

Les Glucides (suite et fin)

3. Les osides

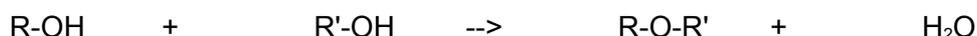
Les osides sont des polymères d'oses parmi lesquels on distingue les hétérosides dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycone), les holosides dont l'hydrolyse ne libère que des oses et parmi ceux-ci les oligosides et les polysides dont la différence se situe au niveau du nombre de monomères formant le polymère.

3.1. Les oligosides

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses ou de dérivés d'ose par formation entre chacune d'elles d'une liaison éther.

3.1.1. La liaison osidique ou glycosidique

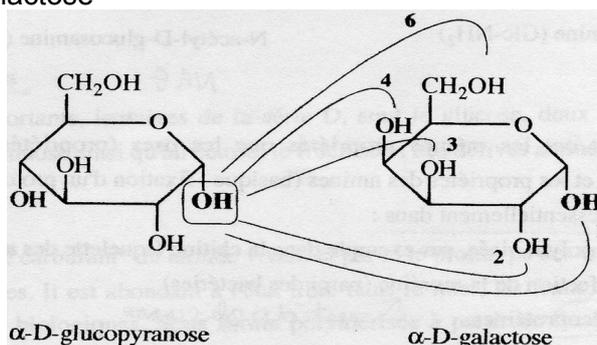
La liaison osidique se fait entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique (C₁ pour les aldoses et C₂ pour les cétooses), OH semi-acétalique en position α ou β, avec un hydroxyle d'un autre ose.



Trois types de liaisons peuvent se former :

- OH semi-acétalique + OH alcool primaire (diholoside réducteur, 1OH semi-acétalique libre)
- OH semi-acétalique + OH alcool secondaire (diholoside réducteur : idem)
- OH semi-acétalique + OH semi-acétalique (diholoside non réducteur, pas de OH semi-acétalique libre)

Exemple : D-glucose et D-galactose



La liaison glycosidique va bloquer la forme anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique dans une conformation : soit α, soit β. Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique, nous aurons les deux formes anomères et la forme linéaire qui est la forme donnant la propriété réductrice au diholoside.

Nomenclature et convention

La liaison osidique est définie non seulement par les oses, mais également par l'anomère de l'ose engageant sa fonction semi-acétalique que l'on place à gauche, et par le numéro de l'atome de l'autre ose. Génériquement le nom sera :

x. .osyl ((anomère) 1 n) y. .ose (n est différent du carbone anomérique)
x...osyl ((anomère) 1 1 (anomère)) y... oside

On trouve aussi la nomenclature suivante où le suffixe osyl est remplacé par le suffixe osido :

x. .osido ((anomère) 1 n) y. .ose (n est différent du carbone anomérique)
x... osido ((anomère) 1 1 (anomère)) y... oside

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétoose, remplacer 1 par 2.

Pour simplifier les écritures de polysaccharides, des écritures condensées conventionnelles ont été définies :

Glc	Glucose	Gai	Galactose
Man	Mannose	Fru	Fructose
Fuc	Fucose	Rha	Rhamnose
GlcN	Glucosamine	GlcNac	N-acétylglucosamine
GalN	galactosamine	GalNac	N-acétylgalactosamine
NeuAc	acide-N-acétylneuraminique	GlcUA	acide glucuronique

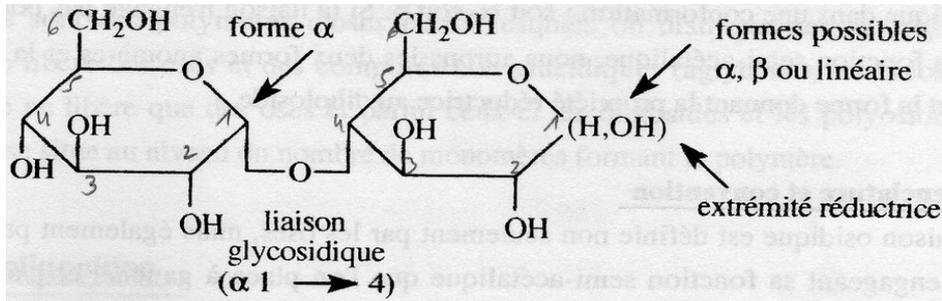
Exemples :

- Voir exemple de la liaison osidique

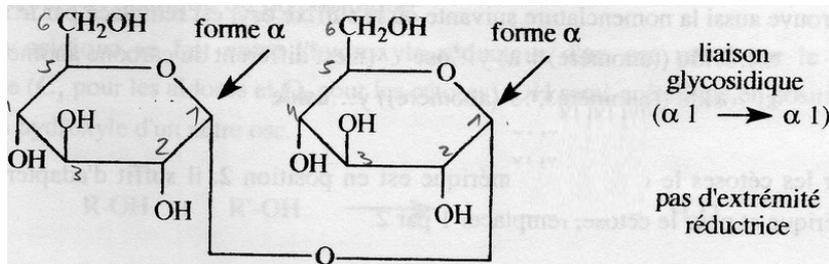
D-glucopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-galactopyranose,

en biologie les oses appartiennent à une seule série, la plus fréquente D, on omet cette dernière et on note en écriture condensée : Glc ($\alpha 1 \rightarrow 4$) Gal

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



- D-glucopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) D-glucopyranoside, en abrégé Glc ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) Glc



Stabilité de la liaison glycosidique

Les liaisons éther sont rompues par hydrolyse et on retrouve les molécules de départ avec leurs deux fonctions hydroxyle.

La liaison est relativement stable à pH 7, toutefois moins que la liaison peptidique (amide) ou carboxylester (glycériles) ou phosphoester (glycérophospholipides).

- Hydrolyse chimique

Catalysée par l'ion H^+ , elle est réalisée à pH acide (HCl N/10) et à chaud ($60^\circ C$) en 1 heure. Cette hydrolyse n'a aucune spécificité et toutes les liaisons glycosidiques sont rompues et les produits obtenus sont les unités d'oses.

- Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse des liaisons glycosidiques se fait par des catalyseurs enzymatiques d'hydrolyse (hydrolases), spécifiques des liaisons glycosidiques (glycosidases). La spécificité est telle qu'une glycosidase peut agir uniquement sur un seul substrat (spécificité principale) et sur un seul anomère et même un seul type de liaison (spécificité secondaire). Par exemple, nous aurons des glycosidases, des α ou β -glycosidases, des α ou β -glucosidases, etc..

3.1.2. Les diholosides

Trois diholosides existent à l'état libre, les autres proviennent de l'hydrolyse de polyosides. Résultant de la condensation avec élimination d'eau de 2 hexoses, leur formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$ il s'agit du lactose (lait animal), du saccharose (végétal) et du thréaloze (hémolymphe des insectes, champignons)

L'usage a consacré une classification par rapport au caractère réducteur des diholosides (réaction avec la liqueur de Fehling), conséquence de la nature de la liaison glycosidique.

- Disaccharides réducteurs

C'est un osido-ose qui possède une fonction OH semi-acétalique libre : le diholoside est réducteur et se présente sous deux formes anomères et une structure linéaire en équilibre pour l'ose réducteur.

Lactose

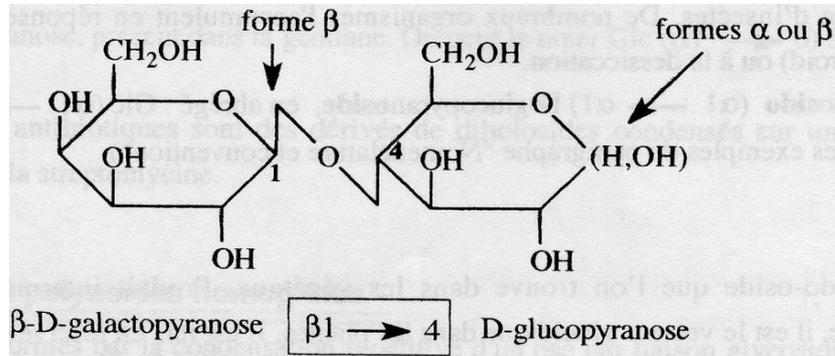
C'est le sucre du lait des mammifères à une concentration d'environ 50g/L. Une lactase intestinale, ancrée dans la membrane des entérocytes, l'hydrolyse en glucose et galactose qui peuvent être

absorbés.

Le lactose est le substrat de fermentation en acide lactique par des lactobacilles à la base des fermentations fromagères.

Histoire : la découverte de l'opéron lactose et la nature de l'induction de la biosynthèse de la β -D-galactosidase chez *Escherichia Coli* par Vallolactose sont dues aux français Monod, Lwoff et Jacob (Prix Nobel de Médecine 1965).

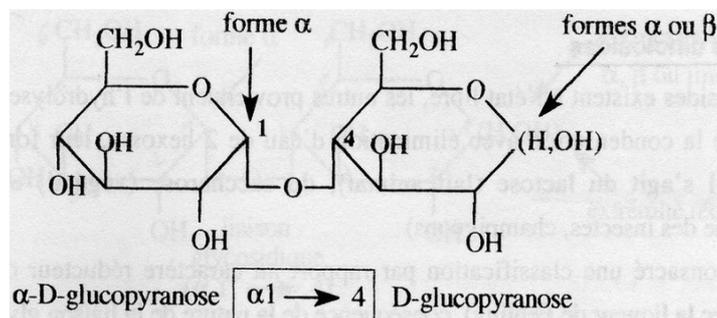
β -D-galactopyranosido ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-glucopyranose, en abrégé : Gal ($\beta 1 \rightarrow 4$) Glc



Maltose

C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose.

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



Isomaltose

C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène.

D-glucopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-glucopyranose, en abrégé : Glc ($\alpha 1 \rightarrow 6$) Glc

Cellobiose

C'est un produit de dégradation de la cellulose. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose.

D-glucopyranosido ($\beta \rightarrow 4$) D-glucopyranose, en abrégé : Glc ($\beta \rightarrow 4$) Glc

- Disaccharides non réducteurs

C'est un osido-oside où le type de liaison (carbone anomérique \rightarrow carbone anomérique) bloque les 2 oses dans l'une des formes anomères cycliques. Il ne présente pas de phénomène de mutarotation. Aucun OH semi-acétalique n'est libre et le diholoside n'a aucun pouvoir réducteur.

Tréhalose

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

D-glucopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) D-glucopyranoside, en abrégé : Glc ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$) Glc (voir dessin des exemples du paragraphe "Nomenclature et convention")

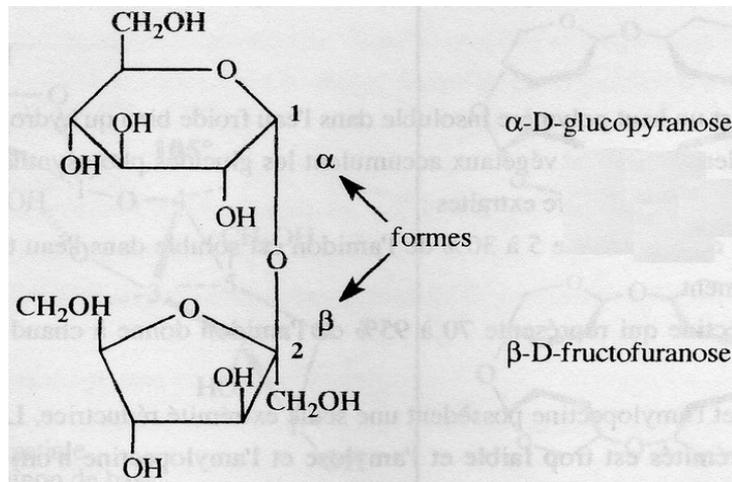
Saccharose

C'est un osido-oside que l'on trouve dans les végétaux. Produit intermédiaire de la photosynthèse, il est

le vecteur glucidique dans les plantes. Il est mis en réserve dans les tiges de la canne à sucre et dans les racines des betteraves.

Histoire : jusqu'aux campagnes d'Alexandre le Grand d'où il ramena la canne à sucre, l'unique source de "sucre" était le miel et son hydromel.

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



Par traitement acide ou enzymatique (soit une α -glucosidase, soit une β -fructosidase), le saccharose, dextrogyre et de pouvoir rotatoire spécifique est de 65° , libère un mélange de D(+)-glucose ($52,5^\circ$) et de D(-)-fructose (-93°) qui est lévogyre. Ce mélange produit est le "sucre inversé ou interverti" et on parle de phénomène d'inversion du saccharose.

3.1.3. Les autres oligosides

Deux triholosides sont trouvés à l'état naturel :

- le raffinose, présent dans la betterave est éliminé lors du raffinage du sucre. On peut le noter Gal ($\alpha 1 \rightarrow 6$) Saccharose ou encore :

D-galactopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-glucopyranosido ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-fructofuranoside

- le gentianose, présent dans la gentiane. On peut le noter Glc ($\alpha 1 \rightarrow 6$) Saccharose

Certains antibiotiques sont des dérivés de diholosides condensés sur une 3ème cycle, par exemple la streptomycine.

3.2. Les polysides homogènes

Ils sont formés par la condensation répétitive d'un ose par liaison glycosidique dépassant 10 unités pour atteindre plusieurs centaines ou milliers. On peut les subdiviser en deux catégories par rapport à leurs fonctions :

3.2.1. Les polysides de réserve

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène) et d'un fructosane (inuline).

L'amidon

L'amidon est un haut polymère insoluble dans l'eau froide bien qu'hydrophile. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- l'amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

- l'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

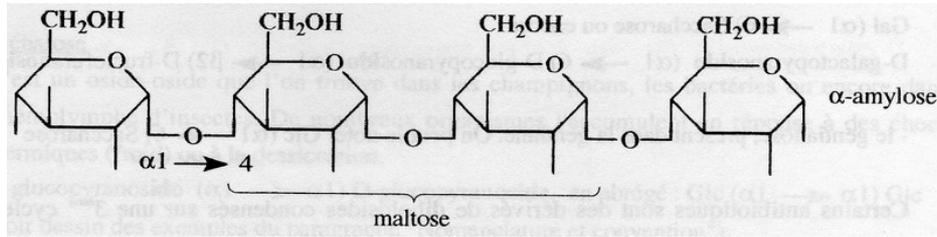
L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice. La densité moléculaire de ces extrémités est trop faible et l'amylose et l'amylopectine n'ont pas la propriété des sucres réducteurs. L'hydrolyse de l'amidon coupe le polymère en chaînes assez courtes : les **dextrines** qui sont réductrices.

- l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose

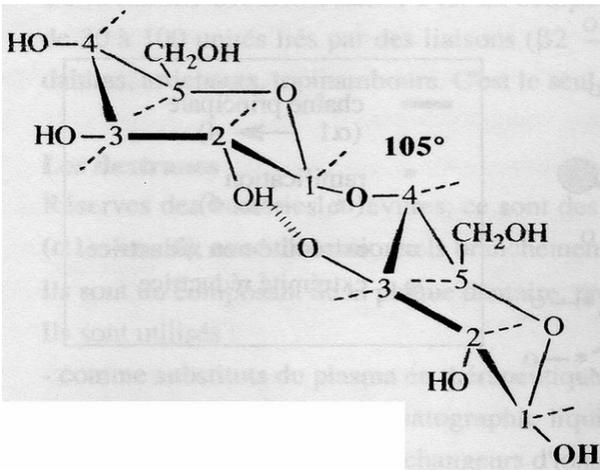
- l'action d'un enzyme (maltase) aboutit à la libération de maltose. Pour cette raison, les biochimistes ont souvent considéré que l'amidon était un polymère de maltose.

L'amylose

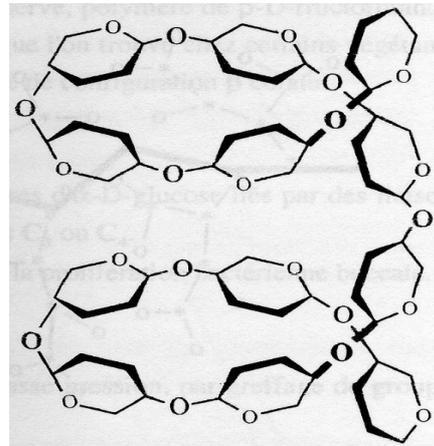
L'amylose est un enchaînement linéaire parfaitement répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$).



L'analyse des cristaux aux rayons X révèle une structure en hélice gauche par rotation autour de la liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$) et maintenue par une liaison hydrogène entre les hydroxyles en C₂ du premier cycle et C₃ du deuxième cycle, hélice à 6 glucoses par tour.



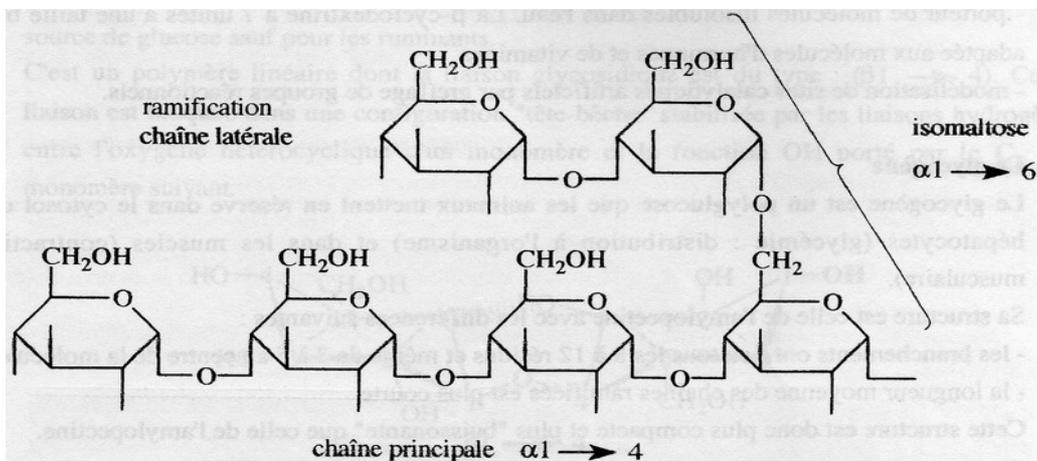
Conformation spatiale du maltose, chaînon de base de l'amidon



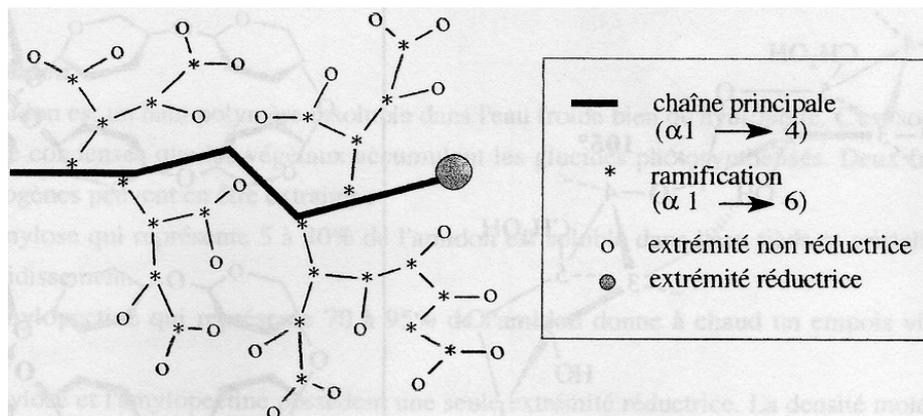
Hélice gauche à 6 unités

L'amylopectine

L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée. Sur la chaîne principale ($\alpha 1 \rightarrow 4$) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) où le carbone anomérique appartient à la ramification.



Au contraire de la molécule étirée en hélice de la molécule d'amidon, l'amylopectine prend une structure arborescente compactée :



Les utilisations industrielles et technologiques de l'amidon:

L'amidon est utilisé dans l'industrie :

- rôle dans l'alimentation comme "sucre lent", dans la fabrication de la bière
- fabrication d'empois et de colles

Les cyclodextrines (cycloamylose de 6 à 8 unités) sont des oligosides résultant de l'action de l'amylase de *Bacillus macerans* sur l'amidon. Leur structure en forme de couronne avec une surface apolaire forme une cavité apolaire qui peut servir comme :

- porteur de molécules insolubles dans l'eau. La β -cyclodextrine à 7 unités a une taille bien adaptée aux molécules d'hormones et de vitamines
- modélisation de sites catalytiques artificiels par greffage de groupes réactionnels.

Le glycogène

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

Sa structure est celle de l'amylopectine avec les différences 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.

Histoire : Claude Bernard, précurseur de la médecine et de la biologie "modernes " mit en évidence en 1856 un corps extrait du foie...

L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de β -D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons ($\beta \rightarrow 1$) que l'on trouve chez certains végétaux : dahlias, artichauts, topinambours. C'est le seul composé de configuration β connu.

Les dextrans

Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères d' α -D-glucose liés par des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow 6$), avec d'occasionnels branchements sur les C_3 ou C_4 .

Ils sont un composant de la plaque dentaire, produit de la prolifération bactérienne buccale. Ils sont utilisés :

- comme substituts du plasma en thérapeutique
- comme phase pour la chromatographie liquide en basse pression, par greffage de groupes fonctionnels ionisés pour les échangeurs d'ions.

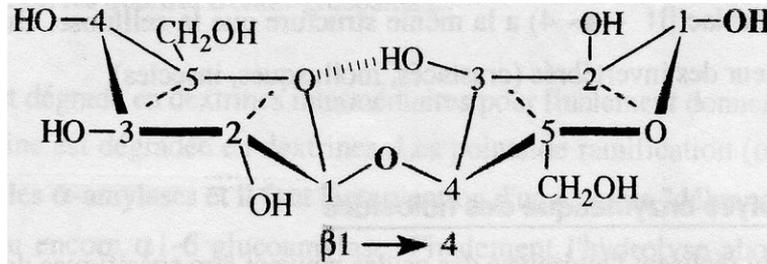
3.2.2. Les polysides de structure

En général extracellulaires, ils construisent les armatures des exosquelettes d'algues, de végétaux (cellulose), et d'animaux (carapace de chitine des arthropodes). Ce sont des polymères de glucose ou d'un dérivé qui ne sont pas ramifiés et dont la liaison entre unité est une liaison avec l'anomère β .

La cellulose

Présente chez certaines bactéries, elle est le constituant majeur des fibres de parois végétales. La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre, mais il ne constitue pas une source de glucose sauf pour les ruminants.

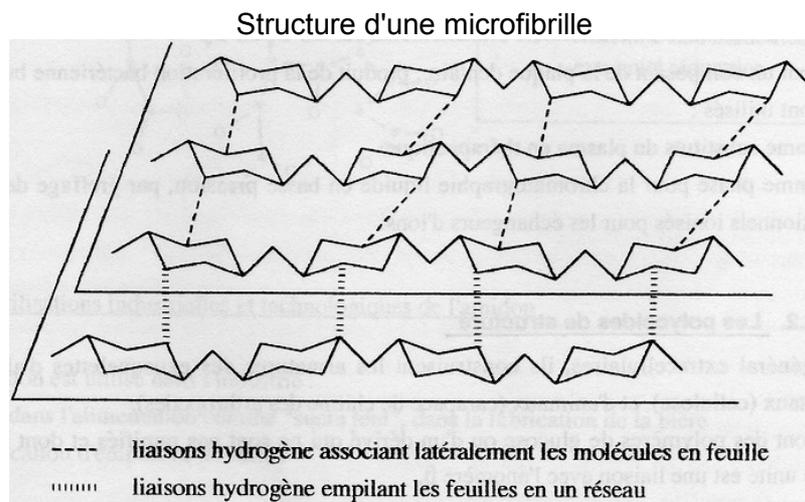
C'est un polymère linéaire dont la liaison glycosidique est du type : ($\beta \rightarrow 4$). Cette liaison est bloquée dans une configuration "tête-bêche" stabilisée par les liaisons hydrogène entre l'oxygène hétérocyclique d'un monomère et la fonction OH porté par le C₃ du monomère suivant.



Conformation "tête-bêche" stabilisée par une liaison hydrogène

Ces polymères s'organisent en feuilles toujours par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les différentes chaînes qui se "collent" latéralement.

Ces feuilles s'empilent parallèlement avec un décalage constant en microfibrilles (de quelques centaines à 2000 unités et d'épaisseur comprise entre 10 et 25 nm), conformation toujours stabilisée par des liaisons hydrogène entre les unités des différentes feuilles. Ces microfibrilles s'associent en fibres ou en couches croisées. L'édifice ainsi formé est d'une remarquable solidité mécanique et résistance à toute dégradation.



La cellulose est employée dans de nombreux produits :

- le coton contient environ 95% de cellulose
- la cellulose est utilisée pour la fabrication du papier, des papyrus
- elle est un support pour des chromatographies d'adsorption et, par greffage de groupes fonctionnels ionisés pour les échangeurs d'ions.

La chitine

Elle diffère de la cellulose que par le C₂ du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine (voir les osamines du paragraphe 2.10.4 des hexoses). Ce polymère GlcNac($\beta 1 \rightarrow 4$) a la même structure que la cellulose. On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).

3.2.3. Hydrolyse enzymatique des hétérosides

Les enzymes qui réalisent l'hydrolyse des osides peuvent être spécifiques de :

- la nature du substrat (spécificité principale)
- liaison glycosidique : position des carbones des fonction OH impliquées (spécificité secondaire)

- de l'anomère : configuration de la forme de l'ose (spécificité secondaire)

Citons quelques exemples :

Les disaccharidases

Ces enzymes hydrolysent uniquement les diholosides et n'ont aucune action sur des polyosides d'ordre supérieur. Citons quelques dissaccharidases :

Thréalase: enzyme intestinale qui est une α -glycosidase spécifique des liaisons ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 1$)

Saccharase ou sucrase: enzyme intestinale, α -glucosidase, qui hydrolyse la liaison ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) du saccharose mais aussi la liaison ($\alpha 1 \rightarrow 4$) du maltose.

Invertase: c'est une β -fructosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$). Elle n'hydrolyse pas le maltose.

Maltase: enzyme intestinale qui est une α -glucosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow 4$) du maltose et de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) du saccharose.

Isomaltase: enzyme intestinale qui est une α -glycosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) de l'isomaltose.

Lactase: enzyme intestinale qui est une β -galactosidase spécifique de la liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$) du lactose. Elle n'hydrolyse pas le cellobiose.

Cellobiase: une β -glucosidase spécifique de la liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$) du cellobiose. Elle n'hydrolyse pas le lactose.

Dégradation enzymatique de l'amidon

Les α -amylases salivaire et pancréatique sont des ($\alpha 1 \rightarrow 4$) glucosidases qui agissent sur des polymères de glucose d'au moins trois résidus. Elles agissent sur des liaisons à l'intérieur du polymère et on les qualifie d'endo-glucosidase.

- L'amylose est dégradé en dextrans intermédiaires pour finalement donner du maltose.

- L'amylopectine est dégradée en dextrans. Les points de ramification ($\alpha 1 \rightarrow 6$) ne sont pas clivés par les α -amylases et il faut l'intervention d'un enzyme "débranchant" amylo α 1-6 glucosidase ou encore α 1-6 glucoamylase. Finalement l'hydrolyse aboutit à un mélange maltose et isomaltose.

Enfin le maltose et l'isomaltose sont hydrolysés en unités de glucose par une maltase et une isomaltase.

Chez les végétaux, les amylases ne s'attaquent qu'aux chaînes externes et libèrent directement des unités de maltose ou d'isomaltose.

Dégradation du glycogène

Le glycogène alimentaire est dégradé comme l'amylopectine. Dans le foie et le muscle, le mécanisme est différent : une glycogène-phosphorylase activée par les hormones, glucagon dans le foie, adrénaline dans le muscle, fait subir une dégradation séquentielle du glycogène en libérant un résidu d'une extrémité non réductrice, résidu phosphorylé. Cette dégradation séquentielle, pour être complète, a besoin d'un enzyme "débranchant" pour hydrolyser la liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) : l'amylo α 1-6 glucosidase,



Dégradation de la cellulose

Celle-ci est réalisée par des β -glucosidases, les cellulases. Cette hydrolyse conduit au cellobiose qui sera hydrolysé en glucose par les cellobiases. L'escargot possède des cellulases en abondance, les mammifères en sont dépourvus et ne peuvent assimiler l'herbe sauf les herbivores qui abritent dans leur tube digestif des bactéries saprophytes qui produisent les β -glucosidases nécessaires.

3.3. Les polyosides hétérogènes

Ils sont des chaînes d'oses ou de dérivés d'oses différents, la plupart du temps limités à deux types.

- les gommés, partie hydrophile des sécrétions des "gommiers" comme les acacias sont des galactorabanes très ramifiés.

- l'agar-agar ou gélose, extrait des algues rouges et très employé en microbiologie pour les cultures sur gel, est un polyoside complexe de D et L-galactose irrégulièrement sulfaté. De ces algues, on extrait aussi des carraghénates, épaississants et gélifiants employés dans l'industrie alimentaire : ce sont des polymères linéaires d'unités diosidiques de galactose sulfaté (carrabiose) liés par une liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$), les deux galactoses substitués étant liés par une liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$).

- les algues brunes fournissent les alginates, polyuronides linéaires faits de deux acides uroniques, les acides β -D-mannuronique et α -L-guluronique liés par une liaison ($\beta 1 \rightarrow 4$).

3.4. Les hétérosides

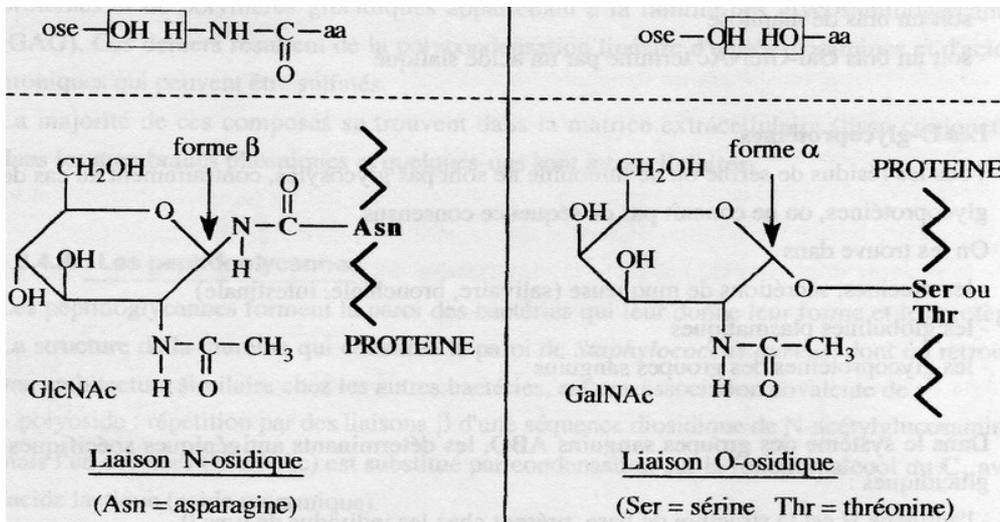
On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- des lipides de membranes des cellules animales ou bactériennes portent des chaînes oligo ou polyosidiques : ce sont des **glycolipides**.
- dans les associations avec les protéines, on distingue :
 - **les protéoglycannes (PG)** : des polysides souvent très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) sont associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)
 - **les glycoprotéines (GP)** : ce sont des protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes dont la fraction varie en général de 1 à 20%
 - **les peptidoglycannes** : réseau de polysides reliés par de nombreux petits peptides
 - **les protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

3.4.1. Les glycoprotéines

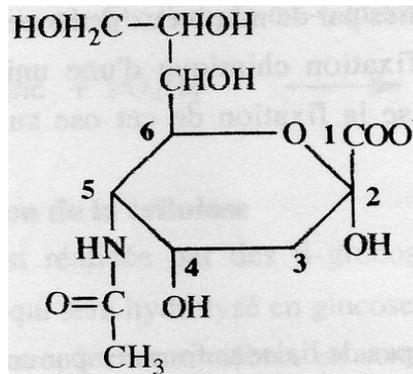
Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation :

- la liaison **N-osidique** qui s'établit en général entre le dérivé N-acétylamine du glucose et la fonction amine de l'**asparagine**
- la liaison **O-osidique** est plus diverse. Elle s'établit par le dérivé N-acétylamine du galactose chez les mammifères (mannose pour les levures...) et la fonction alcool de la **serine** ou de la **thréonine**.



La diversité des osides réside non pas dans celle de leurs oses constitutifs mais dans l'arrangement de ces derniers. On peut trouver :

- des oses neutres : D-galactose, D-mannose
- des déoxyoses : L-fucose et L-rhamnose
- des osamines sous forme acétylée : D-glucosamine, D-galactosamine
- des dérivés de la famille des acides sialiques formés à partir d'un cétose complexe à 9 carbones. Le plus courant est le NeuNAc (NANA pour les américains).



Acide sialique : NeuNAc acide N-acétylneuraminique

Les N-glycoprotéines

Les résidus d'asparagine ne sont pas tous glycosylés. Seuls ceux inclus dans la séquence consensus Asn-X-Ser/Thr, où X représente un quelconque aminoacide, peuvent être glycosylés.

La plupart de ce type de protéines que l'on trouve dans les récepteurs membranaires, les molécules d'adhérence à d'autres cellules ou à leur matrice, les immunoglobulines, ont comme partie glycosidique un tronc commun de 5 oses :

- soit un bras de mannose
- soit un bras Gal-GlcNAc terminé par un acide sialique

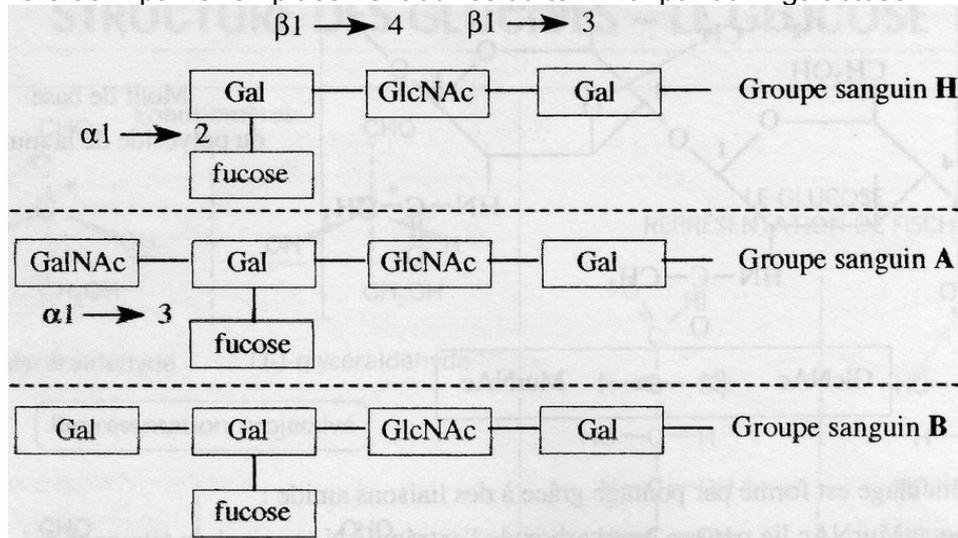
Les O-glycoprotéines

Tous les résidus de serine ou de thréonine ne sont pas glycosylés, contrairement au cas des N-glycoprotéines, on ne connaît pas de séquence consensus. On les trouve dans :

- les mucines, sécrétions de muqueuse (salivaire, bronchiale, intestinale)
- les globulines plasmatiques
- les glycoprotéines des groupes sanguins

Dans le système des groupes sanguins ABO, les déterminants antigéniques spécifiques sont glucidiques :

- l'antigène H est la structure de base, présent chez les individus de type 0.
- l'antigène A diffère de H par la présence d'une N-acétyl-D-galactosamine terminale.
- l'antigène B diffère de A par le remplacement du résidu terminal par du D-galactose.



L'obstacle aux xénogreffes vient souvent de cette barrière immunologique où l'organisme humain ne reconnaît pas ces déterminants antigéniques de nature glucidique. Le porc serait un "bon donneur d'organes" s'il ne terminait pas ses glycoprotéines (GP) par le motif α Gal. On a créé par transgénèse des porcs, dits "humanisés", qui n'incorporent pas ce motif dans leurs GP et dont leurs organes peuvent être greffés sans rejet.

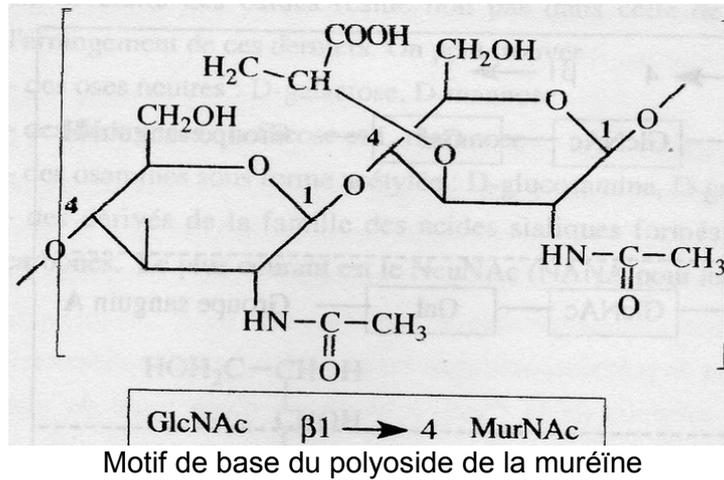
3.4.2. Les protéoglycannes

Ce sont des molécules en général très volumineuses, composées par l'association covalente de protéines et de polymères glucidiques appartenant à la famille des glycosaminoglycannes (GAG). Ces deniers résultent de la polycondensation linéaire d'unités d'osamines et d'acides uroniques qui peuvent être sulfatés.

La majorité de ces composés se trouvent dans la matrice extracellulaire (tissu conjonctif), dans les membranes plasmiques et quelques-uns sont intracellulaires.

3.4.3. Les peptidoglycannes

Les peptidoglycannes forment la paroi des bactéries qui leur donne leur forme et les protège. La structure de la muréine qui constitue la paroi de *Staphylococcus aureus*, dont on retrouve une architecture similaire chez les autres bactéries, est une association covalente de : - polysaccharide : répétition par des liaisons β d'une séquence diosidique de N-acétylglucosamine, mais l'un des oses (MurNAc) est substitué par condensation sur la fonction alcool du C₃ avec l'acide lactique (acide muramique). - deux oligopeptides : un térapeptide et un pentapeptide.



Le réticulage est formé par pontage grâce à des liaisons amide :

- chaque MurNAc lie par son bras carboxyle l'extrémité N-terminal du térapeptide
- le pentapeptide relie les térapeptides de deux chaînes par son extrémité N-terminal avec l'extrémité C-terminal d'un térapeptide et par son extrémité C-terminal avec le NH₂ de la lysine, 3^{eme} aminoacide de l'autre térapeptide.

3.4.4. Les lectines

Ces protéines reconnaissent de manière spécifique une séquence de résidus glucidiques. On les trouve dans les végétaux, les cellules animales, les bactéries et les virus.

Chez les plantes, on les a appelées sous le nom générique des agglutinines car la ricine de grain de blé provoquait l'agglutination létale des hématies. On les trouve essentiellement dans les graines et sont la plupart du temps toxiques pour les animaux.

Dans les cellules animales, elles peuvent avoir des fonctions :

- d'adressage glycosidique de molécules, par exemple les enzymes glycoprotéiques destinés aux lysosomes sont reconnues par des récepteurs membranaires
- de reconnaissance cellulaire : l'étape critique de reconnaissance de l'ovule par le spermatozoïde réside dans des O-GP de l'ovule reconnues par un récepteur du spermatozoïde qui est une lectine (sa fixation déclenche une sécrétion d'enzymes hydrolytiques).
- le pouvoir infectieux de bactéries et virus repose sur l'adhérence à la cellule hôte qui est réalisé par la reconnaissance des GP de l'hôte.

Les biochimistes utilisent de nombreuses lectines végétales pour caractériser les GP par chromatographie d'affinité (concanavaleine A).