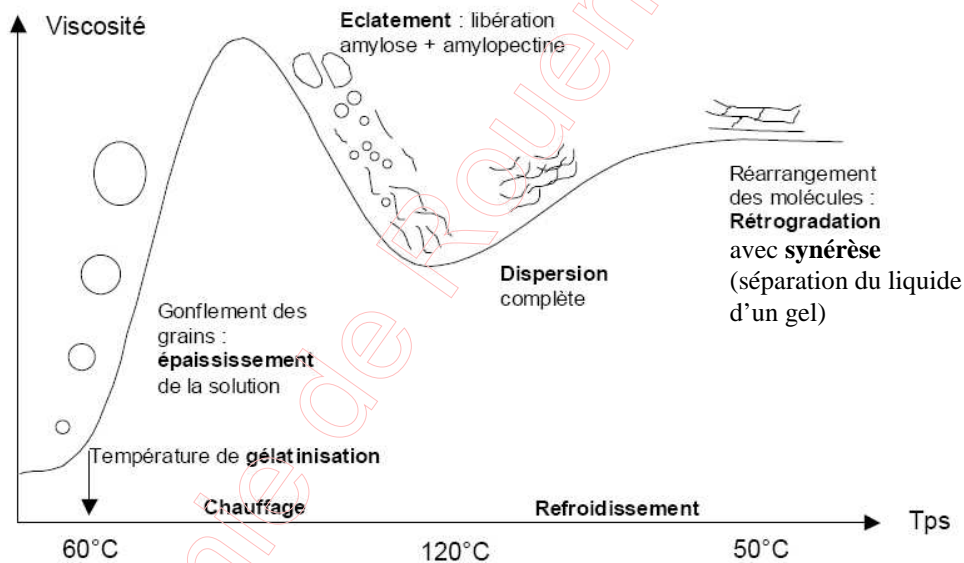
c) Propriétés de l'amidon

Selon l'origine de l'amidon, les pourcentages d'amylose et d'amylopectine peuvent varier ; il est donc plus exact de parler **des amidons**. On sait par exemple que en panification, tous les amidons n'ont pas forcément les mêmes propriétés et ne sont pas tous panifiables.

L'amidon se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Bien que **très hydrophile** (présence de très nombreux groupements hydroxyles polaires) il est **insoluble dans l'eau froide** : en dessous de 60°C, sa dispersion dans l'eau est réversible et on obtient alors une suspension d'amidon instable, blanche, encore appelée lait d'amidon.

Il **devient soluble après chauffage** au dessus de 60°C, température à laquelle on obtient la **gélatinisation** qui est un processus de dispersion irréversible. Au cours du chauffage les grains d'amidon s'hydratent, gonflent, et il se forme un gel, solution colloïdale translucide appelée empois d'amidon, qui prend un aspect plus ou moins visqueux après refroidissement. Ce gel peut se rétrograder, sa viscosité diminue puis il précipite.



Cette propriété est utilisée pour la fabrication d'empois et de colle.

L'amidon est également utilisé en industrie alimentaire comme gélifiant et épaississant (pour les sauces, potages...), agents stabilisant des émulsions alimentaires ou agent de remplissage grâce à son pouvoir de rétention de l'eau (pour saucisses...).

Bien que ce polyholoside présente quelques extrémités réductrices, il n'exprime **pas de pouvoir réducteur** à cause de la trop faible densité moléculaire de ces extrémités (une fonction réductrice pour environ 1000 résidus).

En présence d'eau iodée ou de lugol (solution d'iode dans l'iodure), l'amidon se colore en bleu.

Cette coloration est due au fait que les molécules d'iode I_2 pénètrent dans les hélices d'amidon (2 molécules I_2 par tour d'hélice) en établissant des interactions avec les groupements hydroxyles des résidus glucose. Dans cet environnement, les molécules de I_2 présentent des modifications de leur spectre d'absorption, qui explique l'apparition d'une **couleur bleue caractéristique de l'iode en présence d'amidon**.

Cette coloration disparaît d'ailleurs par chauffage car sous l'effet de l'augmentation de l'agitation moléculaire, les liaisons H qui maintiennent la structure en hélice sont rompues et l'aspect hélicoïdal disparaît, donc il n'y a plus possibilité d'interaction avec l'iode.

d) Hydrolyse de l'amidon

L'hydrolyse totale de l'amidon libère uniquement du D-glucopyranose. Elle peut se dérouler dans différentes conditions :

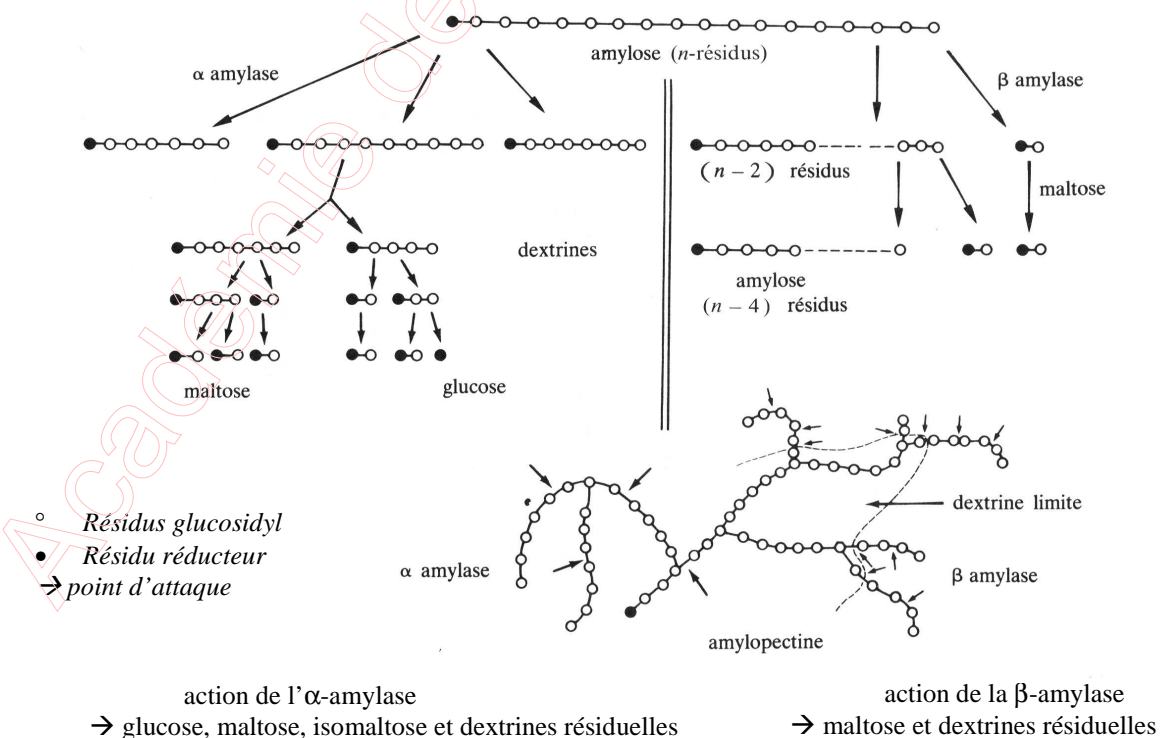
➤ Hydrolyse chimique, en milieu acide et à chaud

L'hydrolyse s'effectue au hasard, en milieu de chaîne, et libère des composés intermédiaires de plus en plus courts appelés dextrines. Cette hydrolyse n'est souvent que partielle en libère un mélange de glucose, de maltose et de dextrines courtes.

➤ Hydrolyses enzymatiques

Catalysées par des **amylases**, l'hydrolyse aboutit essentiellement à du **maltose** (D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose). En fait, on distingue plusieurs types d'enzymes, d'origine diverse, capables de catalyser l'hydrolyse de l'amidon :

- **α -amylases ou endo α -glucosidases** : elles catalysent l'hydrolyse des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 4$) au hasard au milieu des chaînes ; cette hydrolyse libère essentiellement du maltose mais aussi de l'isomaltose (D-glucopyranosyl ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-glucopyranose correspondant au branchement de l'amylopectine), des monomères de glucose et des dextrines résiduelles.
Ces enzymes sont retrouvées chez les animaux (salive, suc pancréatique, suc intestinal), végétaux et bactéries.
- **β -amylases ou exo α -glucosidases** : elles catalysent l'hydrolyse des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 4$) successivement à partir des extrémités non réductrices et libèrent à chaque fois une unité maltose ; cette hydrolyse conduit à un mélange de maltose et de dextrines résiduelles encore appelées « dextrines limite » correspondant aux zones de ramifications.
Au cours de l'hydrolyse, il y a inversion de la position de la fonction hémiacétalique libérée, et c'est en fait l'anomère β du maltose qui est libéré, d'où le nom de ces enzymes β -amylases.
Ces enzymes sont retrouvées dans les graines en germination (exemple : malt) et les bactéries.
- **($\alpha 1 \rightarrow 6$) glucosidases ou enzymes débranchantes** : elles catalysent l'hydrolyse des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 6$) au niveau des ramifications et au niveau de l'isomaltose.



Remarques :

- Le maltose et les dextrines issus de l'hydrolyse de l'amidon présentent un pouvoir réducteur.
- L'hydrolyse de l'amidon dans l'industrie est rarement totale. On exprime le degré d'hydrolyse en Dextrose Equivalent (DE) qui est le pourcentage en masse de glucose anhydre obtenu (si hydrolyse totale, il y a 100% de glucose : DE = 100).
Selon les enzymes utilisées et les conditions, on peut obtenir :
 - des maltodextrines (5 à 20 DE),
 - des sirops riches en maltose et glucose (30 à 65 DE),
 - des dextroses (90 à 99,5 DE).*(dextrose : appellation parfois donnée au glucose en référence à son pouvoir rotatoire dextrogyre)*
- Le glucose formé peut ensuite être transformé en isoglucose (mélange de 45% de glucose et de 55% de fructose) de pouvoir sucrant plus élevé par action de la glucose isomérase.
- L'hydrolyse de l'amidon sous l'action de l'amylase de *Bacillus macerans* libèrent des cyclodextrines (oligosides de 6 à 8 unités glucose). Leur structure en forme de couronne présente une cavité apolaire qui peut servir comme porteur de molécules insolubles dans l'eau (hormones ou vitamines)

2°) Le glycogène

C'est la principale **forme de réserve énergétique glucidique des animaux** ; on en retrouve également chez certaines bactéries, algues et levures.

On retrouve du glycogène en grande quantité **dans le foie et les muscles** des vertébrés.

Le glycogène du foie (~ 100g chez l'Homme) constitue une forme de réserve du glucose pour l'organisme entier, car le foie peut libérer du glucose dans le sang (ou inversement le stocker du glucose d'origine sanguine) ; le foie est donc un organe essentiel dans la régulation de la glycémie.

Le glucose stocké sous forme de glycogène dans les muscles (~1 kg) représente une quantité importante, mais constitue une réserve de glucose à usage interne uniquement, les cellules musculaires ne pouvant pas libérer ce glucose dans le sang.

→ cf *métabolisme glucidique et régulation de la glycémie*

C'est un **polymère ramifié de glucose** : les résidus glucose sont associés en chaînes linéaires par des **liaisons osidiques de type ($\alpha 1 \rightarrow 4$)**, avec des **ramifications par branchement** entre chaînes par des **liaisons de type ($\alpha 1 \rightarrow 6$)**.

La structure du glycogène est donc **analogue à celle de l'amylopectine**, mais avec des **ramifications plus fréquentes**, environ toutes les 10 résidus glucose (voir tous les 5 résidus au centre de la molécule), d'où un aspect buissonnant plus compact et plus dense que l'amylopectine.

Le glycogène a une masse molaire encore plus importante pouvant atteindre 100 millions de Dalton.

Le glycogène est soluble dans l'eau et forme un complexe brun-acajou avec l'iode.

Toutes les autres propriétés sont identiques à celle de l'amylopectine, notamment il n'est **pas réducteur**.

Le glycogène alimentaire est dégradé par des amylases (liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 4$)) et des ($\alpha 1 \rightarrow 6$) glucosidases comme l'amylopectine.

Dans le foie et le muscle, le mécanisme est différent : c'est une glycogène phosphorylase, régulée par des phosphorylations commandées par voie hormonale (glucagon et adrénaline) qui catalyse la dégradation du glycogène à partir d'une extrémité non réductrice, en libérant un résidu glucose phosphorylé. Cette dégradation, pour être complète, a besoin d'une enzyme débranchante pour hydrolyser les liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 6$)



3°) La cellulose

La cellulose est un constituant végétal ayant un **rôle structural** de soutien ; elle entre pour une part importante dans la composition de la paroi des cellules végétales à laquelle elle donne sa rigidité, associée à d'autres molécules (hémicelluloses : polyholosides de pentoses, pectines, lignine...).

C'est la biomolécule la plus importante en masse à la surface de la terre et elle contiendrait la moitié du carbone disponible sur la terre, mais elle ne constitue pas une source de glucose sauf pour les ruminants.

Elle présente un intérêt industriel important : elle est très utilisée sans grande transformation sous forme de **papier, coton** (poil de la graine du cotonnier, constitué de 98% de cellulose)...

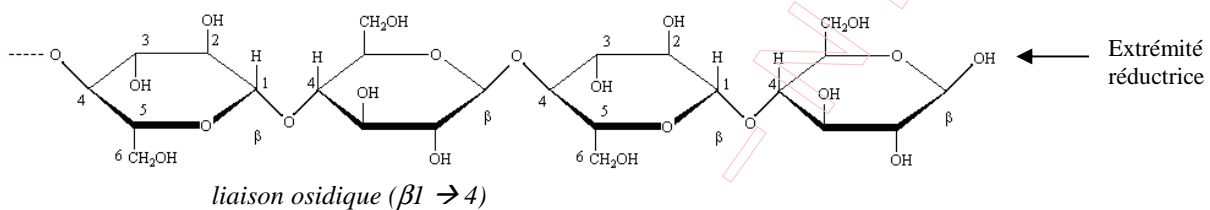
Elle peut aussi être transformée par l'acide nitrique en **nitrocellulose** dans laquelle des groupes hydroxyles sont estérifiées en esters nitriques R-O-NO₂. Si la nitration est poussée elle donne un composé explosif utilisé comme poudre sans fumée.

Une nitration moins intense donne le **celluloïd** qui est une des premières matières plastiques, longtemps utilisée comme support de matière sensible en photographie et cinématographie (abandonné du fait de sa grande inflammabilité et de sa conservation difficile).

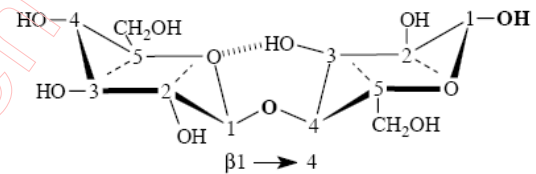
Une autre utilisation est la **rayonne** (ou viscose) et la **cellophane** qui proviennent d'un procédé de mise en solution et de reprécipitation de la cellulose (par nitrification, dénitrification).

a) Structure

C'est un **polymère linéaire de résidus glucose** (environ 200 résidus) reliés par des **liaisons osidiques (β1 → 4)**
 → [D-glucopyranosyl (β1 → 4)]_n

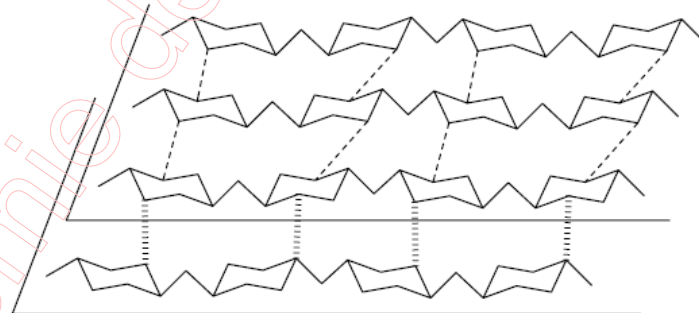


La liaison osidique est bloquée dans une configuration « tête-bêche » stabilisée par des liaisons H entre l'oxygène hétérocyclique d'un monomère et la fonction alcool portée par le C₃ du monomère suivant.



Ces macromolécules s'organisent en complexes fibrillaires rigides stabilisés par des liaisons H. Des liaisons H s'établissent latéralement entre les différentes chaînes qui se « collent » pour former des feuilles. Ces feuilles s'empilent ensuite parallèlement en microfibrilles stabilisées par des liaisons H entre les feuilles.

Structure d'une microfibrille



- liaisons hydrogène associant latéralement les molécules en feuille
- liaisons hydrogène empilant les feuilles en un réseau

Ces microfibrilles s'associent en fibres ou en couches croisées ; on obtient une structure tissée et l'édifice ainsi formé est d'une remarquable solidité mécanique et chimique, et présente une certaine rigidité.

b) Propriétés

La cellulose se présente sous la forme d'une substance blanche, **fibreuse** (exemple: coton hydrophile → cellulose presque pure).

Bien que **très hydrophile** (présence de très nombreux groupements hydroxyles polaires) elle est **insoluble dans l'eau**

Bien que ce polyholoside présente quelques extrémités réductrices, il n'exprime **pas de pouvoir réducteur** à cause de la trop faible densité moléculaire de ces extrémités.

La cellulose se caractérise par une grande inertie chimique.

c) Hydrolyse

L'hydrolyse chimique, en milieu acide et à chaud, est très difficile à réaliser car la cellulose résiste à la plupart des produits chimiques. En milieu sulfurique très concentré et ébullition prolongée, on peut arriver à dégrader la cellulose ; son hydrolyse totale libère uniquement du D-glucopyranose.

Les **cellulases ou β -glucosidases** hydrolysent la cellulose en **cellobiose** (D-glucopyranosyl ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose).

Cependant les enzymes qui dégradent la cellulose sont **très peu répandues** : uniquement chez les insectes xylophages, les escargots et certaines moisissures et bactéries (dites bactéries cellulolytiques).

Ainsi, la cellulose n'est pas attaquable par les sucs digestifs des omnivores car ils sont dépourvus d'enzymes actives sur les liaisons β -glucosidiques : l'Homme et les animaux sont incapables de digérer la cellulose.

L'utilisation de la cellulose comme élément nutritionnel est presque toujours l'œuvre de la flore bactérienne (exemple : bactéries de la panse des ruminants).

Cependant, elle joue un rôle essentiel dans la digestion comme **fibre alimentaire**.

Les fibres alimentaires ou « indigestibles glucidiques » sont des substances résiduelles provenant de la paroi cellulaire ou le cytoplasme des végétaux, constituées de mélanges complexes de glucides, qui ont été identifiés comme étant des polysaccharides non amidonnés.

On peut les classer :

- en polysaccharides pariétaux, se trouvant dans la paroi (cellulose, hémicellulose, pectine, lignine)
- en polysaccharides cytoplasmiques (gomme provenant des arbres, agar, alginate et carraghénanes, provenant d'algues).

Les fibres peuvent être solubles dans l'eau (pectines, mucilages, qui forment des gels visqueux) ou insolubles (cellulose, hémicelluloses, lignine).

Rôle nutritionnel des fibres alimentaires

Résistant à la digestion dans l'intestin, les fibres alimentaires n'ont pas de valeur nutritionnelle apparente.

En fait, le rôle des fibres est important dans le transit intestinal car elles augmentent le volume du bol alimentaire et augmentent la consistance des selles grâce à leur pouvoir d'absorption de l'eau, ce qui stimule les contractions de l'intestin (péristaltisme) et favorise l'activité bactérienne dans le côlon. Une carence de fibres peut conduire à des troubles intestinaux.

Remarque : La seule différence entre la structure de la cellulose et de l'amylose est la **configuration β ou α** de la liaison osidique. Cela suffit pour donner des propriétés très différentes à ces deux molécules et illustre **l'importance de la structure spatiale** dans le domaine biologique.

4°) Les autres polyholosides

L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve retrouvé chez certains végétaux (dahlias, artichauts, topinambours).

C'est un polymère de résidus fructose (30 à 100 résidus) reliés par des **liaisons osidiques ($\beta 2 \rightarrow 1$)**



C'est le seul composé de réserve en configuration β connu.

Les dextranes

Ce sont des formes de réserve des bactéries et des levures.

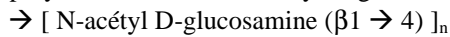
Ce sont des polymères de résidus glucose reliés par des liaisons osidiques ($\alpha 1 \rightarrow 6$), avec occasionnellement des branchements sur C_3 ou C_4 .

Ils sont des composants de la plaque dentaire, produit de la prolifération bactérienne buccale.

La chitine

Elle diffère de la cellulose par le C₂ du glucose dont le groupement hydroxyle est remplacé par un groupement acétylamine.

C'est un polymère de résidus N-acétyl D-glucosamine reliés par des liaisons osidiques ($\beta 1 \rightarrow 4$)



On parle de **polyosamines**.

Ce polymère est retrouvé dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, insectes).

IV . LES HETEROSIDES

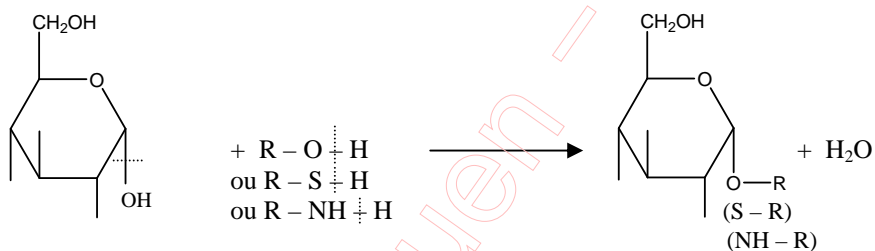
On regroupe sous ce terme des molécules qui résultent de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules.

Ils résultent d'une liaison osidique entre :

- la fonction hémiacétalique d'un ose ou d'un oside,
- d'une molécule non glucidique ou aglycone, de nature variée, dont dépend les propriétés caractéristiques de l'hétéroside.

Si l'aglycone participe à la liaison avec l'ose :

- par un -OH (alcool ou phénol) : on obtient un O-hétéroside,
- par un -SH (thiol) : on obtient un S-hétéroside,
- par un -NH₂ (amine) : on obtient un N-hétéroside.



1°) Les hétéro-oligosides

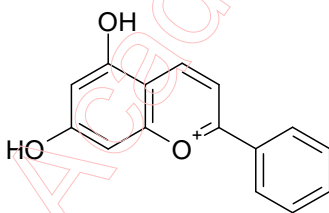
Parmi les O-hétérosides, on retrouve de nombreuses substances végétales (pigments, tanins) et de substances présentant un intérêt pharmacodynamiques (antibiotique streptomycine extrait de Streptomyces, digitaline extraite de la digitale ayant une action sur le fonctionnement cardiaque).

D'autres hétérosides, notamment les thiohétérosides de synthèse (les thio-galactosides par exemple) sont utilisés comme analogues de substrats ou inhibiteurs des réactions enzymatiques.

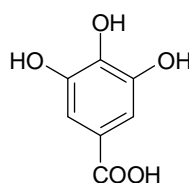
On peut enfin classer dans cette catégorie les nucléosides, qui sont des N-hétérosides formés entre le β D-ribofuranose et une des bases azotées.

Quelques exemples d'hétérosides

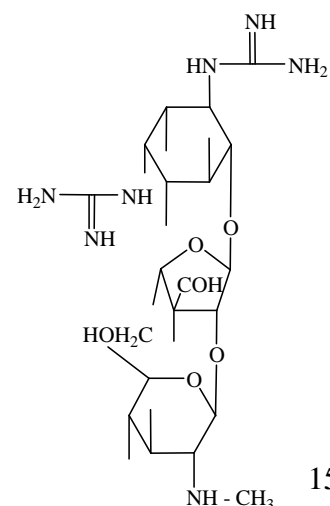
anthocyane : aglycone de pigments végétaux rouge ou bleu selon le pH



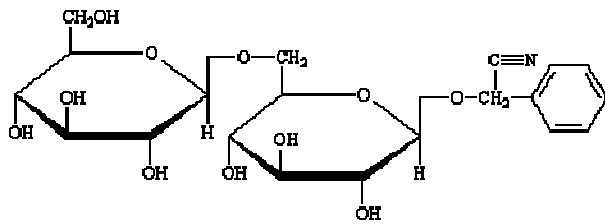
ac. gallique : aglycone des tanins



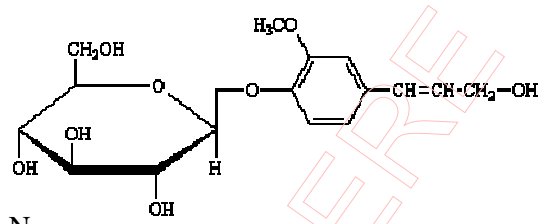
hétéroside antibiotique streptomycine



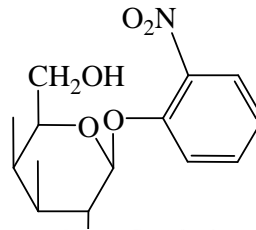
amygdaline présente dans les amandes amères et certains noyaux de fruits



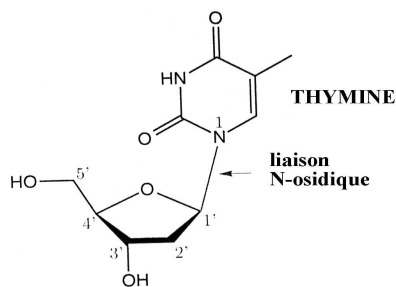
coniférine retrouvée dans la sève des conifères



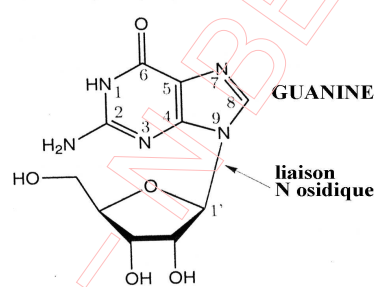
ONPG : Ortho-nitro-phényl βD-galactopyranoside utilisé en microbiologie et enzymologie



Nucléosides :



Désoxyribonucléoside pyrimidique
Désoxythymidine



Ribonucléoside purique
Guanosine

2°) Les glycoconjugués

On désigne sous le terme de glycoconjugués les **glycoprotéines** et les **glycolipides** :

- les lipides des membranes des cellules animales ou bactériennes portent des chaînes oligo ou polysidiques : ce sont des glycolipides,
→ cf cours sur les lipides
- dans les associations avec les protéines, on distingue :
 - les **protéoglycane ou mucopolysaccharides** : polysides souvent très longs, associés à une protéine, tout en restant très majoritaire (de 90% à 95%),
 - les **glycoprotéines** : protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes, souvent ramifiées, qui ne représentent que 1 à 50% de la masse de l'ensemble,
 - les **peptidoglycane** : réseau de polysides (hétéropolyholosides) reliés par de nombreux petits peptides,
 - les protéines glyquées : fixation d'une unité glucose sur des protéines plasmiques en cas d'hyperglycémie associée au diabète insulinaire.

a) Les protéoglycane ou mucopolysaccharides

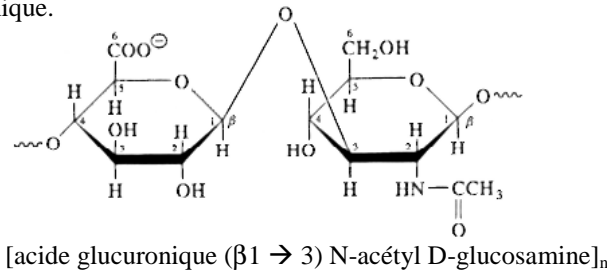
Ce sont des molécules hétérogènes, souvent très volumineuses, constituées de l'association covalente d'une protéine et d'un **polymère glucidique majoritaire** résultant de la condensation linéaire d'un nombre élevé de sous-unités dissaccharidiques élémentaires reliées par des liaisons de type (β1 → 4).

Cette unité est elle-même constituée d'une molécule d'**acide hexuronique** et d'une molécule d'**hexosamine**, parfois sulfatées ou acétylées, reliées par une liaison de type (β1 → 3).

La majorité de ces composés sont retrouvés dans la matrice extracellulaire (tissu conjonctif) et dans les membranes plasmiques.

Ce sont des molécules à caractère acide très marqué, se comportant comme des polyanions au pH intracellulaire.

Exemple : Le plus simple est l'**acide hyaluronique** constitué d'une molécule d'acide glucuronique liée par une liaison de type ($\beta 1 \rightarrow 3$) à une molécule de N-acétyl D-glucosamine qui forment une sous unité disaccharidique appelée acide hyalobiuronique.



Sa grande affinité pour l'eau lui permet de maintenir l'hydratation du milieu extracellulaire. Il forme des solutions visqueuses qui forment le ciment intercellulaire et qui s'opposent à la diffusion de substances étrangères.

Il peut être dégradé par les hyaluronidases retrouvées dans les sécrétions de certains microorganismes pathogènes ou dans certains venins de serpents, mais aussi chez le spermatozoïde où elles interviennent autour de l'ovule pour permettre la fécondation.

On retrouve également dans cette catégorie de molécules :

- **les acides chondroïtine-sulfurique** du tissu cartilagineux
→ [acide glucuronique ($\beta 1 \rightarrow 3$) N-acétyl D-galactosamine (4 ou 6) sulfate]_n
- **l'héparine** : anticoagulant naturel qui empêche l'activation de la prothrombine,
- les mucopolysaccharides des parois bactériennes (ex : capsule des pneumocoques).

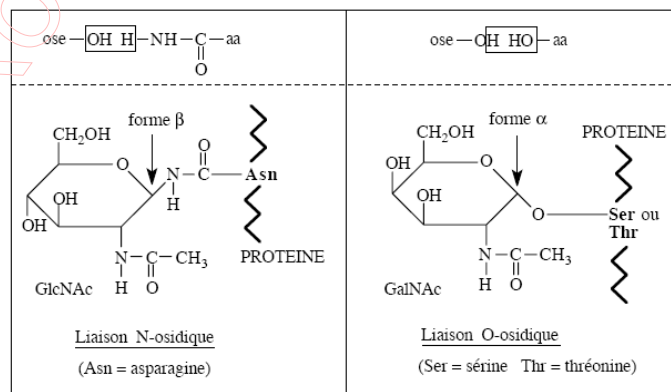
b) Les glycoprotéines

Ces composés sont constitués d'une **partie protéique majoritaire** et d'une partie glucidique ; la partie glucidique peut varier de 1 à 50% de la masse de l'ensemble.

Les chaînes polysaccharidiques sont courtes et souvent ramifiées.

Le nombre de chaînes glucidiques par molécule de glycoprotéine est très variable : de 1 à 800 (soit environ 1 tous les 6 acides aminés).

Les osides sont fixés sur les protéines par 2 types de liaisons :



Les N-glycoprotéines

→ liaison N-osidique entre la fonction hémiacétalique du dérivé N-acétylamine du glucose et la fonction amide de l'asparagine,

Tous les résidus d'asparagine ne sont pas glycosylés mais seulement ceux inclus dans la séquence consensus Asn - X - Ser/thr.

Ce sont des protéines que l'on retrouve dans les récepteurs membranaires, des molécules d'adhérence cellulaire, les immunoglobulines.

Les O-glycoprotéines

→ liaison O-osidique : plus diverse, elle s'établit entre la fonction hémiacétalique du dérivé N-acétylamine du galactose chez les mammifères (mannose pour les levures...) et le plus souvent la fonction alcool de la sérine ou de la thréonine, mais aussi parfois d'une hydroxyllysine dans le cas particulier du collagène.

Tous les résidus sérine ou thréonine ne sont pas glycosylés, mais on ne connaît pas de séquence consensus.

Ces protéines sont retrouvées dans les sécrétions des muqueuses (salivaire, bronchiale, intestinale), les

globulines plasmatique et les glycoprotéines des groupes sanguins (système ABO).

Les unités d'oses (ou de dérivés d'oses) forment des motifs de séquences variables strictement définies.

Les sites de fixation sur la protéine sont strictement définis aussi.

La diversité des osides réside donc dans l'arrangement des oses et dérivés d'oses constitutifs que l'on retrouve :

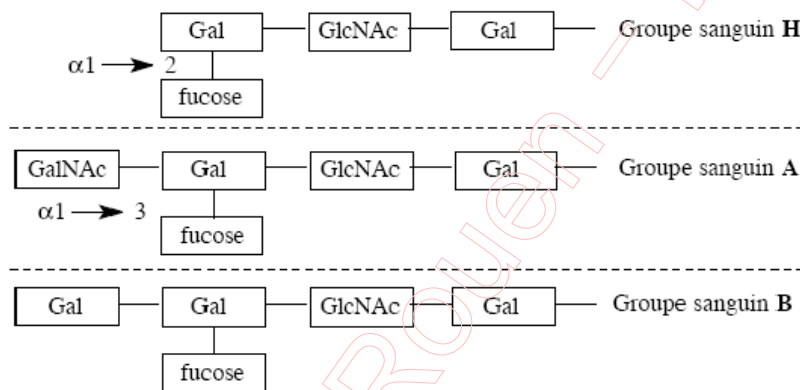
- oses : D-galactose et D-mannose, et dérivés sulfatés,
- dérivés d'oses :
 - acides uroniques,
 - désoxyoses : L-fucose et L-rhamnose,
 - osamines acétylées (ou sulfatés): N-acétyl D-glucosamine et N-acétyl D-galactosamine,
 - acides sialiques : dérivés souvent N-acétylé de l'acide neuraminique (NeuNAc).

→ Cette **spécificité structurale** est à l'origine d'un véritable système de codage de **reconnaissance**, à la base des communications entre les cellules (contrôle du développement embryonnaire, différenciation cellulaire, cohésion tissulaire).

Exemples : mucines des sécrétions (rôle comparable à celui des mucopolysaccharides), certaines enzymes (peroxydase) ou hormones (FSH, LH, HCG...), glycoprotéines membranaires des groupes sanguins...

Exemples : antigènes des groupes sanguins

- L'antigène H est la structure de base, présent chez les individus de type O.
- L'antigène A diffère de H par la présence d'un dérivé N-acétyl D-galactosamine terminal.
- L'antigène B diffère de H par la présence d'un dérivé D-galactose terminal.



La glycosylation est un évènement **post-traductionnel** qui n'a lieu que chez les **eucaryotes**, dans l'appareil de Golgi, grâce à des enzymes golgiennes.

Les protéines glycosylées sont destinées à être sécrétées ou à être intégrées dans la membrane plasmique.

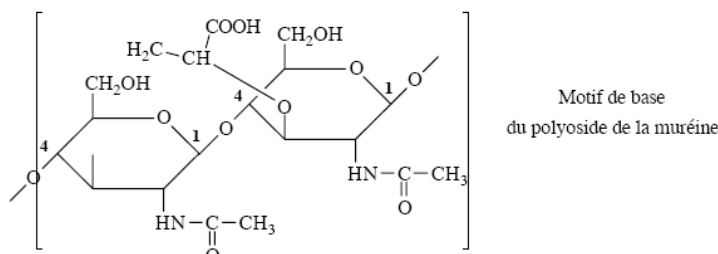
La détermination de la structure des glycoprotéines est très difficile car chaque ose possède plusieurs hydroxyles libres, et chacun peut établir une liaison avec un autre ose ou un autre composé. Ainsi, le nombre de combinaisons qui peuvent être formées est immense. Par exemple, avec seulement trois oses, il existe plusieurs centaines de combinaisons possibles.

c) Les peptidoglycanes

Les peptidoglycanes forment la paroi des bactéries ; ils leur donnent leur forme et assurent leur protection.

La muréine qui constitue la paroi des bactéries *Staphylococcus aureus* est une association covalente :

- d'un polyside constitué de l'unité de base : [N-acétyl D-glucosamine ($\beta 1 \rightarrow 4$) ac. N-acétyl muramique]_n (acide muramique : glucosamine substituée en C₃ par l'acide lactique)
- 2 oligopeptides : un térapeptide et une chaîne interpeptidique (souvent un pentapeptide).

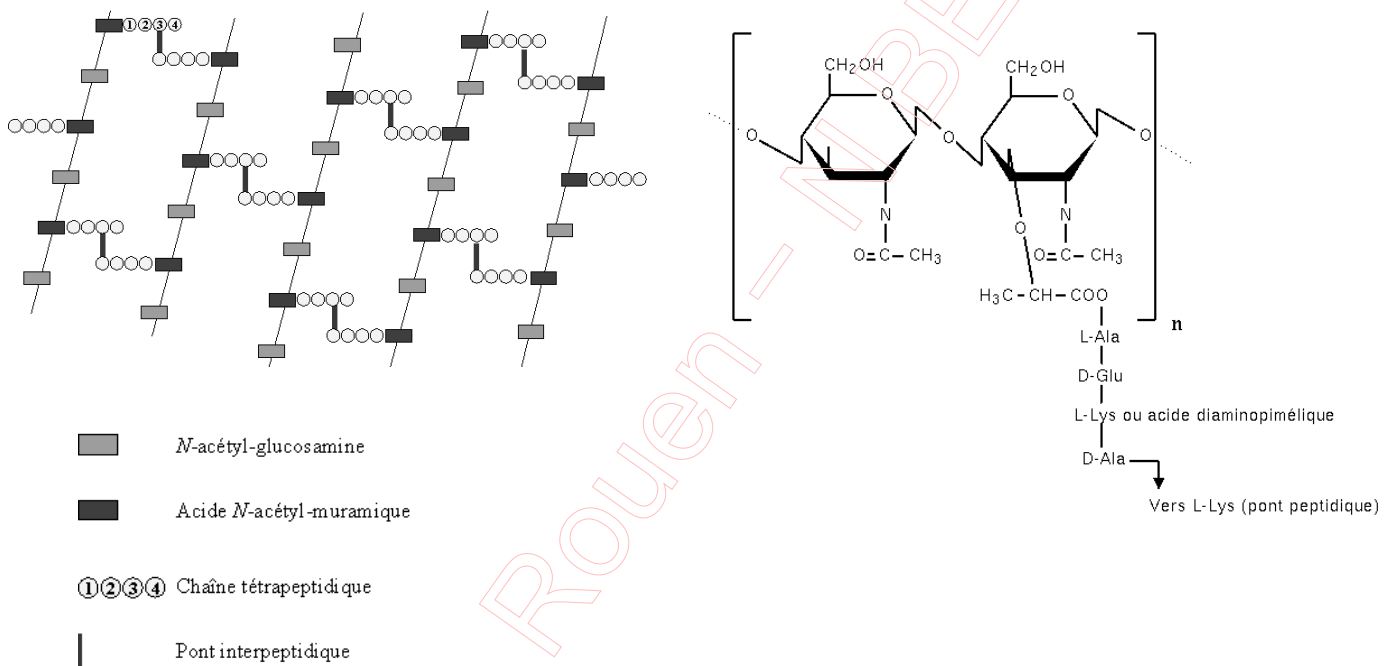


La partie polysaccharidique est formée de chaînes disposées parallèlement les unes aux autres, qui sont reliées transversalement par des maillons oligopeptidiques.

Les chaînes peptidiques sont formées au minimum de quatre amino-acides (par ex DAla - LGlyc - DLys - DAla) toujours fixées sur l'acide muramique. Ces tétrapeptides sont ensuite reliés entre eux directement ou par une courte chaîne peptidique (la chaîne "interpeptidique"), souvent pentapeptide.

Le réticulage est formé par pontage grâce à des liaisons amides (peptidiques) :

- entre la fonction acide carboxylique de l'acide N-acétyl muramique et la fonction amine de l'extrémité N terminale du tétrapeptide,
- entre la chaîne interpeptidique (pentapeptide) et les tétrapeptides de 2 chaînes
 - extrémité N terminale du pentapeptide reliée à l'extrémité C terminale d'un tétrapeptide,
 - extrémité C terminale du pentapeptide reliée à la fonction amine de la lysine, 3^{ème} acide aminé de l'autre tétrapeptide.



On retrouve une architecture similaire chez les autres bactéries.

La paroi bactérienne est en fait formée de la superposition de plusieurs couches de peptidoglycane (20 chez *S.aureus*). La résistance de ce réseau est donc considérable.

Il peut être hydrolysé en présence de lysozyme qui catalyse l'hydrolyse de la liaison β -osidique du polysaccharide.