

PROPRIETES FONCTIONNELLES DES PRINCIPALES FAMILLES DE MOLECULES DU VIVANT :

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES GLUCIDES EN RELATION AVEC LEURS ROLES

INTRODUCTION

Matière organique

Cf. expérience de mise en évidence du carbone (§ eau et minéraux)

Intérêt du carbone :

- 1% du monde minéral (carbonates; Si^{4+} a des caractères voisins de C), 50% de la matière sèche biologique → concentration chez le vivant

Propriétés du C :

- il peut s'associer à lui même tridimensionnellement
- la liaison C-C est très stable
- il peut réaliser 4 liaisons
- en position intermédiaire dans le tableau de Mendeleïeff,
 - il peut être électro>O : liaison avec O^{2-} et N^{3-}
 - il peut être électro<O + liaison avec H^+

Les plus abondants des composés biologiques :

- largement représentés chez les végétaux :
 - synthétisés par photosynthèse chez les végétaux chlorophylliens
 - stockés (amidon, saccharose)
 - utilisés dans des structures, notamment la paroi
 - pour le métabolisme (principal carburant cellulaire : glucose)
- et chez les animaux (mais 1% chez l'Homme seulement)
 - forme essentielle de mise en réserve : glycogène

Ce sont des composés ternaires $(\text{C.H}_2\text{O})_n$

On étudiera aussi leurs dérivés (aminés...)

I. Les oses : unité de base des hydrates de carbone

A. Les oses : polyalcools à fonction aldéhyde ou cétone (fct carbonylée à pouvoir réducteur) ($\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_p$: hydrates de carbone)

1- Définition d'un glucide :

dérivé aldéhydique (terminal) ou cétonique (non terminal) d'alcools (polyhydroxyles : n-1) non ramifié

2- Définition d'un Ose :

- Monosaccharide
- Non hydrolysable
- De 3 à 7 C
- L'un des C porte une fonction aldéhyde (aldose) ou cétone (cétose)

3-Classification des oses

Selon :

- le nombre d'atome de C qui constituent leur chaîne carbonée :
 - Trioses (aldotriose : glycéraldéhyde; cétoatriose : dihydroxyacétone)
 - Tetroses
 - Pentoses
 - Hexoses
 - Heptose
- la nature chimique de leur groupement carboxylique :
 - aldéhyde (groupement carboxylique terminal) → aldose ex : glucose,
 - cétone (groupement carboxylique non terminal) → cétose ex : ribulose

4-Technique d'isolement des substances organiques :

- chromatographie : les substances sont séparées en fonction de leur taille et de leur masse moléculaire

B. Variabilité structurale des oses

1- Variation de configuration par isomérisation

a) Rappel sur les isomères

La plupart des oses vont présenter un ou plusieurs carbones asymétriques : **isomères**

- Les aldoses à n C ont 2^{n-2} **stéréoisomères**
- les cétooses en ont 2^{n-3} , avec la fonction cétose en C(2) en général

b) Configuration des aldohéxoses

Qu'est-ce qu'on appelle une configuration?

cf. Emile **Fischer** 1896

- Ecriture linéaire (valable que pour 3 ou 4 C; ensuite : cyclisation)
- suivant la place de OH du C α dans une représentation de type Fisher à plat et
- fonction aldéhyde en haut : on considère la fonction OH sur le C asymétrique le plus éloignée de l'aldéhyde
 - si OH à droite = forme L (R)
 - si OH à gauche = forme D (S) qui prédomine dans la nature
- Le **D-glucose** est le seul aldose que l'on retrouve communément dans la nature (mais les autres monosaccharides sont des composants importants de biomolécules plus grosses).
- cétose les plus abondants : Dihydroxyacétone, D-fructose, D-ribulose et D-xylulose

c) Notion d'épimère

- Les sucres qui diffèrent seulement par la configuration d'un C sont appelés **épimères**
- ex : D-Glucose et D-mannose, épimères en C2;
ex. : D-Glucose et D-galactose, épimères en C4;
ex. : D-mannose et D-galactose ne sont pas des épimères

d) Propriétés optiques des formes L et D

- La forme D est la plus courante
- D et L sont symétriques par rapport à un miroir dans représentation de Fischer
- Elles dévient la lumière polarisée vers la gauche ou la droite d'un certain angle
 - vers la gauche : lévogyres
 - vers la droite : dextrogyres
- le dernier groupe OH est à gauche dans projection de Fischer pour formes L et à droite pour formes D
- En projection de Haworth cyclisé, il est en dessous du plan pour le sL et au-dessus pour les D

2- Variations de configuration par cyclisation

a) Mise en évidence d'une forme cyclisée des oses en C5 ou C6

anomalie des propriétés physiques attendues des pentoses et hexoses :

la fct aldéhyde à le pouvoir de recolorer le réactif de Schiff (rose)

Or les aldopentoses et aldohexoses n'ont pas ces propriétés = fct aldéhyde masquée

b) Les oses cyclisés ont deux formes anomériques

b1- Mee de la mutarotation du glucose:

- Le D glucose possède deux formes de cristallisation qui ont des propriétés différentes :
 - Si le D-glucose est cristallisé à partir d'une solution aqueuse, on obtient une forme dextrogyre +112,2° : α -D-glucose
 - Si le D-glucose est cristallisé à partir d'une solution de pyridine, on obtient une forme dextrogyre +18,7° : β -D-glucose
 - Quand on dissout ces deux substances pures dans de l'eau, le pouvoir de rotation spécifique change = + 52,7. C'est le phénomène de mutarotation (63,6% β , 36,4% α).

B2- Interprétation

Ce changement indique que la forme hydratée du glucose est une forme dans laquelle le premier carbone (celui qui porte la fonction aldéhyde) est asymétrique (en plus les propriétés d'un aldéhyde classique)

B3- Mécanisme du passage à la forme cyclisée

- Les alcools réagissent avec les groupes carbonyle des aldéhydes hydratés ou cétones hydratés pour former des hémiacétals ou hémicétals

Possibilité de réaction intramoléculaire $\rightarrow$ cyclisation : pyran (anneau à 6 C) /furan (anneau à 5 C)

- Cas du glucose : Le C de la fonction aldéhyde va réagir avec le groupement OH du C4 ou C5 : pont oxydique. (1-4 ou 1-5 pour aldose; 2-4 ou 2-5 pour cétones)

- Les deux isomères sont appelés anomères.
- Les 2 formes anomériques passent par la forme linéaire du glucose qui n'est présent qu'en quantités infimes dans la solution
- Liaison 1-5 la plus fréquente = le glucose prend une forme de cycle hexagonale (5 angles formés par C et un par O) qui ressemble au cycle pyran : glucopyranose
- Si liaison 1-4 : cycle pentagonal analogue au furan = glucofuranose

- Dans la nature, la plupart des aldohexoses sont des pyranoses et la plupart des aldopentoses sont des furanoses; la plupart des cétones sont des furane 2-5

- La forme anomérique α ou β est indiquée par la place du OH du C1 (au dessus ou au dessous du plan de l'anneau pyran ou furan dans la projection de Haworth)

b4- Convention d'écriture

- Représentation de Tollens : écriture plane dérivée de la projection de Fischer
 - projection de Haworth :
 - dans l'espace
 - Par convention, les 5 C et l'O sont dans un même plan perpendiculaire à la feuille.
- On matérialise par un trait plus épais ce qui est placé vers l'observateur
- tout ce qui est à droite dans la représentation de Tollens est en dessous du plan

3- Variations de conformation : chaise/bateau

- Le représentation de Haworth fait apparaître les cycles plan; ce n'est pas le cas
- La conformation spatiale des sucres est variable : chaise/bateau

- Un cycle donné possède deux conformations en chaise alternatives ; celle qui prédomine est celle qui présente l'encombrement stérique moindre quant aux substituants axiaux
 - La situation conformationnelle des groupes affecte directement leur réactivité chimique
- Par exemple, les groupes OH équatoriaux d'un pyranose s'estérifie plus rapidement que ceux d'un groupe axial
- NB : le β -D-glucose est le seul D-aldose qui puisse présenter simultanément ses 5 OH non substitués équatoriaux, ce qui explique peut-être pourquoi c'est le seul monosaccharide existant dans la nature
- Les propriétés conformationnelles du furanose seront vues dans le cadre de leurs effets sur la conformation des acides nucléiques

C. Les oses sont des molécules réactives

- Comme les aldoses et les cétones peuvent rapidement passer de la forme cyclique à la forme linéaire, ces sucres présentent les réactions typiques des aldéhydes et des cétones.

1- Propriétés physiques

- Solubilité dans l'eau (OH permet liaisons H avec solvant eau)
- Pouvoir rotatoire permet d'identifier les oses en solution

2- Propriétés chimiques

a) La fonction carbonyle à un pouvoir réducteur

- en milieu alcalin sur les oxydants doux
- Les fonctions aldéhyde ou cétone sont oxydables : elles réduisent les sels métalliques (cuivre : liqueur de Fehling : précipité rouge brique de sels cuivreux)
- sucres réducteurs : sucres qui présentent des C anomériques qui n'ont pas encore formé de glycosides (à cause de la facilité avec laquelle ils réduisent les oxydants doux)
- Test standard au réactif de Tollens pour révéler la présence de sucres réducteur : réduit Ag^{2+} dans l'ammoniaque ce qui produit un miroir argenté.
- acide aldonique : conversion du groupe aldéhyde en acide carboxylique

b) La fonction alcool primaire peut être oxydée : formation d'ac. uroniques

- acides uroniques : forme cyclique pyran, furan ou linéaire possibles
- La fonction alcool primaire C6 peut être estérifiée par des acides
- ex : acide phosphorique comme Glucose 6 P mais très nombreux dans acides hyaluronique de substance fondamentale des conjonctifs (et dans chondroïtine sulfate et héparine sulfate)

c) Les acides uroniques et aldoniques peuvent s'estérifier intramoléculairement : formation des lactones

cf. acide ascorbique = γ -lactone synthétisée par les plantes et la majorité des animaux sauf les primates. Sont déficit entraîne l'incapacité de repliement du collagène = scorbut (car acide ascorbique oxydé réversiblement en acide déhydroascorbique qui est ensuite hydrolysé irréversiblement en acide dicétogluconique)

d) Les aldoses et cétones peuvent être réduites en conditions douces : formation d'alditols

- Conditions oxydantes douces : par exemple avec $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- la fonction aldéhyde ou cétone devient OH (formation de polyhydroxyalcools acycliques)
- ex : ribitol, composant du cofacteur flavine, glycerol, myoinositols, composants importants des lipides, xylitol fort pouvoir sucrant

3- Importance du glucose dans le métabolisme énergétique

a) Synthèse

- De nombreux monosaccharides sont synthétisés lors de la néoglucogénèse. Les autres sont issus de la photosynthèse (combinaison de CO₂ et H₂O grâce à l'énergie lumineuse)

b) Catabolisme (glycolyse et respiration)

- Le catabolisme du carbone fournit la majorité de l'énergie nécessaire aux processus biologiques.
- Le groupement C1 est réactif et peut se lier à l'acide phosphorique pour former le Glucose-1-Phosphate qui entre dans les cellules sous cette forme

c) autres dérivés saccharidiques biologiquement importants

- Les oses dont le groupe OH est remplacé par H sont des désoxysaccharides. Le plus important biologiquement est le D-2-déoxyribose qui forme l'ADN
- Les sucres aminés : une ou plusieurs fonctions OH remplacées par une fonction amine NH₃ (ex. D-glucosamine et D-Galactosamines acétylés des chaînes polysaccharidiques de la substance fondamentale du conjonctif; NAM de la paroi bactérienne)

II. Les osides : des polymères d'oses

A. Caractérisation des osides

a) Définition des osides

- oligo et polysaccharides
- par hydrolyse libèrent des oses

b) Historique de l'élucidation de leur structure et fonction

- a été beaucoup plus tardive que pour les protéines et acides nucléiques.
En effet, ils sont hétérogène à la fois en taille et en composition, ce qui complique grandement l'analyse chimique et physique.

On ne peut pas leur appliquer de méthode d'étude génétique puisque leur élaboration passe par l'action séquentielle d'enzymes spécifiques.

De plus, il a été délicat de mettre en évidence expérimentalement leur rôle puisqu'il est en grande partie passif.

- Leur poids moléculaire atteint facilement les millions de Daltons.
- Rôle structural fondamental, surtout chez les végétaux où la cellulose constitue 80% de leur poids sec.
- Contrairement aux protéines et aux acides nucléiques, les polysaccharides forment des polymères aussi bien linéaires qu'à embranchements. Ceci est dû au fait que les liaisons glycosidiques peuvent se faire sur n'importe quel OH des oses. Finalement, les polysaccharides ont surtout une structure linéaire et ceux qui présentent des embranchements ne le font que dans certaines conditions bien définies.
- Il existe le homo- et les hétéropolysaccharides

c) Méthodes d'études des oligo et polysaccharides:

- Technique de purification
 - par chromatographie et électrophorèse comme pour les protéines. La chromatographie d'affinité utilise des protéines immobilisées appelées lectines (en général d'origine animale mais que l'on trouve également chez les bactéries et les animaux)
ex : Concanavalin A du pois qui se lie spécifiquement au α -D-glucose et α -D-mannose
ex. Agglutinine des germes de blé qui se lie spécifiquement β -N-acétylmuramic et à l'acide α -N-acétylneuraminique (NAM)

- Principe de caractérisation d'un oligosaccharide nécessite que soient connus :
 - l'identité des oses
 - la conformation
 - le type de liaison entre les oses
 - et l'ordre des monomères

d) Détermination du type de liaison par méthylation (Norman Haworth, 1930)

- Méthode :
 - tous les C non anomériques sont résistants à l'hydrolyse acide sauf ceux de la liaison glycosidique. Donc, si un oligosaccharide est entièrement méthylé (masque les fonctions OH) puis hydrolysé, les groupement OH libres sont ceux de la liaison glycosidique.
- Technique d'identification :
 - Les oses méthylés sont en général identifiés par chromatographie liquide-gazeuse (GLC) associée à spectroscopie de masse (cf. Voet p. 94)

e) Détermination de la séquence et des conformations anomériques

- Par des **exoglycosidases** spécifiques (ex : β -galactosidase) qui enlève les monomères d'oses à l'extrémité non réduite (cf. action des exopeptidases chez les protéines)
- Par **RMN** du C¹³.
RMN bidimensionnelle donne la conformation des oligosides

B. Liaison glycosidique et diholosides

1- Caractères de la liaison glycosidique

a) Formation

- Liaison covalente qui se forme par condensation (Associations d'oses avec perte d'eau) réversible du groupe hydroxyl OH anomérique avec un alcool (oxygène de l'acétal) → α - β -glycoside
Au niveau macromoléculaire, cette liaison est l'équivalent de la liaison peptidique chez les protéines
 - Si le second ose engage l'OH d'un autre C que le C1 anomérique : groupement réducteur
ex : maltose
 - Si le OH engage le C1 anomérique, il ne reste plus de groupement réducteur libre : sucres non réducteurs

b) L'hydrolyse

- est catalysée par une glycosidase spécifique de l'identité et de la conformation du glucoside mais assez insensible à l'identité du résidu alcool
Les oligosaccharides sont souvent associés aux protéines et lipides qui jouent à la fois un rôle structural et régulateur.
- Dans des conditions basiques ou neutres et en l'absence de glycosidases, la liaison glycosidique est stable et les diholosides ne présentent pas de mutarotation.

2- Quelques diholosides naturellement abondants

a) Le saccharose ("sucre" de table) = glucose + fructose

O- α -D-glucopyrannosyl-(1-2)- β -D-fructofurannoside (déterminé par méthylation, confirmé ultérieurement par analyse aux RX)

- Liaison glycosidique sur les deux C anomériques donc n'est pas un sucre réducteur
- Le plus abondant des dissacharides
- Se retrouve dans tout le règne végétal comme forme de réserve (extrait de la canne à sucre ou betterave) mais surtout comme forme circulante (non réducteur) dans la sève
- L'hydrolyse conduit un changement de pouvoir de rotation de dextro (+66,5°) à lévogyre (mélange en solution de fructose -93° et glucose +52°) donc on appelle le sucre hydrolysé sucre inverti (=hydrolysé) et l'enzyme qui catalyse cette réaction α -D-glucosidase (invertase archaïque)

b) Le lactose = galactose + glucose

- O- β -D-galactopyrannosyl(1-4)- β -D-glucopyrannose
- 0 à 7% du lait
- Le C anomérique libre du résidu glucose en fait un sucre réducteur
- **Lactase** présente chez l'enfant mais pas toujours chez l'adulte ni chez les orientaux : intolérance au lait (va dans le gros intestin où les bactéries le transforme en CO₂ et H₂ irritant)

c) Maltose et cellobiose

- Maltose = produits de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon par amylase ou dans l'orge germé (= malt)
- O- α -D-glucopyrannosyl-(1-4)- α -D-glucopyrannose et isomaltose branché en α 1-6
- cellobiose = son isomère β (1-4); diholoside répétitif de la cellulose

C. Les oligo et polyholosides (glycanes)

1- Oligosides (de 3 à 10 oses) informatifs

a) Diversité de l'information portée par diversité des enchainement glucidiques

- Rôle récemment élucidé (avant, on croyait que ce rôle était réservé aux protéines)
- Sites de fixation entre 2 oses nombreux
- Ramifications possibles

b) Oligosaccharides et reconnaissance cellulaire

- Liés aux prot ou lipides : hexoses (manoses, galactose), acétylglucosamines, pentoses (arabinose, xylose), acides sialiques
- Reconnus spécifiquement par **récepteurs** membranaires ou par protéines circulantes (comme anticorps)
- Ex de phénomènes de **reconnaissance** :
 - réponse immunitaire (ABO déterminants antigéniques)
 - adhésion cellulaire (cellules tumorales : résidus modifié = perte d'adhérence; cellules circulaires = métastases)
 - adressage des cellules
 - régulation de la durée de vie
 - orientation du déplacement

c) Oligosaccharides et rôle informatif chez les végétaux

- oligosaccharides détachées par hydrolyse enzymatique partielle de la paroi peuvent influencer croissance ou différenciation florale (en contrôlant indirectement l'activité de certains gènes)

2- Polysaccharides de stockage

a) Inuline dans vacuoles des bulbes

- Chez liliacées, astéracées (ex. dahlia), campanulacées
- Polymère associant un saccharose à nombreux fructose grâce à une fructosyltransférase tonoplastique qui utilise le saccharose comme substrat et libère un glucose, en été dans les tubercules de dahlia par exemple.

b) Amidon dans amyloplastes

- α amylose : polymère non ramifié d'une centaine de Glucoses en α 1-4, enroulé irrégulièrement en hélice
- amylopectines : polymère (jusqu'à 1 million!) de glucoses en α 1-4 ramifiés tous les 24 à 30 glucose en α 1-6
- forme de stockage produisant faible pression osmotique
- La digestion de l'amidon se fait en plusieurs étapes :
 - dans la bouche par les amylases salivaires : dégrade en pâquets d'environ 8 glucoses!
 - inactivation des amylases par acidité gastrique
 - reprise de la digestion dans l'intestin par sucs pancréatiques : donne du maltose (deux glucoses) et des dextrines contenant la liaison α 1-6
 - Dernière étape : les dimères sont découpés par enzymes membranaires des microvillosités de bordure en brosse des entérocytes :
 - α glucosidases
 - dextrinases ou enzymes de débranchement
 - saccharases
 - lactases chez l'enfant

c) Glycogène dans cytoplasme des cellules animales

- Présent dans toutes les cellules mais surtout cellules musculaires striées squelettiques et foie où il forme des granules cytoplasmiques
- Structure proche de l'amylopectine mais branchements plus souvent : tous les 8 à 12 glucoses
- Utilisation cellulaire par glycogène phosphorylase qui le transforme en glucose 1P non réducteur

3- Polysaccharides structuraux

Le plus souvent, des homopolymères d'oses

Sélection d'un composite fibreux péricellulaire dans les règnes animal et végétal (cf matrice extracellulaire)

- bactéries : peptidoglucane = muréine; propriétés immunologiques
- animaux : collagène et mucopolysaccharides (glucosaminoglycanes) acides intercellulaires (ex : fibres et gel du conjonctif) ou chitine du squelette externe des Arthropodes et des Insectes par exemple
- végétaux photosynthétiseurs : compromis capture de lumière/contraintes mécaniques grande surface érigée → paroi rigide. Résister à des différences de pression osmotique intra/extracellulaire de 20 fois.
- végétaux absorbants (champignons) : mode de vie repose sur échanges cellulaires (émission d'enzymes lytiques/absorption de produits de dégradation solubles) vie en milieux très concentrés, croissance rapide soumise aux fluctuations des aliments disponibles → paroi rigide à base de chitine.

a) Cellulose fibrillaire assure résistance à la traction

α) Constitution de la cellulose

- polymère non ramifié de glucose liaisons β 1-4
- conformation étendue car s'établit des liaisons H intrachaine entre 2 glucoses adjacents
- Les chaînes peuvent interagir entre elles pour former une microfibrilles de cellulose de diamètre 3 nm

β) Propriétés de la cellulose

- 50% du carbone de la biosphère : 10^{15} kg synthétisés et dégradés annuellement; on retrouve la cellulose chez les tunicés, animaux marins
- 15000 résidus linéaires de glucose par liaison β (1-4) mais pas de taille déterminées (comme pour tous les polysaccharides)
- cellulase (reconnaît spécifiquement liaison β (1-4)) absente chez les Vertébrés mais ceux-ci possèdent des microorganismes symbiotiques qui possèdent série d'enzymes, comme les termites.
- L'hydrolyse de la cellulose est un phénomène long car structure compacte et H internes

γ) Un matériau composite

- Anatol SarKo par étude aux RX
- cellulose /matrice glycoprotéique qui redistribue les tensions sur les autres éléments de renforcement/esquisse plurimoléculaire/reconstitution 3D
- Assemblage/Elasticité, plasticité
- Incrustation de polyphénols : lignine (du bois) / Apposition de lipides : cutine, suber

b) Les pectines

- Fonction : "ciment" de la paroi végétale
- Composition : formées de segments polygalacturoniques coudés au niveau de motifs de rhamnose qui portent des chaînes de galactanes ou arabinane.
- Propriétés des gels de pectines : les fonctions acides en C6 sont chargées donc attirent les ions Ca^{2+} surtout (stabilisation en "boîte à œuf") =
- Le degré d'acidité de la paroi est réglable par une pectine méthyle transférase qui dépose un groupement méthyle sur les fonctions acides.
- Des endopolygalacturonases peuvent remanier ces pectines fréquemment au cours de la croissance cellulaire (synthèse provoquée par réception de l'auxine).
- Synthèse : dans le golgi, à partir d'UDP-Glucose transformé en UDP-acide glucuronique par une deshydrogénase puis isomérisé en UDP-acide galacturonique.

c) Les hémicelluloses :

- très grande diversité des structures.
- Caractères généraux : axe de Glucose β 1-4 (qui peuvent ainsi s'associer aux microfibrilles de cellulose) ramifiés en positions variées par des successions type (dans l'ordre : Xylose / Galactose / Fucose par exemple chez les Dicotylédones)

d) alginates

- chaînes présentant des zones regroupant une vingtaine d'acides mannuroniques ou ac. glucuroniques

D Les hétérosides : des oses associés à d'autres molécules

- Les hétéropolysaccharides peuvent, en théorie, avoir une séquence osidique aussi variée que celle des protéines. En pratique, on ne trouve qu'un petit nombre d'oses dans des séquences répétitives.
- Contrôle non génétique
- Majorité des protéines. Importance fonctionnelle de reconnaissance

1- Chitine : polymère de glucosamine

- Principal composant de l'exosquelette des invertébrés mais également présent chez les champignons et de nombreuses algues. Presque aussi important que la cellulose.
- Diffère de la cellulose seulement par le fait que chaque groupe en C(2)OH est remplacé par une fonction acétamide ($\text{NH}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$). Polymère de N-acétyl-D-glucosamine lié par liaison β (1-4)
- étendues (par liaisons hydrogènes intrachaine) résistantes à la traction.
- Peut être calcifiée dans la carapace des crustacés

2- Glucanes : polymères chargés + ramifiés

- Glucosaminoglucanes (GAG) ou acides hyaluroniques : polymère de disaccharides (acides glucuronique + NAG). Très affine pour l'eau par charges - donc assurent turgescence des MEC.
- Protéoglycanes : associations de GAG à des protéines d'ancrage elles-mêmes fixées à un core protéique portant des oligosaccharides associés par liaison N ou O glycosidique à des chaînes plus ou moins soufrées de dermatan sulfate, kératan sulfate, chondroïtine sulfate par ex. L'ensemble forme un maillage plus ou moins serré (de 1 à 100, dans les os par ex, chaînes de GAG associées, 20 à 30 dans la lame basale). Ce maillage participe au tri des molécules circulantes.

3- Peptidoglucanes de la paroi bactérienne

a) Chez les bactéries de type GRAM>0 (prend la coloration violette du réactif de Gram)

- dimère de (NAM + NAG) polymérisés associé latéralement en C3 des NAM à des tétrapeptides (en général : L Ala / Isoglutamate / L Lys / D Ala) eux mêmes associées à des pentapolyglycines ou alanine au niveau des Isoglutamates ou Lysines
- Le fait que ces aa soient des formes chirales rares rend leur hydrolyse impossible par les enzymes eucaryotes et donc les protègent d'une dégradation

b) Chez les bactéries de type GRAM<0 (ne garde pas la coloration violette du réactif de Gram)

les chaînes de tétrapeptides sont directement associées par liaisons N glycosidique.

N.B : Grande diversité des formes protéiques associées

- ex. RNase A et RNase Bovine diffèrent uniquement par la position d'un sucre sur une des chaînes latérales en N glycosidique.
- En général, peu de conséquences sur activité enzymatique. Rôles dans reconnaissances cellule-cellule et inhibitions de contact.

CONCLUSION

Structure

- Très variés (pour peu de monomères) du à isomérisation et ramifications
- Rôle de la conformation moléculaire dans les interactions cellule-milieu, de même spécificité que pour les protéines

Rôles biologiques

- constitutif (structuraux et liés aux lipides de membranes)
- reconnaissance (glycocalix et oligosides pariétaux)
- carburant type de la vie (stockage et source d'énergie utilisable)
- architecture des molécules fonctionnelles (coenzymes)

Matière première industrielle

- Papier
- Textile
- Pharmacie
- Aliments

CORRELATS

- Les glucides des parois (matrices extracellulaires) végétales et des matrices extracellulaires animales
- Les glucides du métabolisme énergétique (amidon, glycogène, inuline, glucose, saccharose)
- Les dérivés glucidiques second messagers (IP3)

EXERCICE

Ecrire les oses suivants selon la représentation de Haworth :

α -D-fructofuranose

β -D-fructofuranose

α -D-galactopyranose

α -D-galactofuranose

D-glucopyranosyl α -(1 $\rightarrow$ 4) D-glucopyranose

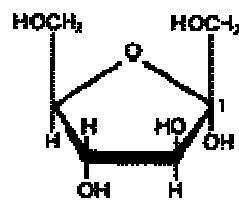
D-galactopyranosyl β -(1 $\rightarrow$ 4)-Glucopyranose

D-glucopyranosyl α -(1 $\rightarrow$ 2) β -D-fructofuranose

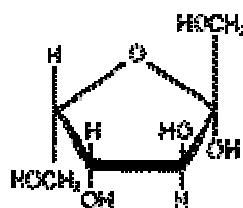
α -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6) α -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6) α -D-Glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) D-Fructofuranoside

α -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- α -D-glucopyranosyl- (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-fructouranose

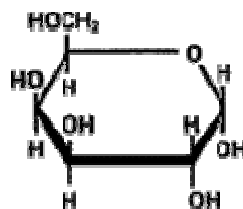
α -D-fructofuranose



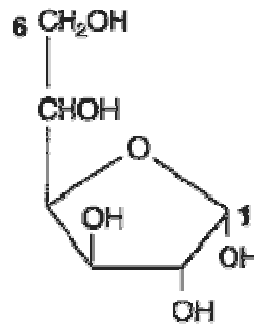
β -D-fructofuranose



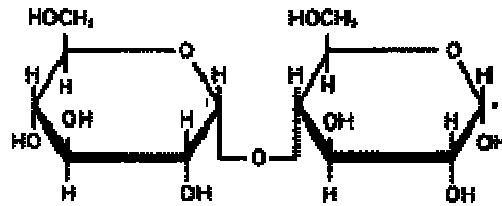
α -D-galactopyranose



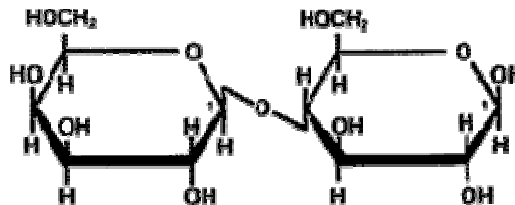
α -D-galactofuranose



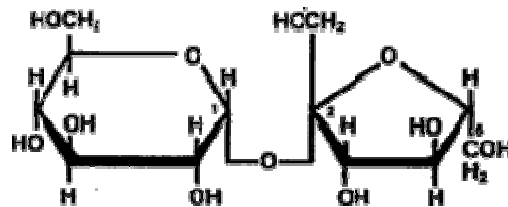
D-glucopyranosyl α -(1 $\rightarrow$ 4) D-glucopyranose



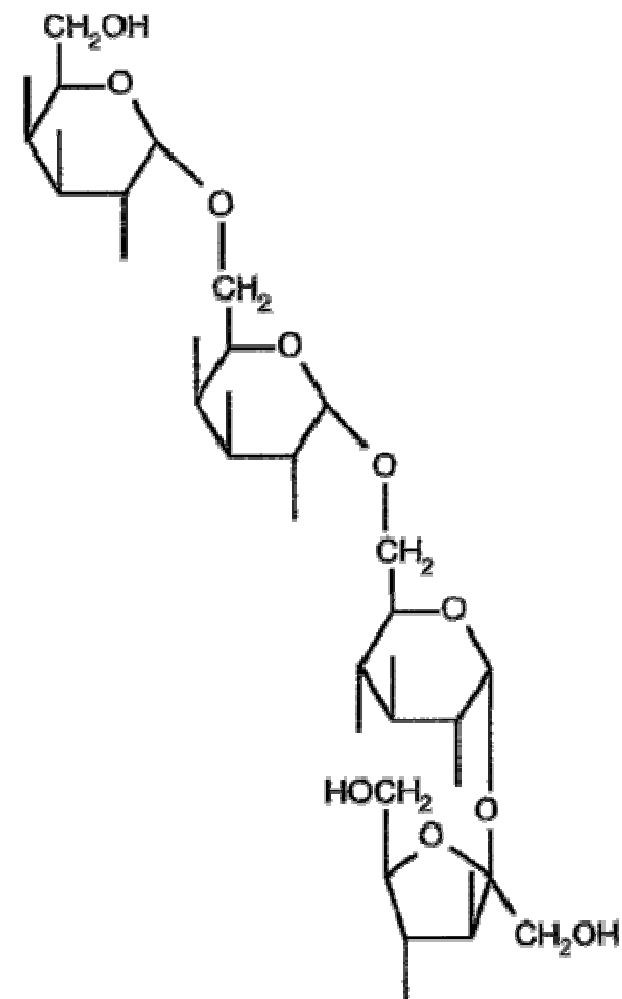
D-galactopyranosyl β -(1 $\rightarrow$ 4)-Glucopyranose



D-glucopyranosyl α -(1 $\rightarrow$ 2) β -D-fructofuranose



α -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6) α -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6) α -D-Glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) D-Fructofuranoside



D-galactopyranosyl- α (1 $\rightarrow$ 6)-D-glucopyranosyl- α (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-fructouranose

