

Structure et Fonction des Macromolécules

Chapitre II : Structure et fonction des complexes

formés avec les polysaccharides

I/ Définition

Les glucides ou saccharides sont des composés naturels qui se forment les premiers dans les végétaux au cours de la photosynthèse. Ils sont présents partout de la biosphère et représentent en poids la classe importante parmi les molécules organiques.

Les glucides ou encore appelés hydrates de carbone à cause de leur formule générique de base $C_n(H_2O)_n$. Ce sont des molécules organiques dont les carbones sont porteurs :

- de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire) ;
- d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle) ;
- parfois d'une fonction acide ou aminée.

Les glucides sont des composés très hydrophiles. L'affinité pour l'eau est la conséquence de la présence de nombreux groupements -OH dans la molécule :

- les oses ou les disaccharides sont très soluble dans l'eau ;
- les polyosides sont en général insolubles mais ils forment une suspension qui retient l'eau par l'intermédiaire des liaisons hydrogène avec les groupements -OH.

II. Rôles des glucides

Les glucides jouent plusieurs rôles capitaux dans les cellules :

1. Rôle énergétique

- 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides.
- Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène).

2. Rôle structural

Les glucides interviennent comme :

- Eléments de soutien de la cellule :
 - * glycosaminoglycanes chez les animaux supérieurs ;
 - * cellulose chez les végétaux ;

- * chitine chez les insectes, elle représente l'exosquelette ;
- * polyosides des parois ectoplasmiques des bactéries.
- Eléments de protection, de reconnaissance dans la cellule et de communication entre cellules : polyosides des groupes sanguins, les polyosides antigéniques des bactéries.
- Constituants de nombreuses molécules biologiques fondamentales: glycoprotéines, acides nucléiques, coenzymes, vitamines.
- Ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la terre est glucidique.

3. La place du glucose

- Principal carburant des tissus
- Seul carburant du fœtus
- Rôle fondamental car tous les glucides alimentaires sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie.
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.

III. Classification

Les glucides sont classés selon des critères structuraux, on distingue les oses et les osides.

- Les oses : sucres simples ou monosaccharides non hydrolysables.
- Les osides : hydrolysables, formés par la condensation de deux ou plusieurs molécules d'oses ou dérivés d'oses et pouvant à leur tour être divisés en deux grandes classes :
 - * Holosides : constitués uniquement d'oses ou dérivés d'ose et groupés.
 - * Hétérosides : constitués d'oses et d'une copule non glucidique appelée aglycone.

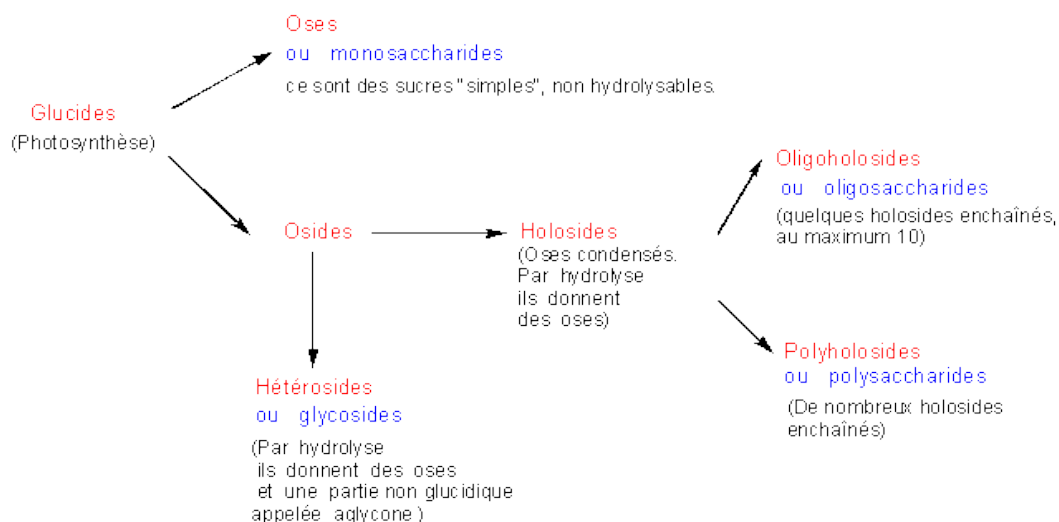


Figure 1 : Classification des glucides

IV/ Holosides

Les holosides sont constitués uniquement d'oses ou dérivés d'oses et groupés selon le nombre d'unités osidiques en :

- Oligosaccharides : sont des polymères de 2 à 10 résidus d'oses ou dérivés d'oses, les plus communs étant les disaccharides.
- Polyosides ou polysaccharides sont des polymères formés d'oses ou dérivés d'oses liés en longues chaînes linéaires ou ramifiées (plus de 10 molécules d'oses). On distingue :
 - * Polysaccharides homogènes ou homoglycanes formés d'un seul type d'ose ou dérivé.
 - * Polysaccharides hétérogènes ou hétéroglycanes formés de plusieurs types d'oses ou dérivés d'oses.

1. Polyosides homogènes

Les polyosides homogènes sont constitués d'un seul type d'ose ou dérivé d'ose. On peut les classer selon le type d'ose libéré, les plus importants sont les polyosides à base de glucose. Ce sont :

- soit des polyosides de réserve, il s'agit essentiellement des glucosanes : amidon et glycogène et d'un fructosane : inuline ;
- ou, des polyosides de structure : cellulose, chitine.....

1.1. Polyosides de réserve

1.1.1. Amidon

C'est le polyoside de réserve du règne végétal le plus abondant (réserve glucidique) qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal. Il est synthétisé dans les grains d'amyloplastes des cellules végétales. Son poids moléculaire est variable selon l'espèce végétale et peut atteindre plusieurs millions. Il est constitué d'une chaîne principale faite de molécules de glucose unies entre elles par des liaisons de type α (1,4) et de ramifications (ou branchements) faites de molécules de glucose unies entre elles par des liaisons en α (1,6).

L'unité de base de l'amidon est le maltose lui-même formé de deux glucoses liés en α (1,4). C'est cette liaison en α qui donne la structure hélicoïdale (**Figure 2**).

L'étude des propriétés de l'amidon ont permis de mettre en évidence deux constituants : l'amylose et l'amylopectine.

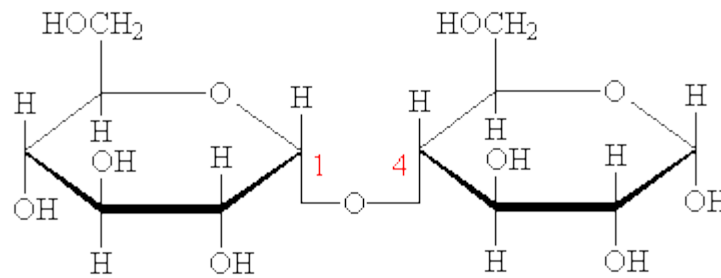


Figure 2 : Structure du maltose

a. Amylose

Elle représente 15 à 30% de la masse de l'amidon. C'est un polymère linéaire de résidus de glucose (500 à 20000 résidus - MM = 10⁵ - 10⁶ Da) liés par une liaison $\alpha(1,4)$ D-glucosidique.

Cette longue chaîne a une forme d'hélice simple gauche :

- 6 à 8 résidus de glucose par tour d'hélice ;
- pas de l'hélice : 10,6 Å ;
- diamètre interne : 0,45 nm.

La chaîne est stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle et les molécules d'eau.

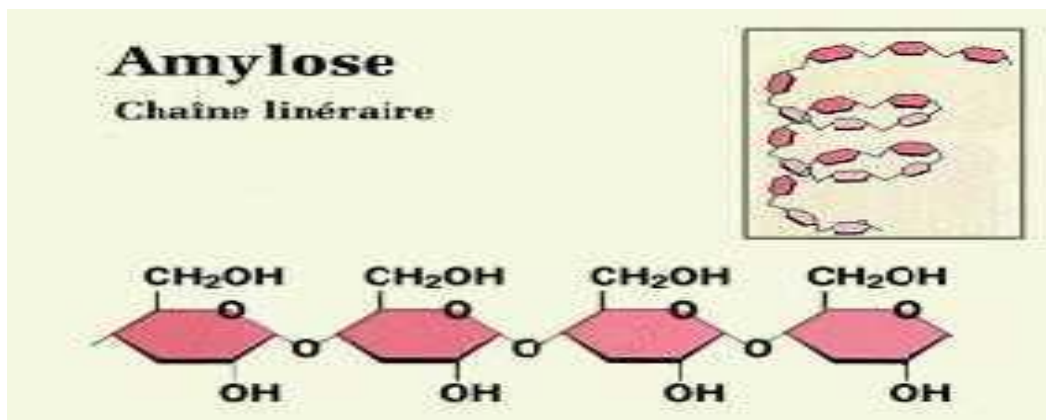


Figure 3 : Structure de l'amylose

b. 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 molécules de D-glucose (jusqu'à 2 millions de résidus) sont reliées entre elles par des liaisons $\alpha(1,4)$ glycosidique (comme dans l'amylose) mais aussi par

des liaisons $\alpha(1,6)$ glycosidiques donnant à l'amylopectine une structure arborescente et formant une structure hélicoïdale.

Les points de branchement sont répartis tous les 20 à 30 résidus de glucose et les branches contiennent une vingtaine de résidus. De plus les branchements sont plus resserrés du côté de l'extrémité réductrice de la chaîne (**Fig 4**).

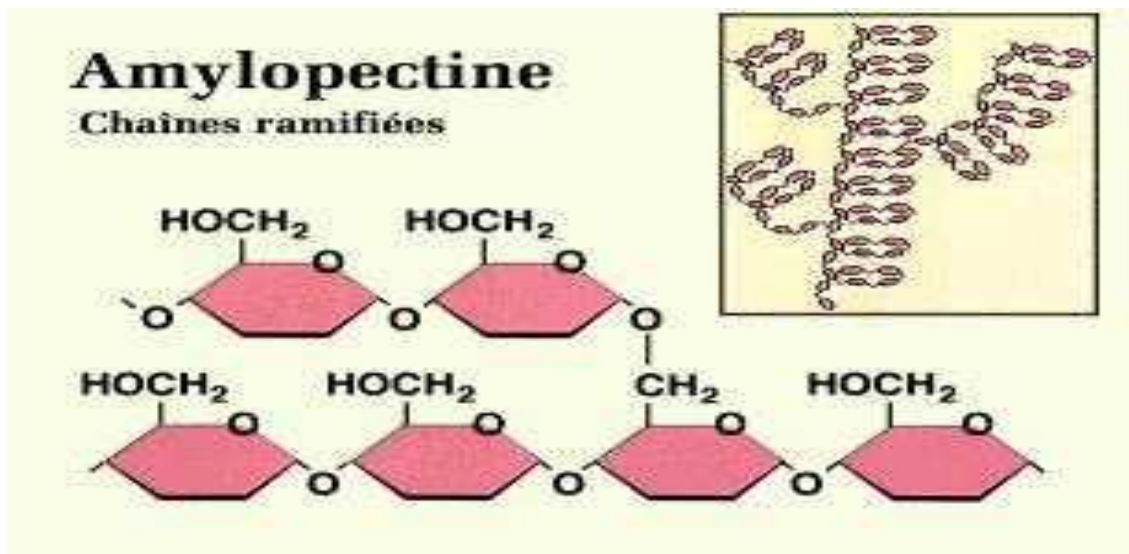


Figure 4 : Structure de l'amylopectine

1.1.2. Glycogène

Le glycogène est un polysaccharide que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes (glycémie : distribution à l'organisme) et dans les muscles (contraction musculaire).

La structure glycogène ressemble beaucoup à celle de l'amylopectine : il s'agit de chaînes de molécules de glucose liées en $\alpha(1,4)$ et de branchements en $\alpha(1,6)$. Cependant, il y a des différences qui sont les suivantes :

- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule ;
- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte.

Cette structure est donc plus compacte et plus "buissonnante" que celle de l'amylopectine.

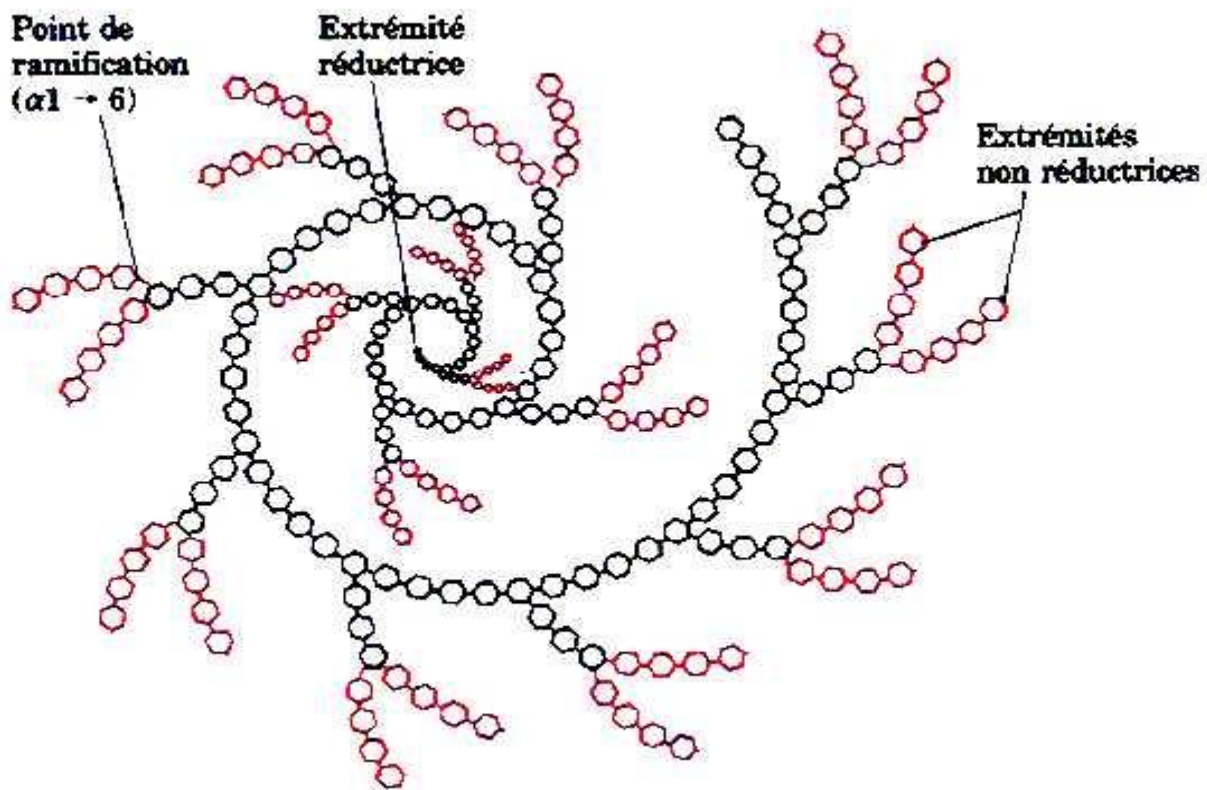


Figure 5 : Structure du glycogène

1.1.3. Inuline

C'est une substance naturelle qui appartient à la famille des fibres alimentaires appelées fructanes, elle appartient à la famille des fructosanes. Elle fournit de l'énergie pour les plantes. Généralement, l'inuline est stockée dans les racines des plantes. Elle peut être consommée par l'homme et ne représente aucun danger pour l'organisme.

Les inulines sont des polymères composés principalement d'une chaîne de fructoses se terminant par une liaison (2→1) reliant un α-D-glucose à cette chaîne. Les unités de fructose des inulines sont reliées par des liaisons de type β (2 → 1) (**figure 6**).

Ils sont synthétisés soit par les plantes, ou par les micro-organismes à partir du saccharose.

1.1.4. Dextranes

Le dextrane est un polymère ramifié de glucose de masse moléculaire très élevée. C'est un des exopolysaccharides excrétés par divers microorganismes du sol qui jouent un rôle important, à échelle moléculaire, dans la formation et conservation des sols.

C'est un polymère formé de molécules de D- glucose liées entre-elles par des liaisons de type α (1,6) avec d'occasionnels branchements sur les C3 ou C4 (**figure 7**).

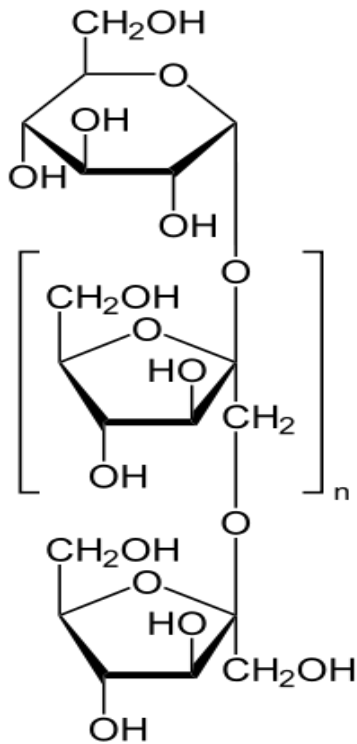


Figure 6 : Structure de l'inuline

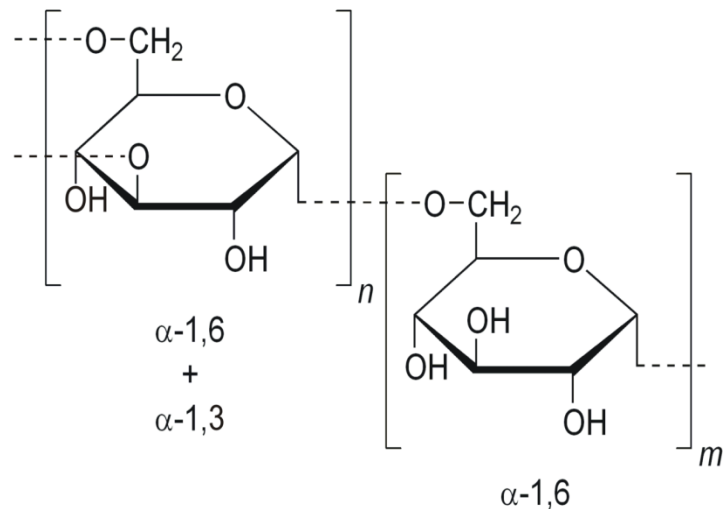


Figure 7 : Structure du dextrane

1.2. Polyosides de structure

Ce sont des glucides non assimilables, en général, les polyosides de structure sont extracellulaires, ils construisent les armatures des exosquelettes d'algues, de végétaux (cellulose) et d'animaux (chitine des arthropodes).

Ce sont des polymères linéaires non ramifiés formés de glucose ou d'un dérivé d'ose.

1.2.1. Cellulose

La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre. La cellulose est d'origine végétale seulement. C'est une substance de soutien, puisqu'elle est le constituant principal de la paroi des cellules des végétaux et donc du bois. Elle est constituée de longues chaînes linéaires (300 à 1500 résidus - MM = $5 \cdot 10^4$ - $2,5 \cdot 10^6$ Da) de molécules de glucose liées en β (1,4) D-glucosidique.

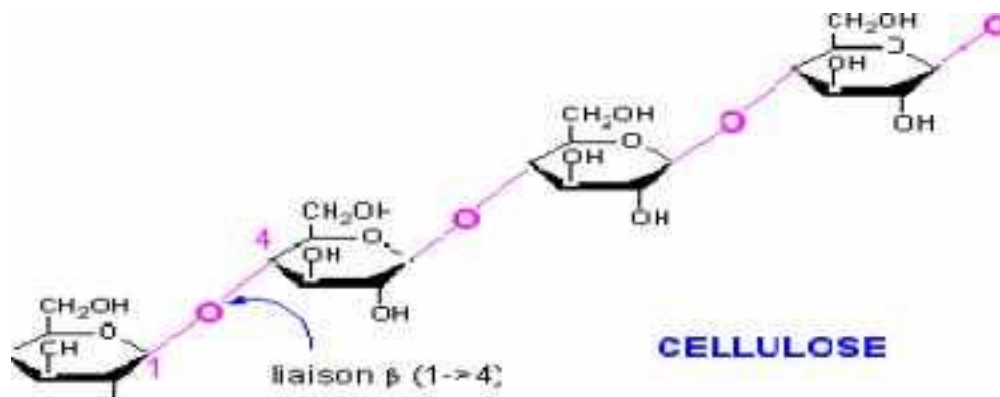


Figure 8 : Structure de la cellulose

L'unité de répétition est le cellobiose qui est un disaccharide formé de deux molécules de glucose liées entre-elles par une liaison de type β (1,4) (fig 9)

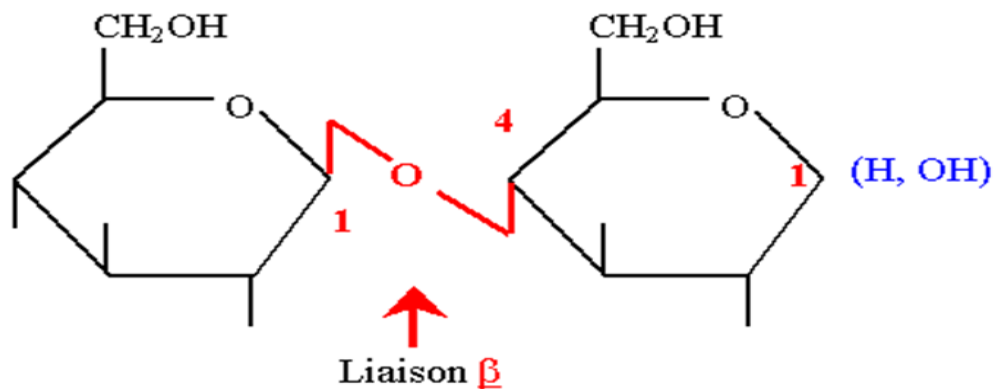


Figure 9 : Structure du cellobiose

La cellulose est hydrolysée par une β glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme.

Elle est le constituant majeur des fibres des parois végétales. Dans les plantes, les molécules de cellulose s'assemblent les unes aux autres pour former des fibres. Ces dernières forment les parties dures des tissus végétaux.

Ces fibres se superposent pour former les parois cellulaires des cellules végétales. Toutes les cellules végétales sont recouvertes d'une paroi rigide, la paroi cellulaire. C'est cette paroi qui donne aux végétaux leur rigidité. Un tissu végétal est d'autant plus dur qu'il est formé de cellules aux parois cellulaires épaisses (figure 10).

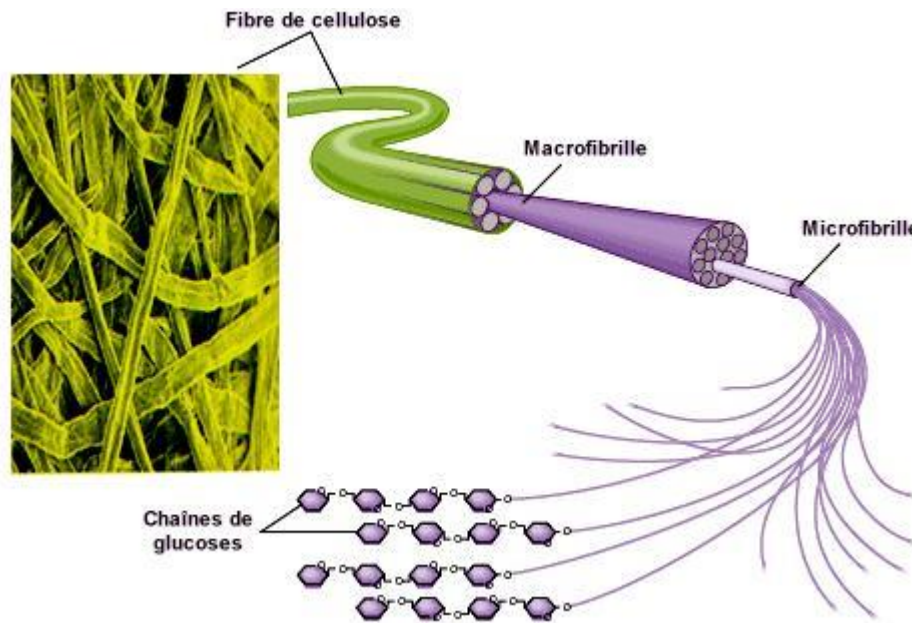


Figure 10 : Schéma d'une fibre de cellulose

1.2.1. Chitine

La chitine est une substance azotée qui forme l'exosquelette (la carapace) des Arthropodes (araignées, insectes, crustacés). La chitine est généralement durcie et rigidifiée par des dépôts de carbonates de calcium (CaCO_3), donc, elle a un rôle protecteur.

La chitine est un polysaccharide linéaire azoté issu de la polymérisation des molécules de N-acétylglucosamine liées entre elles par une liaison osidique du type β (1,4).

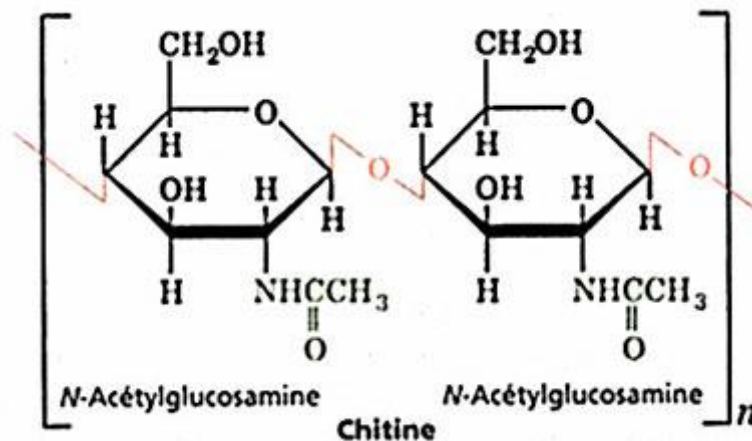


Figure. 11 : Structure de la chitine

1.2.3. Hémicellulose

L'hémicellulose est l'une des composantes du bois. C'est le deuxième composant d'une paroi pectocellulosique chez les végétaux, après la cellulose. Elle est dispersée dans le réseau de cellulose amorphe, elle représente 15 à 40% de la matière végétale

Elle a un rôle de pontage entre les fibrilles de cellulose. Le rôle biologique le plus important des hémicelluloses est leur contribution au renforcement de la paroi cellulaire par interaction avec la cellulose, et dans certaines parois, avec la lignine. Elles peuvent avoir un rôle structural et de réserve pour le végétal.

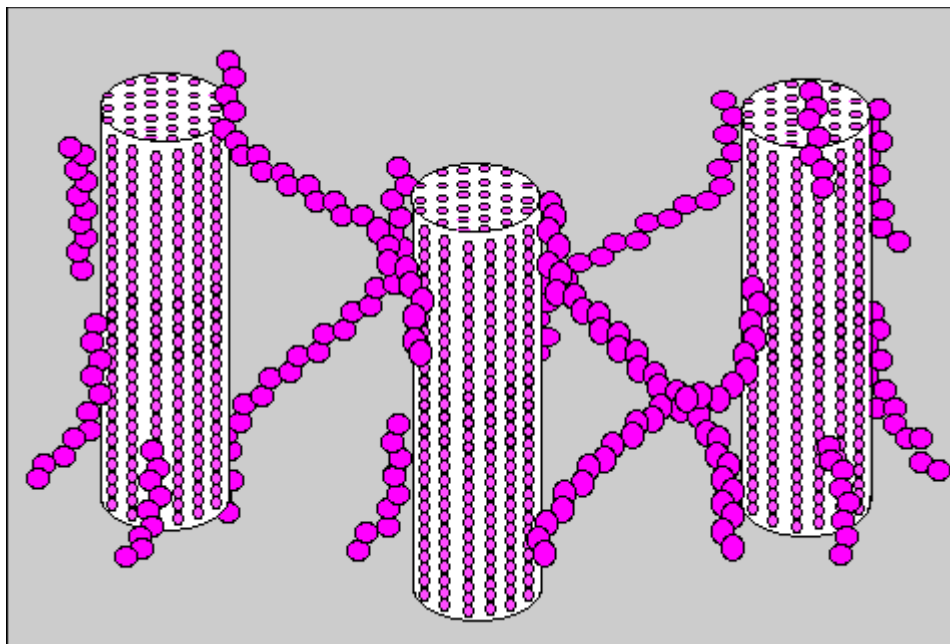


Figure.12: Liaisons des xyloglucanes et des fibrilles de cellulose

Il existe une grande variété d'hémicellulose selon le type d'ose constitutif de ses chaînes, il peut s'agir des :

- pentoses : xylose, arabinose ;
- hexoses : mannose, galactose, le plus souvent du glucose ;
- acides uroniques.

Ces chaînes sont linéaires et les molécules sont unies entre-elles par des liaisons β (1,4) avec présence de ramifications en α (1,3).

Les hémicelluloses sont classées en quatre grands groupes :

- Les xyloglucanes qui ont un squelette de résidus glucose sur lequel se greffent des résidus xylose, galactose et fucose; on les trouve dans de nombreuses parois primaires.

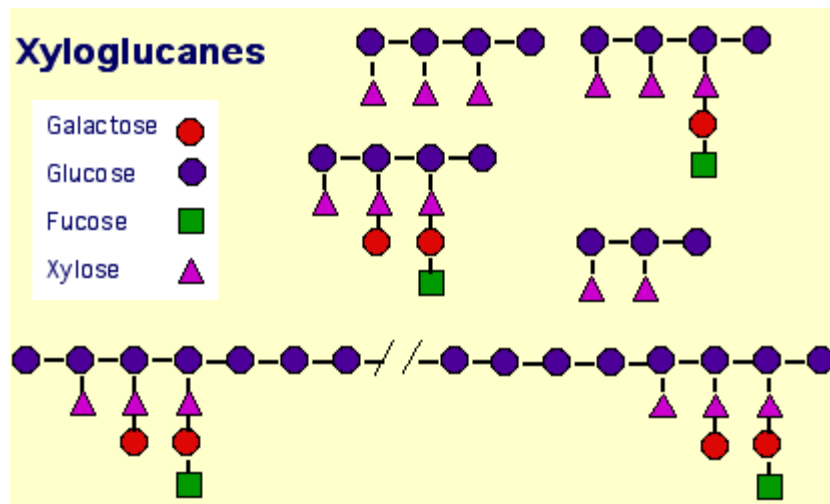


Figure. 13 : Structure des xyloglucanes

- Les xylanes qui se divisent en :

- * glucuronoxylanes ayant un squelette de résidus xylose sur lequel se greffent des résidus acide glucuronique;

- * arabinoxylanes qui ont un squelette de résidus xylose sur lequel se greffent des résidus arabinose :

- * glucuronoarabinoxylanes arabinose et acide glucuronique.

- Les mannanes constitués d'un squelette de résidus mannose et les glucomannanes ayant un squelette composé de résidus mannose et glucose, qui comprennent aussi :

- * les galactomannanes qui ont un squelette de mannose sur lequel se greffent des résidus galactose ;

- * les galactoglucomannanes qui ont un squelette de résidus mannose et glucose sur lequel se greffent des résidus galactose.

- Les β -1,3;1,4-glucanes, encore appelés glucanes à liaisons mixtes.

2. Polyosides hétérogènes

Ce sont des hétéroglycanes, appelés encore polyosides mixtes, on distingue 3 types de polyosides hétérogènes.

2.1. Polyosides hétérogènes des animaux : glycosaminoglycanes (GAGs)

On les appelait autrefois mucopolysaccharides. Les glycosaminoglycanes sont des hétéropolysaccharides formés par la répétition d'unités disaccharidiques (jusqu'à 200 fois en moyenne), souvent sulfatées. Chaque unité disaccharidique est composée :

- d'une molécule d'un acide uronique (acide D-glucuronique ou acide L-iduronique) ou un ose neutre (D-galactose) ;

- et, d'une molécule d'ose aminé (glucosamine ou galactosamine), le plus souvent N-acétylée sulfatée ou non ;

Les glycosaminoglycanes sont habituellement liés à des protéines par l'intermédiaire d'une courte séquence glycanique appelée région de liaison, formée de deux molécules de galactose et une molécule de xylose : galactopyranosyl β (1,3) galactopyranosyl β (1,3) xylopyranosyl β (1, O) du résidu de la sérine de la protéine constituant le protéoglycane mais les glucides sont majoritaires (95%).

Chez les animaux, les glycosaminoglycanes entrent dans la composition de la substance fondamentale des divers tissus conjonctifs. Leur caractère polyanionique, dû à la présence des acides uroniques et des groupements sulfates, leur permet de combler les espaces intercellulaires (remplissage) en liant d'énormes quantités d'eau (maintien de l'hydratation), de repousser les molécules chargées négativement (filtration sélective) et d'échanger les molécules chargées positivement. Leurs solutions aux propriétés visco-élastiques remarquables contribuent à l'amortissement des chocs au niveau des articulations.

Il y a deux types de glycosaminoglycanes :

2.1.1. Glycosaminoglycanes de structure

a. Acide hyaluronique :hyaluronane

C'est le plus simple des GAGs, il diffère des autres GAGs parce qu'il existe à l'état libre non lié à une protéine et il n'est jamais sulfaté. L'acide hyaluronique est un polysaccharide linéaire constitué par la répétition (250 à 25.000) de motifs disaccharidiques liés entre-eux par des liaisons β (1,4). Chaque unité disaccharidique est composée :

- d'une molécule d'Acide β D- glucuronique ;
- et, d'une molécule de N-acétylglucosamine.

Ces deux molécules sont liées entre-elles par une liaison β (1,3).

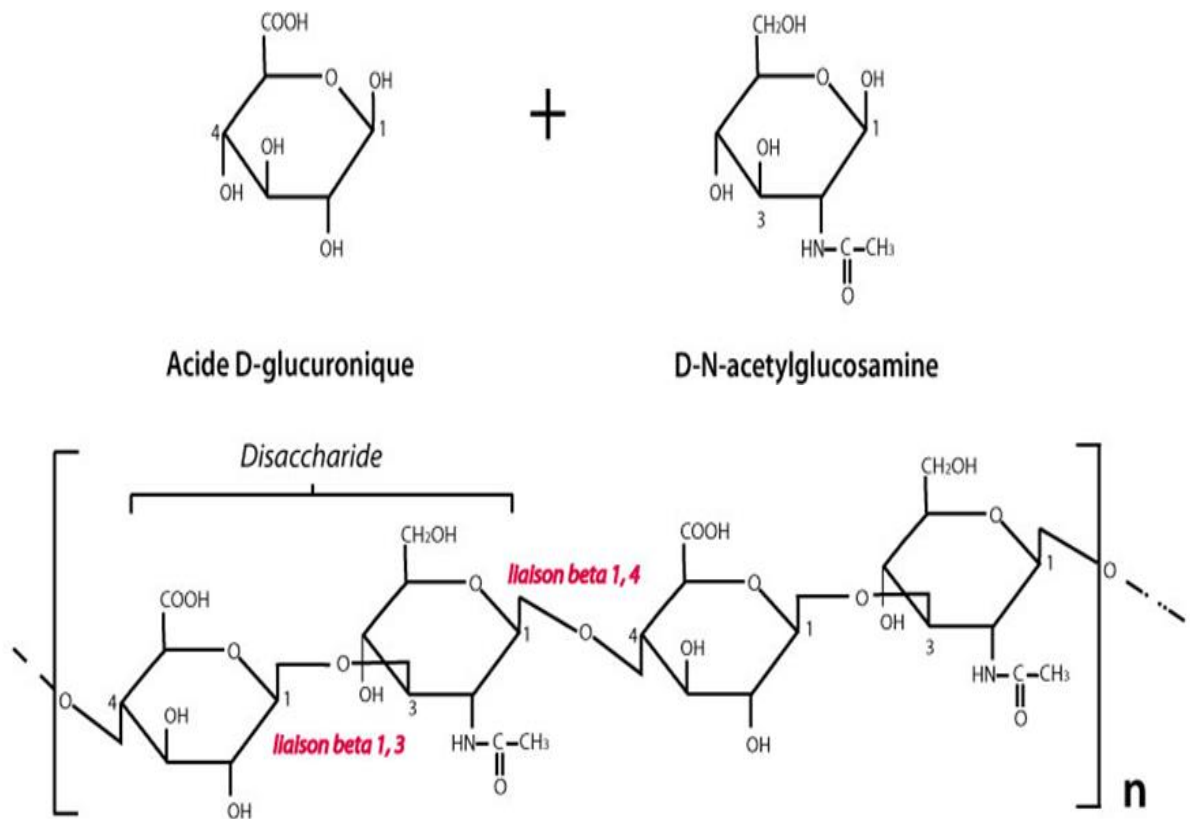


Figure.14 : Structure de l'acide hyaluronique

L'acide hyaluronique a un poids moléculaire très élevé et de très nombreuses charges négatives. Il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation, la hyaluronidase qui agit entre les chaînons, sur les liaisons β 1-4. Cette enzyme se retrouve dans les bactéries, le venin de serpent, le sperme.

Les molécules d'hyaluronane se présentent sous la forme de très longs rubans flexibles et hélicoïdaux (2 disaccharides = 4 résidus par tour) pouvant avoir plusieurs dizaines de micromètres de longueur. En solution dans les fluides biologiques, ces molécules peuvent se replier sur elles-mêmes et adopter de multiples conformations. La tendance est à la répulsion des résidus d'acide glucuronique chargés négativement, et à l'occupation du plus grand volume accessible à la molécule. A l'état hydraté, 1 gramme d'hyaluronane peut occuper un volume de 1 litre. Sous l'effet de variations de la pression ambiante, les molécules peuvent s'associer entre elles, et s'orienter de diverses manières à l'origine des propriétés visco-élastiques de l'hyaluronane. Ces propriétés en font un matériel particulièrement adapté à la protection des tissus contre les chocs et les déformations.

On trouve l'hyaluronane chez tous les vertébrés, mais il est aussi présent dans la capsule de certaines souches de bactéries (Streptocoques).

Chez l'homme, il est particulièrement abondant dans le cordon ombilical, le derme, l'épiderme de la peau, l'humeur vitrée de l'œil et le liquide synovial des articulations. Il est moins abondant, mais néanmoins présent en quantités très significatives dans le cartilage et dans les tissus conjonctifs. Il représente une barrière pour les substances étrangères.

Parmi les animaux, le tissu le plus riche en acide hyaluronique est la crête de coq dont la gelée interne en contient jusqu'à 7,5 mg/ml. L'hyaluronane hautement purifié à partir de ce matériel est utilisé en chirurgie pour compenser les pertes d'humeur vitrée (chirurgie ophtalmique) ou de liquide synovial (chirurgie articulaire).

b. Chondroïtine sulfate : sulfate de Chondroïtine

Le sulfate de chondroïtine ou chondroïtine sulfate est un glycosaminoglycane présent dans le tissu conjonctif, c'est un composant de la matrice du cartilage. Il est présent aussi dans l'os, la peau, la cornée et la membrane des artères.

Le sulfate de chondroïtine est un polymère constitué de la condensation des motifs disaccharidiques liés entre-eux par des liaisons β (1,4). Chaque motif est formé :

- d'une molécule d'acide glucuronique ;
- et, d'une molécule de N-acétylgalactosamine sulfatée en C4 ou C6.

Les deux molécules sont liées entre-elles par une liaison de type β (1,3). Elles sont très riches en charges négatives en raison des groupements sulfates et uronates. Elles fixent donc fortement les cations.

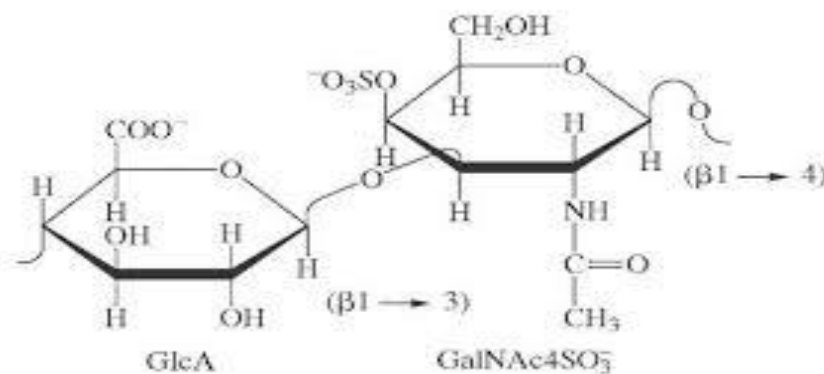


Figure15: Structure du chondroïtine sulfate

Le rôle du chondroïtine sulfate est d'assurer la rétention de l'eau dans le cartilage et son élasticité ainsi que la souplesse des articulations. Sa fonction est de maintenir la pression osmotique en absorbant l'eau et d'aider à hydrater le cartilage. Il contribue aussi à la flexibilité et à l'élasticité de l'os. Ce qui est encore plus important, c'est qu'il sert d'agent chondroprotecteur en protégeant le cartilage contre les réactions enzymatiques et contre les dommages dus aux radicaux libres.

Elle peut être synthétisée en laboratoire en vue de traiter les problèmes articulaires. Elle se présente alors sous forme de comprimés ou de gélules à avaler. Son utilisation permet alors le plus souvent de réduire les douleurs articulaires dues à l'arthrose.

c. Dermatane sulfate

Le **dermatane sulfate** est un glycosaminoglycane présent principalement dans la peau, mais aussi en moindre quantité dans les vaisseaux sanguins, les valves cardiaques, les tendons et les poumons.

Le dermatane sulfate est un glycosaminoglycane formé d'unités disaccharidiques d'acide L-iduronique et de N-acétyld-galactosamine-4-sulfate liées entre-elles par des liaisons β (1,3). Les deux molécules formant l'unité disaccharidique sont unies entre-elles par une liaison β (1,4).

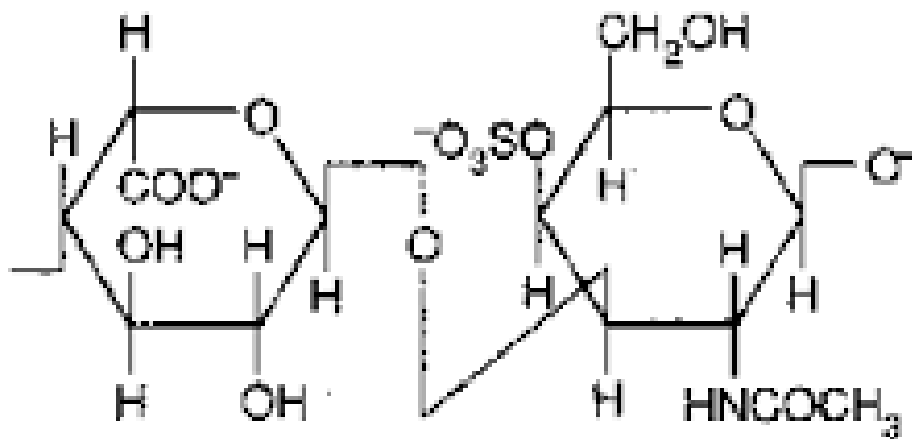


Figure16 : Structure de dermatane sulfate

d. Kératane sulfate : sulfate de kératane

C'est un glycosaminoglycane de structure qui est composé d'une chaîne linéaire constituée d'unités disaccharidiques unies par des liaisons β (1, 3). Les deux molécules formant l'unité sont liées par une liaison β (1,4) sont :

- une molécule de D-galactose ;
- et, une molécule de N-acétylglucosamine.

Le groupement sulfate est porté par l'atome de carbone 6 :

- soit du galactose (sulfate de kératane de type 1) ;
- soit du N-acétylglucosamine (sulfate de kératane de type 2).

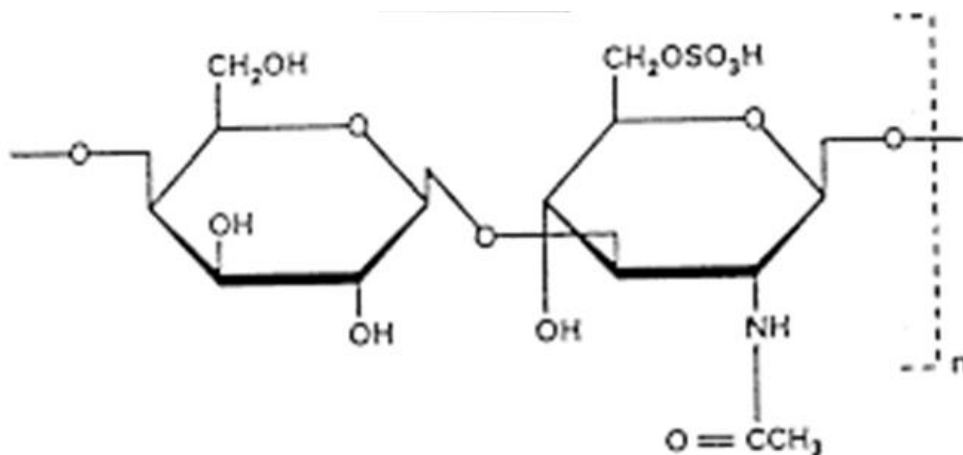


Figure 17 : Structure de la kératane sulfate

La kératane sulfate de type 1 est présente dans la cornée, tandis que le type 2 se retrouve dans les tissus conjonctifs lâches. Les deux types de kératane sulfate se rencontrent dans le cartilage.

2.1.2. Glycosaminoglycanes de sécrétion : l'héparine et ses dérivés : héparane sulfate

L'héparine est sécrétée par les mastocytes qui bordent les artères, dans le foie, les poumons et la peau. L'héparane sulfate est présent à la surface des vaisseaux et présent dans la matrice extracellulaire des tissus animaux.

La matrice extracellulaire, appelée aussi ciment intercellulaire, désigne l'ensemble de macromolécules extracellulaires du tissu conjonctif et des autres tissus. Elle est constituée en grande partie de glycoprotéines et de protéines, ainsi que de glycosaminoglycanes chez les animaux et des pectines dans celle des végétaux.

L'héparine et l'héparane sulfate sont des polymères linéaires de 10 à 50 unités disaccharidiques. Chaque unité est composée d'une molécule d'acide uronique et une

molécule d'une osamine. L'acide uronique est l'acide L-iduronique, remplacé quelquefois par l'acide D-glucuronique. Cet acide iduronique est lié par une liaison α (1,4) avec une glucosamine. Les différentes unités disaccharidiques sont unies entre-elles par des liaisons α (1,4). Un certain nombre de fonction alcool ou amine sont sulfatées : fonction amine de la glucosamine, fonction alcool primaire de la glucosamine, fonction alcool secondaire du carbone n° 3 de la glucosamine et quelquefois fonction alcool secondaire du carbone n° 2 de l'acide iduronique. Les groupements sulfates sont indispensables à l'activité biologique.

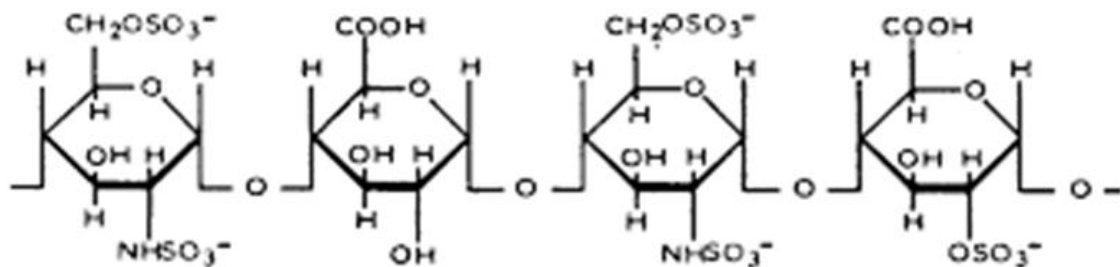


Figure18 : Structure de l'héparine

La fonction physiologique la mieux connue des glycosaminoglycanes est l'effet anticoagulant de l'héparine et de l'héparane sulfate qui ralentissent la coagulation du sang. L'héparine est utilisée en médecine pour lutter contre l'embolie pulmonaire et la thrombose veineuse, qui font partie des risques post-opératoires. Ce sont également des activateurs de la lipoprotéine lipase. Ils interviennent dans la régulation de la croissance cellulaire.

2.2. Polyosides hétérogènes des végétaux

2.2.1. Pectines

Les pectines sont des substances d'origine végétale. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures. Elles sont abondantes dans les fruits et les légumes et elles évoluent avec la maturation des tissus (**figure 19**).

Les pectines jouent un rôle important dans l'adhésion et le maintien des cellules des tissus végétaux en formant un ciment rattachant les cellules les unes aux autres. Egalement, elles jouent un rôle important dans les propriétés physicochimiques de la paroi cellulaire, notamment dans la cohésion et la texture des tissus et dans la rétention d'eau.

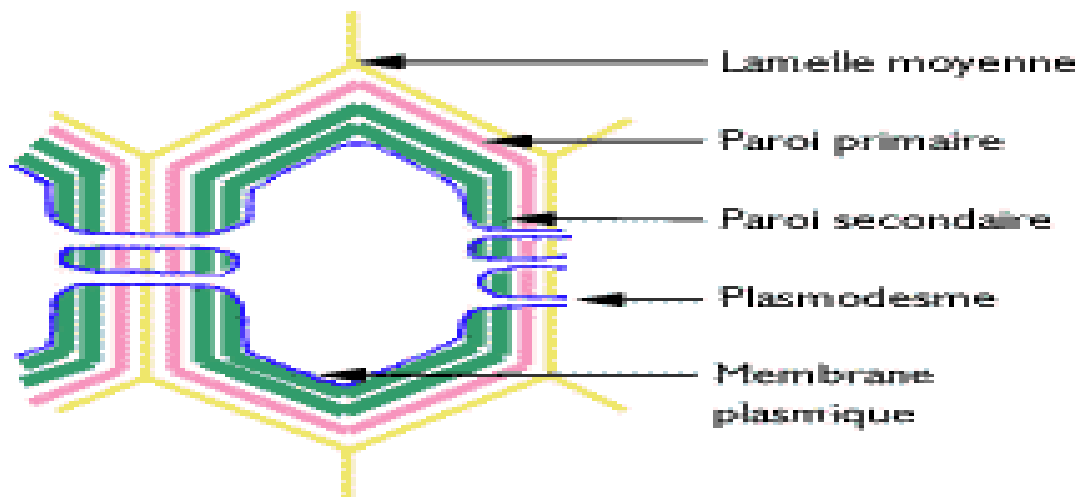


Figure 19 : Représentation schématique de la paroi de la cellule végétale

Les pectines sont des hétéropolysaccharides et sont constituées essentiellement par des monomères d'acide galacturonique liés entre eux par des liaisons α -(1-4) et partiellement acétylés ou estérifiés par des groupements méthyles.

Elles sont composées de différents polysaccharides associés : les homogalacturonanes, les xylogalacturonanes, les rhamnogalacturonanes, les arabinanes, les galactanes et les arabinogalactanes. Cette association permet de décrire que les pectines sont constituées essentiellement de trois domaines distincts, à savoir l'homogalacturonane et les rhamnogalacturonanes I et II (RG-I et RG-II).

Le squelette principal des pectines peut-être divisé en deux entités structurales :

- les zones lisses ou homogalacturonanes ;

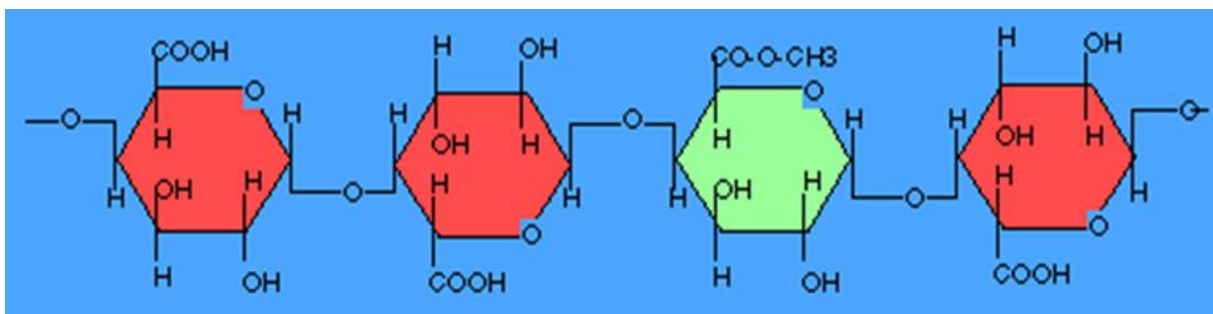


Figure 20 : Structure de la zone lisse des pectines

- et les zones hérissées dont le squelette est composé de rhamnogalacturonanes.

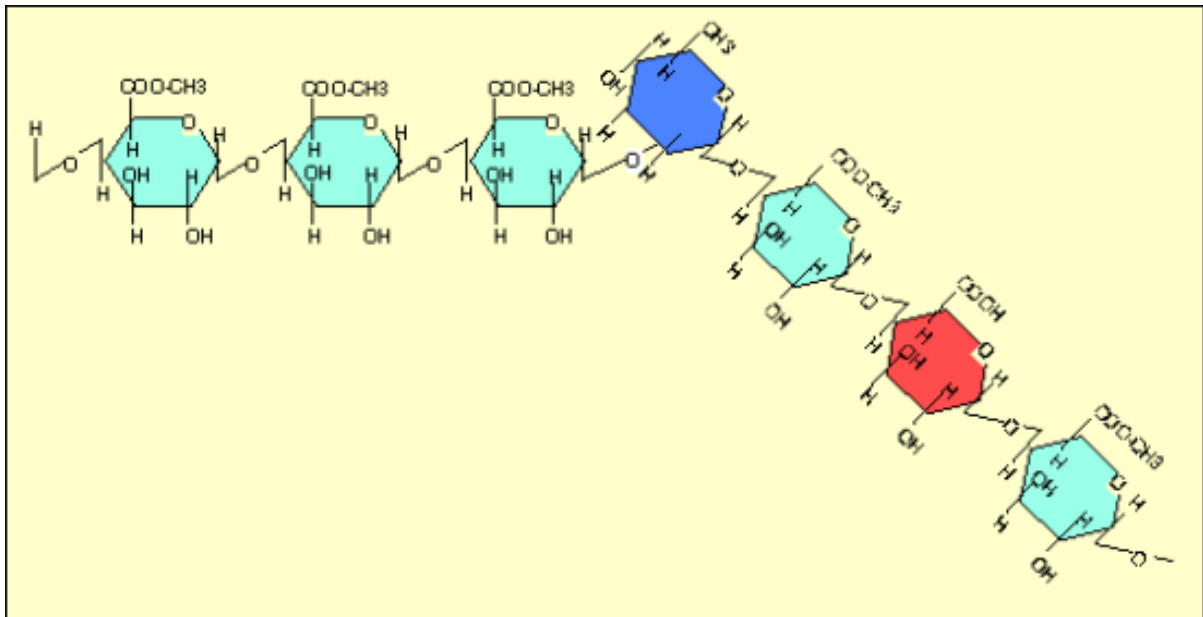


Figure 21 : Structure de la zone hérissée des pectines

a. Homogalacturonanes

Les homogalacturonanes représentent 57 à 69 % de la pectine. Ce sont des polymères linéaires constitués uniquement d'acides D-galacturoniques reliés entre eux par des liaisons $\alpha(1-4)$ et dont les fonctions carboxyliques et alcools peuvent être estérifiées respectivement par du méthanol en position C6 et par l'acide acétique en position C2 ou C3. Elles forment la zone lisse des pectines. La longueur de ces chaînes peut aller de 70 à 100 résidus d'acide galacturonique.

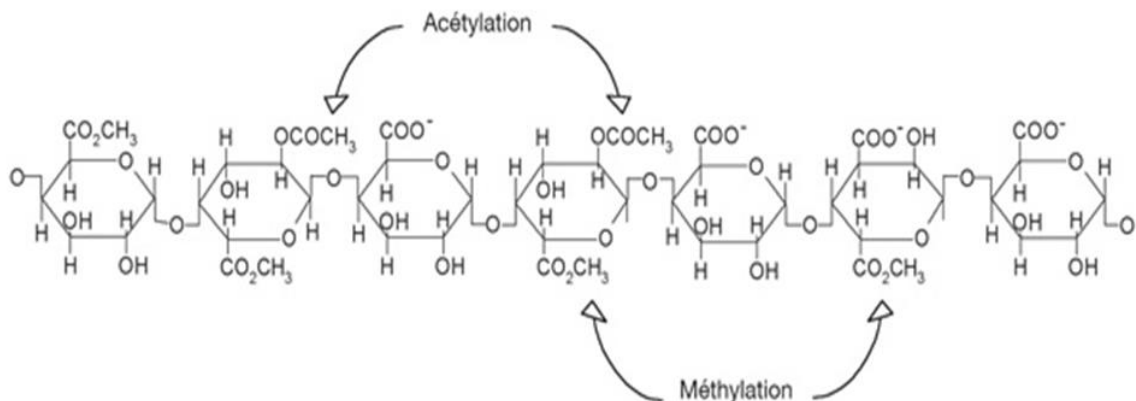


Figure 22 : Structure de l'homogalacturonane

En fonction de ces estérifications, les pectines sont caractérisées par un degré de méthylation (DM) et un degré d'acétylation (DA) qui correspondent au rapport des acides galacturoniques estérifiés (méthylés ou acétylés) sur les acides galacturoniques totaux. D'un point de vue fonctionnel, on distingue trois catégories de pectines :

- si un degré de méthylation est inférieur à 5% ($DM < 5$) il s'agit d'acides pectiques ;
- si le degré de méthylation est inférieur à 50% ($DM < 50$), il s'agit de pectines faiblement méthylées ;
- si le degré de méthylation est supérieur à 50% ($DM > 50$), il s'agit de pectines hautement méthylées (HM).

Le degré d'estérification des pectines a un impact sur la flexibilité de la molécule : plus le degré d'estérification est faible, plus la pectine est rigide. Il a également un fort impact sur leurs propriétés de gélification. Les pectines sont synthétisées sous forme fortement méthylée et c'est donc sous cette forme qu'elles sont en général présentes dans les parois végétales.

b. Rhamnogalacturonanes

Les rhamnogalacturonanes sont les zones hérissées constituées de rhamnogalacturonanes où alternent les résidus rhamnose et galacturonates sur une longueur minimale de 20 unités. On distingue deux types :

a.1. Rhamnogalacturonane type I : RG-I

Le RG-I est une famille de polysaccharides pectiques qui représente 7 à 14 % de la pectine. Il est constitué d'une alternance d'unités rhamnose et d'unités d'acide galacturonique liées entre-elles par des liaisons (1,4) et (1,2). Certaines d'unités d'acide galacturonique sont acétylées. Différents substituants polysaccharidiques neutres sont greffés à ce squelette osidique au niveau du carbone C4 du L-rhamnose (**figure 23**). Parmi ces substituants, on cite le L-arabinose, le D-galactose, les arabinanes, les galactanes ou les arabinogalactanes. Chez certains végétaux (betterave, épinard, etc.), les chaînes latérales peuvent être substituées par des acides phénoliques (acide férulique ou coumarique) estérifiant les fonctions alcools en position 6 des résidus de galactose ou en position 2 des résidus d'arabinose.

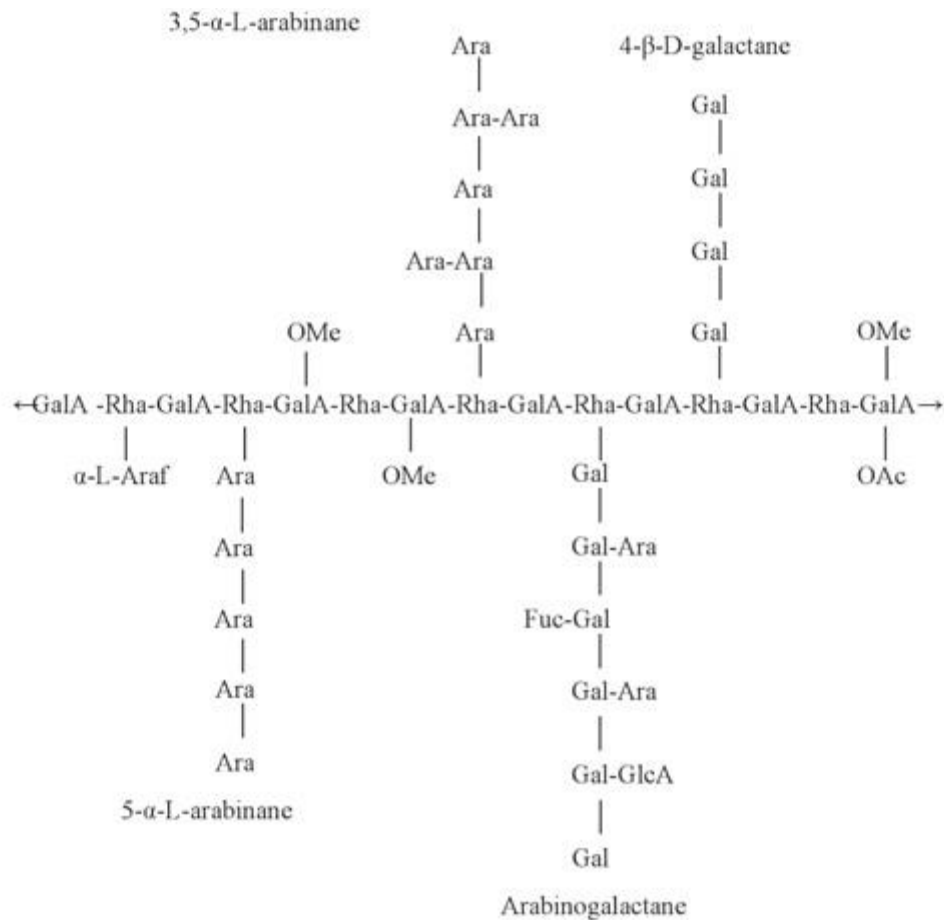


Figure 2. Structure d'un rhamnogalacturonane I — *Structure of rhamnogalacturonan I.*

GalA : acide galacturonique — *galacturonic acid* ; Rha : rhamnose — *rhamnose* ; Ara : arabinose — *arabinose* ; Araf : arabinofuranose — *arabinofuranose* ; Gal : galactose — *galactose* ; Fuc : fucose — *fucose* ; GlcA : acide glucuronique — *glucuronic acid* ; OMe : méthylation — *methylation* ; OAc : acétylation — *acetylation*.

Figure 23 : Structure du rhamnogalacturonane type I

a.2. Rhamnogalacturonane type II : RG-II

Le RG-II est un galacturonane qui représente 10 à 11 % de la pectine et dont la structure complexe est très conservée au sein des espèces végétales. Le RG-II comprend au moins huit résidus d'acides galacturoniques liés entre-eux par une liaison α (1-4) constituant la chaîne principale, sur laquelle sont greffés quatre complexes glycosidiques différents qui sont composés d'arabinopyranose, de glucopyranose, de fucopyranose et de galactopyranose.

2.2.2. Agar-agar

L'agar-agar est un mélange de polysides. C'est un extrait d'algues rouges (Rhodophytes) qui contient deux composants distincts :

- l'agarose (70%) est un polymère formé de résidus alternés de D-galactose et de 3,6 anhydro L-galactose avec des chaînes latérales de 6-méthyl D-galactose.

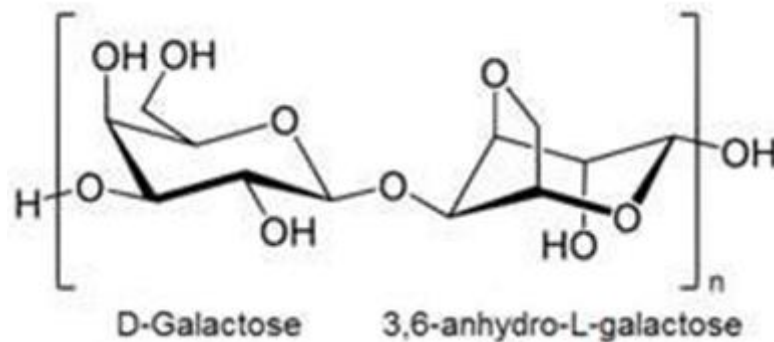


Figure 24 : Structure de l'agarose

- l'agaropectine a la même structure que celle de l'agrose mais il contient en plus de l'acide D- glucuronique et les groupements OH sont estérifiés par de l'acide sulfurique.

L'agar-agar est un produit gélifiant permettant de donner aux aliments la consistance d'un gel. Il est très employé en microbiologie pour les cultures sur gel.

L'agar-agar purifié, c'est-à-dire débarrassé de tous ses éléments minéraux, est utilisé pour la purification des macromolécules par chromatographie d'exclusion. Il est commercialisé sous le nom de sépharose.

2.2.3. Alginates

Les alginates sont des polysaccharides extraits d'algues brunes qui se présentent sous la forme de macromolécules linéaires constituées par de l'acide β D-mannuronique et de l'acide α L-guluronique liées entre-eux par des liaisons (1,4).

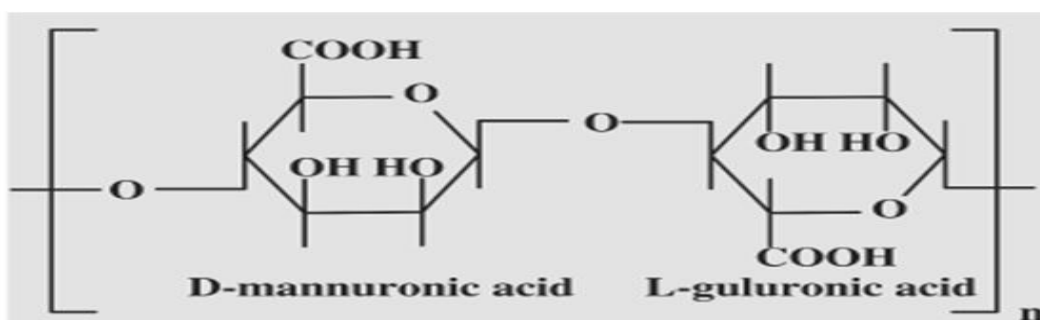


Figure 25 : Structure des alginates

Les alginates sont utilisés pour leur propriété de gélification ou épaississante dans les produits à base de lait (glaces et crèmes glacées), les pâtisseries.

2.3. Polyosides hétérogènes des bactéries

Le xanthane est un polysaccharide microbien. La structure primaire de ce polysaccharide est constituée par un enchaînement des monomères de β D- glucopyranose reliés entre eux par des liaisons (1,4) sur lesquels viennent se greffer tous les 2 résidus de glucose une chaîne latérale constituée par 2 résidus de mannopyranose encadrant 1 résidu d'acide glucuronique.

Ce branchement est formé d'une molécule de mannose liée à la chaîne principale par une liaison α (1,3), d'un acide D- glucuronique lié à la première molécule de mannose par une liaison β (1,2) et d'une deuxième molécule de D-mannose liée à l'acide glucuronique par une liaison β (1,4). La première molécule de mannose est le plus souvent acétylée en position 6 et la deuxième de mannose peut être liée à une molécule de pyruvate par une liaison cétaïque en position 4 et 6.

