

Biochimie Structurale

Dr. Lamia SID ALI

Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Technologie

E.mail : l.sid-ali@univ-dbkm.dz

1.0 Janvier 2024

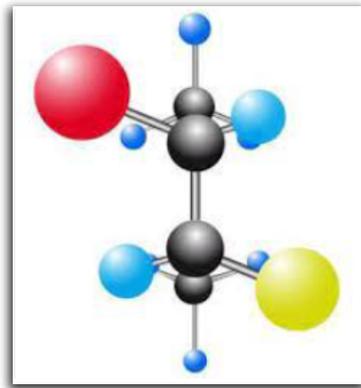
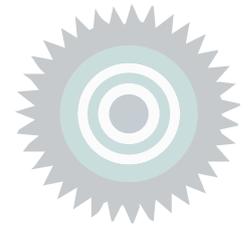


Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Objectifs | 3 |
| I - Chapitre 1 : Les glucides | 4 |
| 1. Objectifs | 4 |
| 2. Définition..... | 4 |
| 3. Rôle biologique des glucides | 4 |
| 4. Classification des glucides | 5 |
| 5. Les oses | 5 |
| 5.1. Définition | 5 |
| 5.2. Nomenclature de base des oses..... | 6 |
| 5.3. La structure linéaire des oses (la représentation de Fischer)..... | 6 |
| 5.4. Structure cyclique des oses (la représentation de Haworth) | 10 |
| 6. Les osides | 12 |
| 6.1. Définition | 12 |
| 6.2. Classification des osides | 12 |
| Bibliographie | 15 |

Objectifs



A la fin de ce cours vous allez être capable de :

- avoir des bases solides en biochimie structurale.
- Savoir l'aspect structural des molécules biochimiques, les glucides, les lipides, les α -aminoacides et les protéines, ainsi que la cinétique des enzymes.
- Comprendre les fonctions biologiques et les propriétés chimiques et physiques des substances qui forment les organismes vivants et interagissent avec eux

Chapitre 1 : Les glucides



1. Objectifs

A l'issue de ce chapitre, vous serez capables de :

- Connaître les familles des glucides.
- Maîtriser la représentation de Fischer des sucres.
- Connaître les différentes formes d'isoméries liées aux sucres.
- Maîtriser la représentation cyclique des oses selon Haworth.

2. Définition



Définition

Les glucides appelés aussi les saccharides ou les sucres, sont les composés organiques les plus abondants sur la terre, ils sont formés par les organismes photosynthétiques (les plantes vertes, les algues et certaines bactéries) ; qui grâce à la photosynthèse, ils peuvent utiliser l'énergie lumineuse pour transformer le CO₂ en glucides, ces derniers sont ainsi utilisés comme des précurseurs à la biosynthèse des lipides, des protéines et des acides nucléiques.

Ils sont des molécules organiques qui ont pour formule brute : $C_n(H_{2n}O)_2$ caractérisées par la présence de la chaîne carbonnée porteuses des groupements hydroxyles « **OH** », et de fonction carbonyle ; aldéhyde (- **CHO**) ou cétonique (C=O), et parfois d'une fonction carboxyle (**OH-C=O**) ou amine ($-NH_2$).

3. Rôle biologique des glucides

• 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).

• Rôle structural

Les glucides interviennent comme :

- Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...

4. Classification des glucides

Les Oses (monosaccharides) :

Ce sont des sucres simples non hydrolysables. Leur formule brute est $C_n(H_{2n}O)_2$. Ces oses portent la plupart du temps, de 3 à 7 atomes de carbone, ils comportent une chaîne carbonée polyhydroxylée dont l'extrémité est porteuse soit d'une fonction **aldéhyde** très réductrice dans le cas des **aldoses**, soit d'une fonction **cétone** moins réductrice dans le cas des **cétooses**.

Les Osides :

Sont des sucres composés qui donnent, par hydrolyse, un ou plusieurs oses ou dérivé d'ose. On les subdivise en :

- **Les holosides** : ne sont constitués que par des oses et, en fonction du nombre d'unités osidiques, on distingue :
 - **Les oligosides** : association de 2 à 10 oses par des liaisons **osidiques**.
 - **Les polyosides** : constitués de plus de 10 oses. Lorsqu'un seul type d'ose est représenté, le polyoside est qualifié d'**homopolyholoside** et lorsque plusieurs types d'oses coexistent, on parle d'**hétéropolyholoside**.
- **Les hétérosides** : sont des glucides complexes dont l'hydrolyse libère des oses et une fraction non glucidique appelée groupement aglycone.

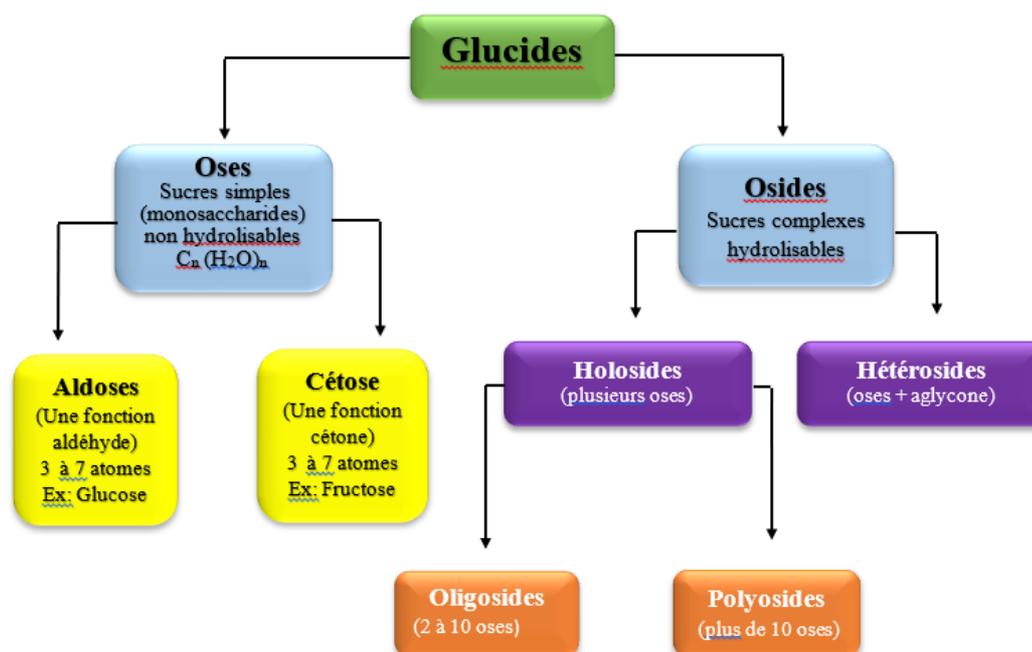


Figure 1 : Classification des glucides

5. Les oses

5.1. Définition



Les oses ou sucres simples (**monosaccharides**) sont des polyalcools comportant une chaîne carbonée, de 3 à 9 éléments carbonés. Les oses principalement impliqués dans les voies métaboliques sont des oses constitués de 3 à 6 éléments carbonés.

Chaque molécule à n éléments carbone contient un (1) groupement **carbonyle** (**Aldéhyde** (-CHO) ou **Cétone** (>C=O) et ($n-1$) groupements **hydroxyles** (-OH).

Lorsque le groupe carbonyle est un **aldéhyde**, l'ose est appelé "**aldose**" et lorsque le carbonyle est une **cétone**, l'ose est appelé "**cétose**".

Dans tous les cas, le dernier carbone de la chaîne carbonée est impliqué dans une fonction alcool primaire. Dans le cas des **aldoses**, le carbone **n°1 (C1)** est inclus dans la fonction **aldéhyde**, tandis que dans le cas des **cétoses**, le **C1** se retrouve dans une fonction **alcool primaire** et le carbone **n°2 (C2)** est une **cétone**. Tous les autres carbones de la chaîne carbonée hydroxylée sont impliqués dans des fonctions alcools **secondaires** et sont donc des carbones **asymétriques** possédant 4 substituants différents.

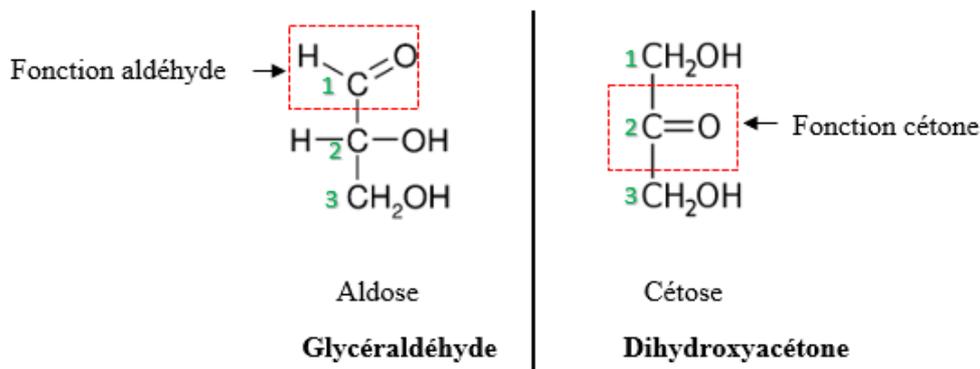


Figure 2 : Structures des oses (monosaccharides) les plus simples (n = 3)

5.2. Nomenclature de base des oses

Les oses les plus simples ont trois atomes de carbone : le glycéraldéhyde et le dihydroxyacétone qui sont des isomères de fonction. Les oses peuvent être classés de deux manières :

- Par le nombre de carbones de leur squelette (3 : trioses, 4 : tétroses, 5 : pentoses, 6 : hexoses, etc).
- Par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde : aldoses ou cétone : cétoses).
- Les deux classifications peuvent être combinées pour donner les différents groupes d'oses rapportés dans le tableau suivant :

| Nombre de C | Triose (n = 3) | Tétrade (n = 4) | Pentose (n = 5) | Héxose (n = 6) |
|------------------|--|--|---|---|
| Formule chimique | C ₃ H ₆ O ₃ | C ₄ H ₈ O ₄ | C ₅ H ₁₀ O ₅ | C ₆ H ₁₂ O ₆ |
| Aldose | Aldotriose | Aldotétrade | Aldopentose | Aldohéxose |
| Cétose | Cétotriose | Cétotétrade | Cétopentose | Cétohéxose |

Tableau 1 : Nomenclature de base des oses

5.3. La structure linéaire des oses (la représentation de Fischer)

Sur la projection de **FISCHER**, les atomes de carbone d'un **ose** sont numérotés d'une façon que le carbone le plus oxydé (le carbone qui porte la fonction carbonyle) porte le numéro le plus petit. Cette projection fait clairement apparaître les carbones **asymétriques** présents dans la structure des oses.

Le C* (le carbones **asymétrique**) se situe dans le plan de la feuille, la chaîne carbonée la plus longue est verticale et les liaisons sont orientées en dessous du plan de la feuille, les autres substituants non carbonés du C* sont placés à l'horizontale et les liaisons sont orientés vers le dessus du plan de la feuille. Cette représentation est formée à partir du D-Glycéraldéhyde, par l'addition successive des atomes de carbones. Triose → Tétrade → Pentose → Hexose

a) Isomérisation des oses

Deux molécules sont dites isomères si elles ont la même formule brute, mais la formule développée, semi-développée et la représentation spatiale différente.

i) La série D et L des oses

En général, on parle de la configuration du **OH** porté par le **C*** le plus éloigné de la fonction réductrice (**aldéhyde** ou **cétone**) qui détermine la configuration **D** ou **L**. Si l'hydroxyle (**OH**) est situé à droite du plan de la chaîne carbonée, c'est la configuration **D**, s'il est à gauche on parle donc de la configuration **L**.

La **majorité** des oses naturels sont de la série **D**.

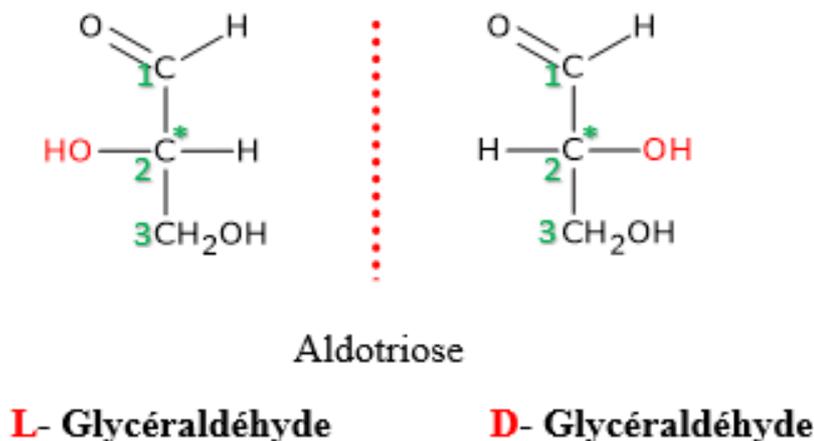


Figure 3 : La série D et L des oses

ii) Les stéréo-isomères

Les **stéréo-isomères** sont des composés ayant la même formule brute et développée mais différents par l'arrangement spatial des groupements OH. D'une façon générale pour **n C*** on a **2n stéréo-isomères**.

- Pour des aldoses :

$$nC \rightarrow (n-2)C^* \rightarrow 2^{(n-2)} \text{ Isomères}$$

- Pour les cétooses

$$nC \rightarrow (n-3)C^* \rightarrow 2^{(n-3)} \text{ Isomères}$$

iii) Formes d'isomérisation

a. Enantiomères

Deux isomères qui diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir, on parle de la série D et L.

? Exemple

le D-glucose et le D-gulose (car ils diffèrent par la configuration de 3 et 4 de leurs C*)

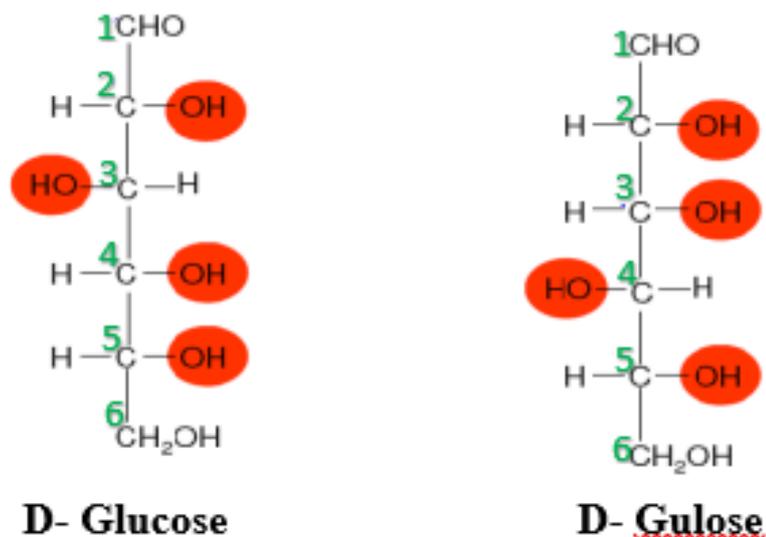


Figure 6 : Diastéréo-isomérisie du glucose

d. Les isomères de fonctions

Deux isomères de fonction, on la même configuration, même nombre d'atomes de C, ils diffèrent par la fonction carbonyle.

? Exemple

le **D-Glucose** et le **D-fructose** ont la même formule $C_6H_{12}O_6$ mais pas la même formule développée (car ils diffèrent par leur fonction) et des propriétés physiques et chimiques différentes.

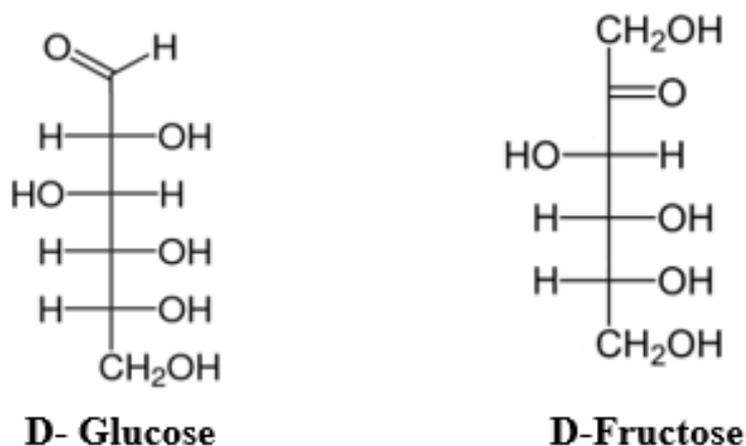


Figure 7 : Isomérisie de fonction entre le Glucose et le Fructose

iv) Filiation des oses

La synthèse cyanhydrique de **Kiliani-Fischer** consiste en des réactions chimiques qui permettent de synthétiser un ose à **(n+1) C** à partir d'un ose de **(n) C**. L'addition se fait par l'extrémité portant la fonction aldéhyde (**C1**) dans le cas des aldoses et la fonction cétonique (**C2**) dans le cas des cétones. Ce carbone n'est pas asymétrique et existe sous une seule configuration.

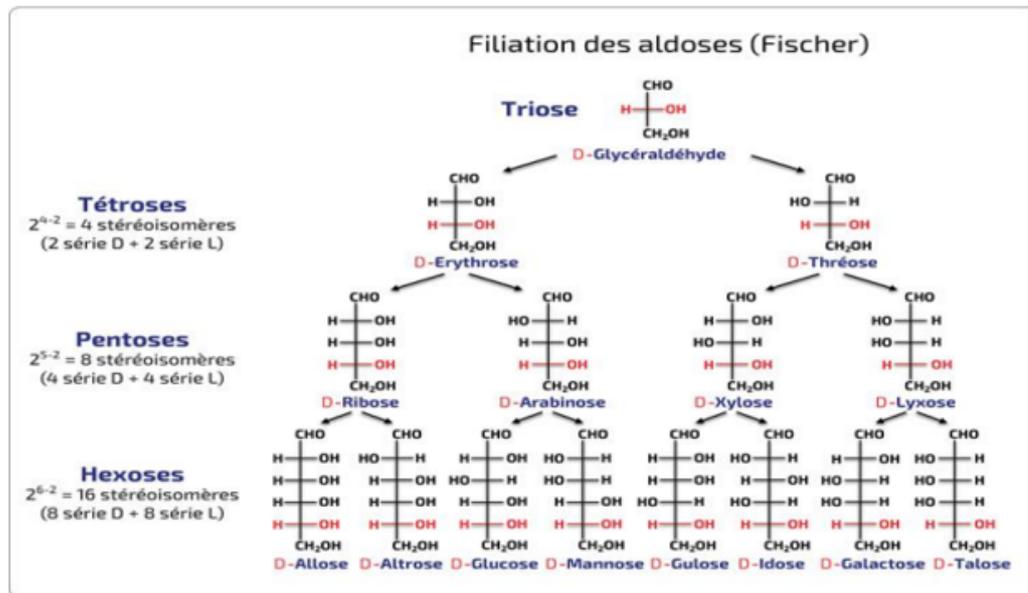


Figure 8 : Filiation des aldoses

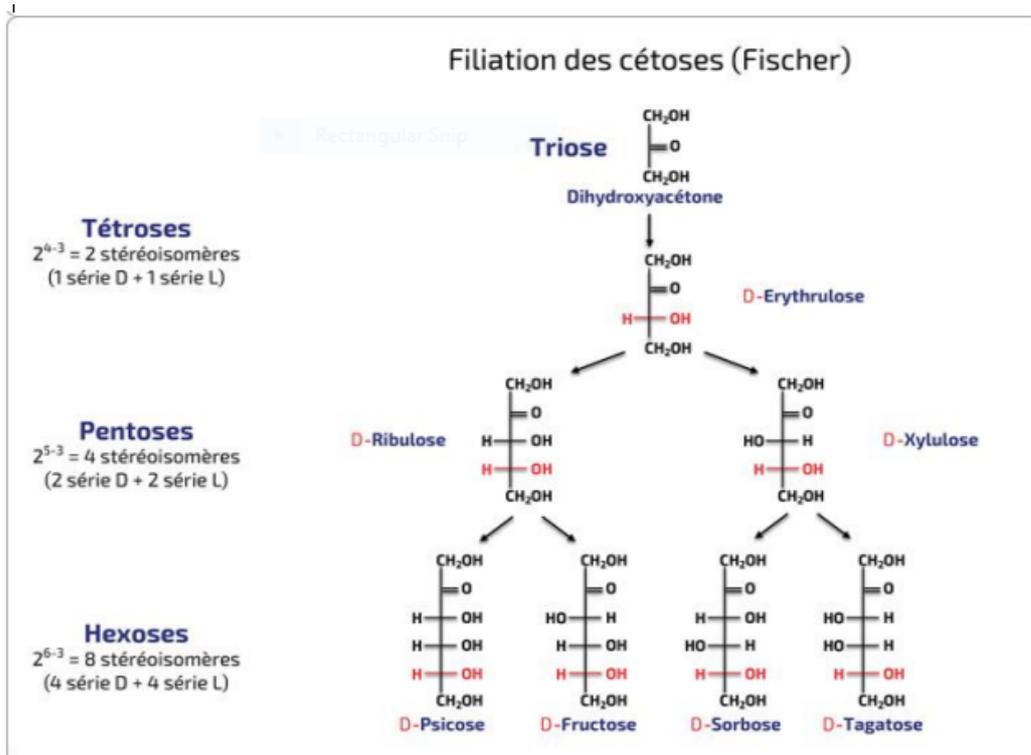


Figure 9 : Filiation des cétones

5.4. Structure cyclique des oses (la représentation de Haworth)

Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction **carbonylique** (**aldéhyde** ou **cétone**) et un **OH** alcoolique = **liaison hémiacétalique**.

- La fonction **aldéhyde** ou **cétonique** de l'ose, partiellement dissimulée, est appelée **pseudoaldéhydrique** ou **pseudocétonique**.

- L'**anomère α** a un OH **hémiacétalique** du même côté que le OH porté par le C **subterminal** qui détermine la série. Il a le pouvoir rotatoire le plus élevé.

- L'**anomère β** a les propriétés inverses.

Deux structures cycliques sont possibles.

- La forme **pyranique** correspond à un **hétérocycle à 6 sommets** (5 C et 1 O).
- La forme **furanique** correspond à un **hétérocycle à 5 sommets** (4 C et 1 O).

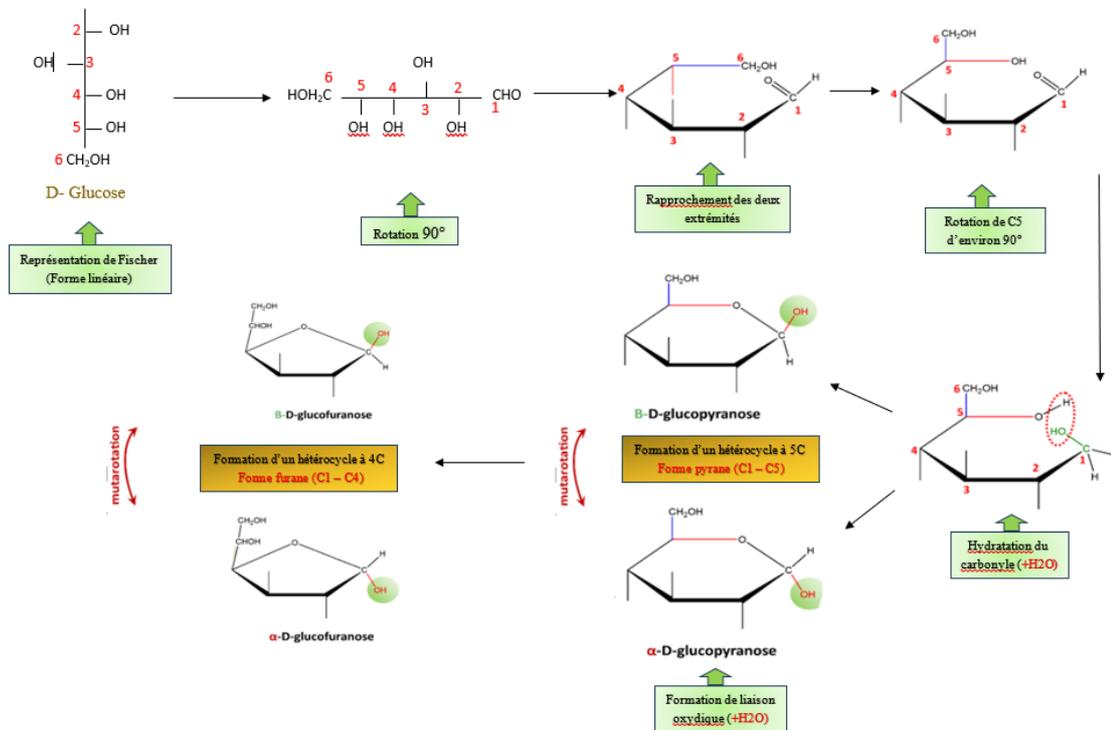


Figure 10 : Cyclisation des aldoses (Représentation de Haworth)

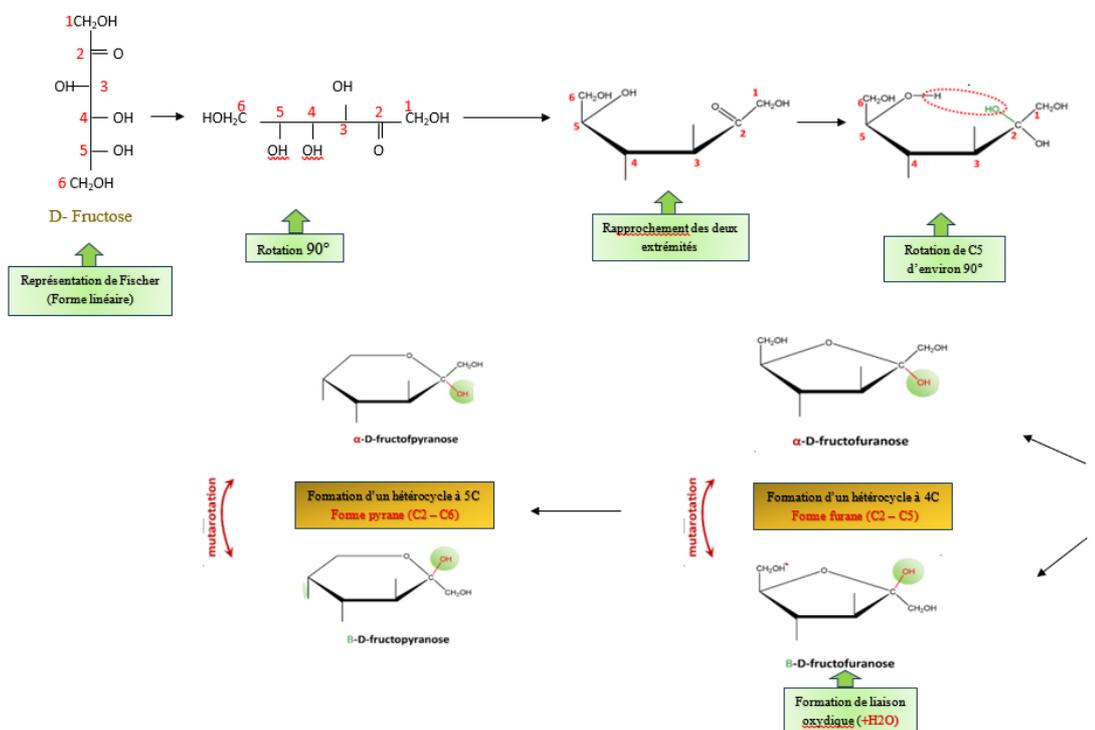


Figure 11 : Cyclisation des Cétoses (Représentation de Haworth)

6. Les osides

6.1. Définition



Les osides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses peuvent être identiques ou différents.

6.2. Classification des osides

On distingue les **holosides** dont l'hydrolyse ne libère que des oses et parmi ceux-ci, on a les **oligoholosides** et les **polyholosides**, les **hétérosides** dont l'hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques.

a) Holosides

les holosides se divisent en :

i) Oligoholosides

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses par formation d'une liaison appelée liaison osidique ou O-glycosidique.

1 La liaison osidique ou O-glycosidique

La liaison osidique est formée par condensation entre l'hydroxyle réducteur d'un ose porté par le carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses), en position α ou β avec un hydroxyle d'un autre ose.

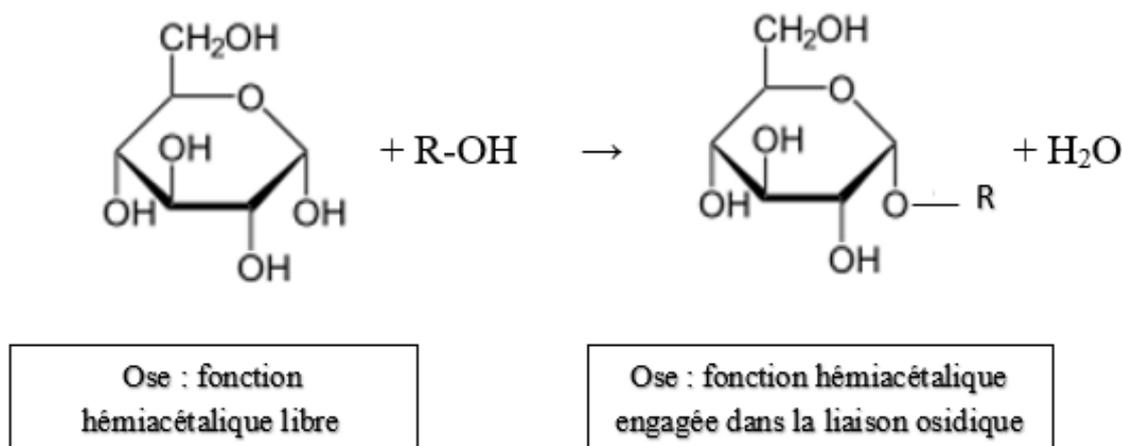
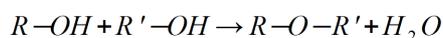


Figure 12 : liaison osidique

Il existe deux manières différentes de lier les deux oses A et B :

- Soit la liaison est formée par la condensation de leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations : α - α , α - β , β - β , et β - α : il s'agit d'une liaison : « **Osido-oside** » (est un diholoside réducteur).

- Soit la liaison est formée par la condensation d'un carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B : il s'agit d'une liaison : « **Osido-ose** » (est un diholoside non réducteur).

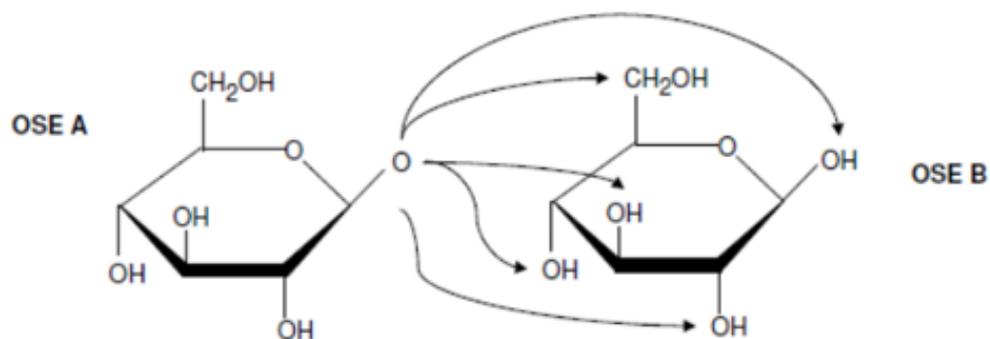


Figure 13 : Formation de la liaison osidique

2 Nomenclature et convention

Elle se fait de gauche à droite ou de haut en bas. Elle se termine par les suffixes suivants :

- **Osyl** : la fonction **hémiacétalique** du premier ose est engagée dans la **liaison osidique**.
- **Oside** : la fonction **hémiacétalique** du dernier ose est engagée dans la **liaison osidique**.
- **Ose** : la fonction **hémiacétalique** de l'ose est libre.

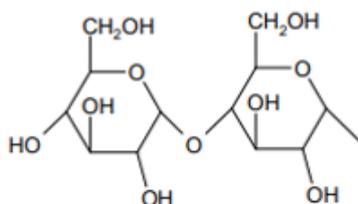
1 Diholosides (disaccharides)

Un diholoside est caractérisé :

- Par la nature des **2 oses** qui le constituent et par leur forme cyclique (**pyrane** ou **furane**),
- Par la configuration anomérique de la liaison **osidique**, **α** ou **β** .
- Par les numéros des atomes de **C** portant les fonctions impliquées dans la liaison.

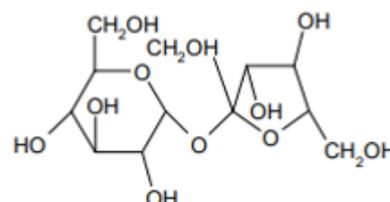
Maltose :

α Dglucopyranosyl (1-4)Dglucopyranose



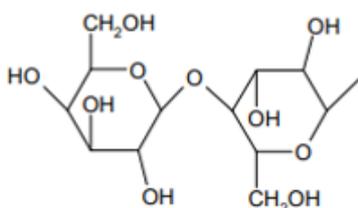
Saccharose :

α Dglucopyranosyl (1-2)Dfructofurannose



Lactose :

β Dgalactopyranosyl (1-4)Dglucopyranose



Cellobiose :

β Dglucopyranosyl (1-4)Dglucopyranose

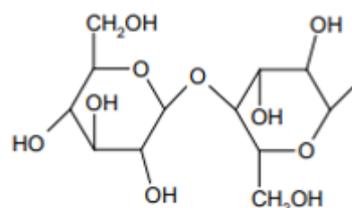


Figure 14 : Structure et la nomenclature des diholosides

ii) Polyholosides (Polysaccharides)

La plupart des glucides se présentent à l'état naturel sous forme de polyosides de haut poids moléculaire. Le D-glucose en est le constituant majeur. Les plus représentatifs sont l'amidon dans le règne végétal et le glycogène dans le règne animal.

1 L'amidon

C'est la **réserve** glucidique **principale** du monde **végétal**, ce qui explique son **importance** dans **l'alimentation humaine**.

Les sources essentielles en sont les graines des céréales (blé, maïs et riz) et certains tubercules (pommes de terre).

L'amidon est composé de deux substances différentes :

- 15 à 30 % d'amylose.
- 70 à 85 % d'amylopectine (ou iso-amylose).

2 Glycogène

C'est l'équivalent **animal** de **l'amidon végétal**. Le **glycogène** est la réserve essentielle de glucose chez les animaux supérieurs et l'élément de base de la contraction musculaire.

Le **glycogène** résulte de la condensation d'unités D-glucose par des liaisons $\alpha(1-4)$ formant des chaînes réunies par des liaisons **$\alpha(1-6)$** .

3 La cellulose

La molécule de **cellulose** résulte de la condensation exclusivement linéaire de plus de **10 000** unités de **D-glucose**, unies entre elles par des liaisons **osidiques $\beta(1-4)$** .

La **cellulose** est un composant **végétal** fondamental, mais elle ne peut être attaquée par les sucs digestifs de l'homme qui ne contiennent pas les systèmes enzymatiques nécessaires à l'hydrolyse des liaisons **β -osidiques**.

Bibliographie



Jacques-Henry WEIL. Biochimie générale. Edition Dunod (Paris) 2005.

Françoise QUENTIN, Paul-françois GALLET, Michel GUILLOTON et Bernadette QUINTARD. Biochimie en 84 fiches. Edition Dunod (Paris) 2015.

Raoui Mounir MAAROUFI. Cours de biochimie structurale (glucides). Université de Monastir. Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir 2015.

Garret et Grisham. Biochimie. 2eme édition Américaine. De Boek. 2000.

Lydie BRET, Clément DELCAMP. Biochimie structurale. Ellipses Édition Marketing S.A (Paris), 2020.

Christian MOUSSARD. En bref Biochimie Structurale et métabolique. 2e édition. De Boeck et Larcier s.a. 2002.

Serge WEINMAN et Pierre MEHUL. Toute la biochimie. Dunod, (Paris), 2004.