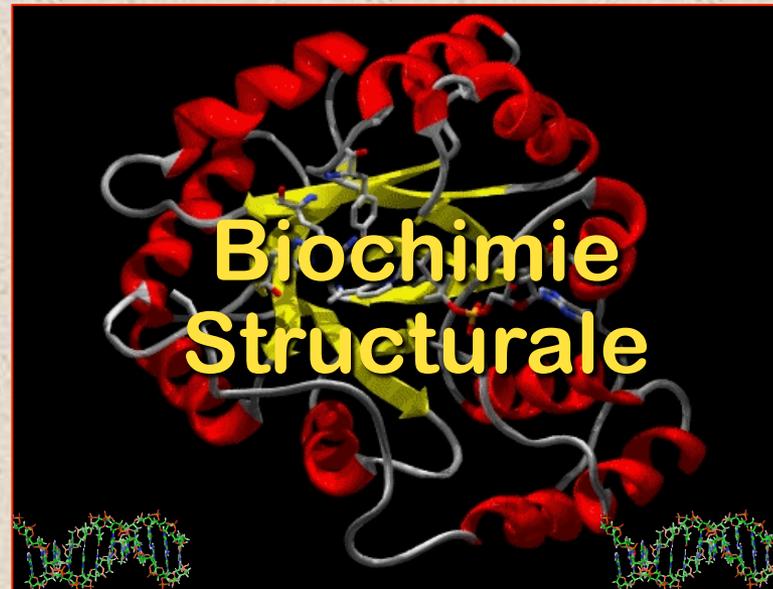


Filière: BCG

Module : Biochimie structurale

Semestre 4



Equipe de Biochimie, FST Errachidia

PLAN DU COURS:

Chapitre	Sous Chapitre
Chapitre 1: GLUCIDES	<ul style="list-style-type: none">• Généralités• Classification des Glucides: Nomenclature des oses• Structure cyclique des oses• Conformation spatiale des oses• Propriétés physico-chimiques des oses: Oses d'intérêt biologique et leurs dérivés• Polyosides
Chapitre 2: LIPIDES	<ul style="list-style-type: none">• Généralités• Acides gras (Acides gras saturés, Acides gras insaturés)• Classification des Lipides (Glycérides, Phosphoglycérides, Sphingolipides, Terpènes, Stéroïdes)• Propriétés physico-chimiques• Lipides complexes
Chapitre 3: PROTÉINES	<ul style="list-style-type: none">• Généralités• Acides aminés : structure et classification• Propriétés physico-chimiques des acides aminés• Purification et dosage des acides aminés <p><u>Les Peptides :</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Généralités• Structure et nomenclature• Propriétés physico-chimiques• Etude des séquences peptidiques <p><u>Les Protéines :</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Définition• Structures des Protéines• Méthodes d'étude des Protéines
Chapitre 4: ACIDES NUCLEIQUES	<ul style="list-style-type: none">• Bases puriques et pyrimidiques• Nucléosides et Nucléotides• Acides nucléiques

Introduction: Biochimie

La biochimie (chimie biologique) est l'étude des réactions chimiques qui se déroulent au sein des êtres vivants.

Elle étudie les constituants chimiques des cellules.

La biochimie s'intéresse en particulier aux structures, aux fonctions et aux interactions des macromolécules biologiques telles que les glucides, les lipides, les protéines et les acides nucléiques.

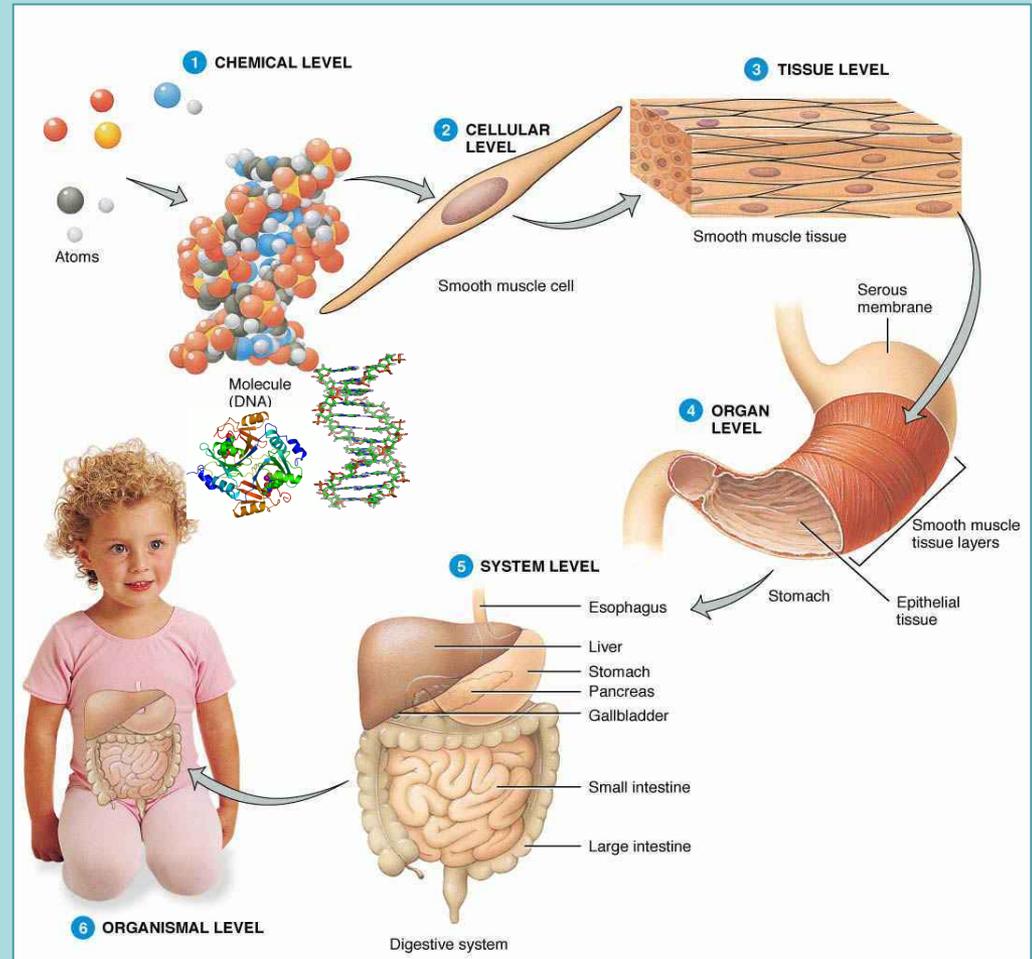
Les résultats de la biochimie trouvent des applications dans différents domaines: la médecine, l'agriculture, l'industrie alimentaire...etc.

La biochimie recouvre plusieurs branches: l'enzymologie, la bioénergétique, la biochimie structurale...etc.

la **biochimie structurale** est la sous-branche de la biochimie qui s'intéresse aux études des molécules qui constituent les êtres vivants au niveau structurale.

Introduction: Biochimie Structurale

- ❖ L'organisation structurale d'un organisme correspond à une hiérarchie de niveaux structuraux:
 - La matière est formée d'**atomes**.
 - Les atomes s'assemblent en **molécules** organiques.
 - Les molécules s'assemblent pour former les **cellules**.
 - Les cellules s'assemblent en **tissus**.
 - Les tissus en **organes**.
 - Les organes forment les **systèmes**.
 - Et les systèmes forment les **organismes**.

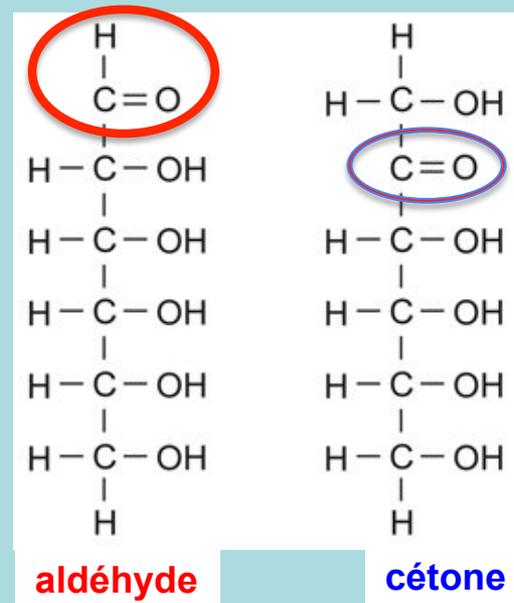
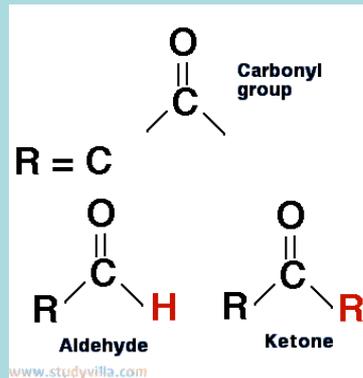


Introduction: Les glucides

- Les glucides sont les biomolécules les plus abondantes sur la surface du globe.
- La majeure partie des glucides de la planète est produite par la photosynthèse (par les végétaux et les algues).
- Les glucides peuvent être oxydés pour produire de l'énergie dans les processus métaboliques.
- Chez les animaux et les plantes, des polymères glucidiques (glycogène, amidon) servent de réservoir énergétique.
- D'autres polymères (cellulose, chitine...) sont aussi trouvés dans les parois cellulaires (rôle de protection)
- Des dérivés de glucides se retrouvent dans un grand nombre de molécules biologiques comme les acides nucléiques (ADN et ARN).
- Les sucres sont utilisés dans l'industrie alimentaire et les biotechnologies
- Les sucres interviennent dans les interactions entre les cellules d'un même organisme
- Les sucres sont utilisées par des microorganismes pour infecter les organismes hôtes

Structure des glucides

1. Les glucides 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.



2. Au total, il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un carbone est porteur soit d'un aldéhyde soit d'une cétone, tous les autres étant porteurs de fonctions alcools.

Importance biologique

Rôle métabolique:

- 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).
- Amidon, réserve énergétique chez les végétaux
- Les glucides peuvent représenter jusqu'à 70% du poids sec des végétaux.

Rôle structural:

Les glucides interviennent comme:

- Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Eléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon).
- Constituants de molécules fondamentales: 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.

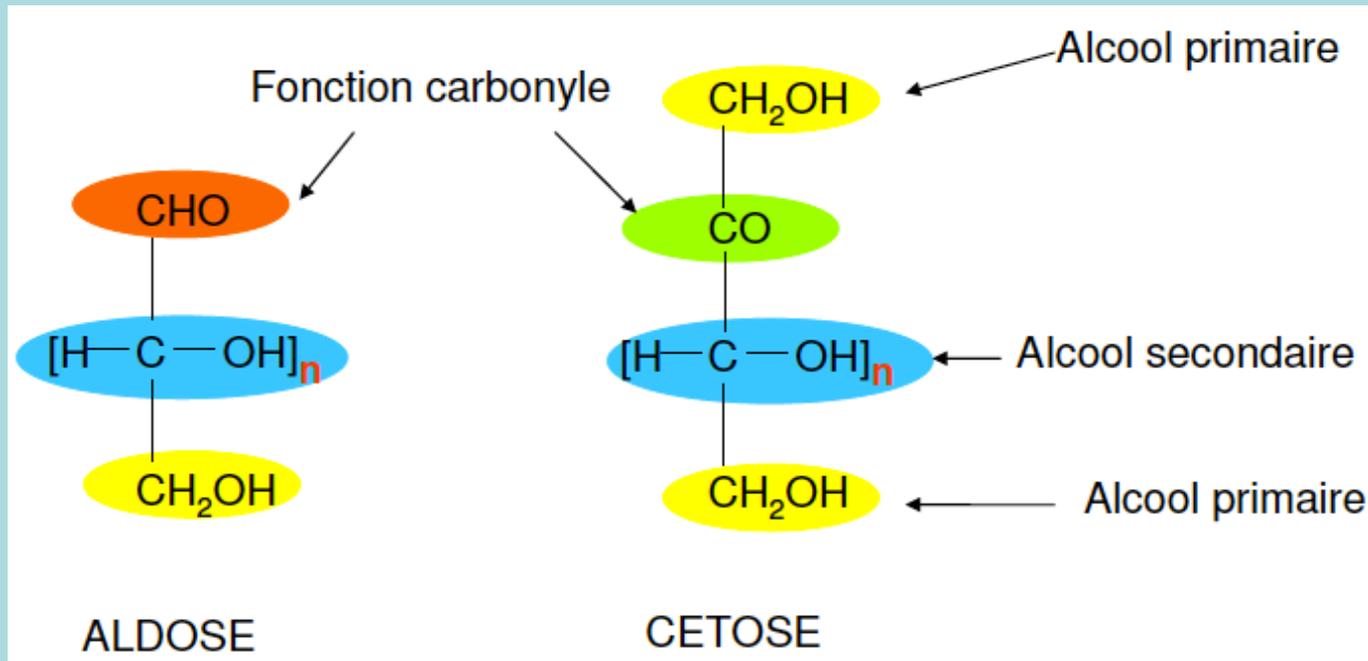
Classification

Il existe six catégories de glucides séparables selon leur taille et liaison ou non à des composantes non glucidiques:

- 1 Monosaccharides(oses):** sont formés d'une seule unité tel que le glucose.
- 2 Disaccharides (diosides):** sont formés de 2 monosaccharides. Exemple: Saccharose: Glucose + Fructose.
- 3 Oligosaccharides (oligosides):** sont composés de 3 à 10 monosaccharides. Ils sont souvent liés de façon covalente à des molécules non glucidiques.
- 4 Polysaccharides:** sont constitués de plus de 10 unités saccharidiques. Exemple: Glycogène.
- 5 Protéoglycanes:** possèdent de longues chaînes polysaccharidiques (glycosaminoglycanes) et sont liés, sauf exception, de façon covalente à des protéines.
- 6 Peptidoglycanes:** présentent de longues chaînes polysaccharidiques liées entre elles par de courts peptides.

Monosaccharides

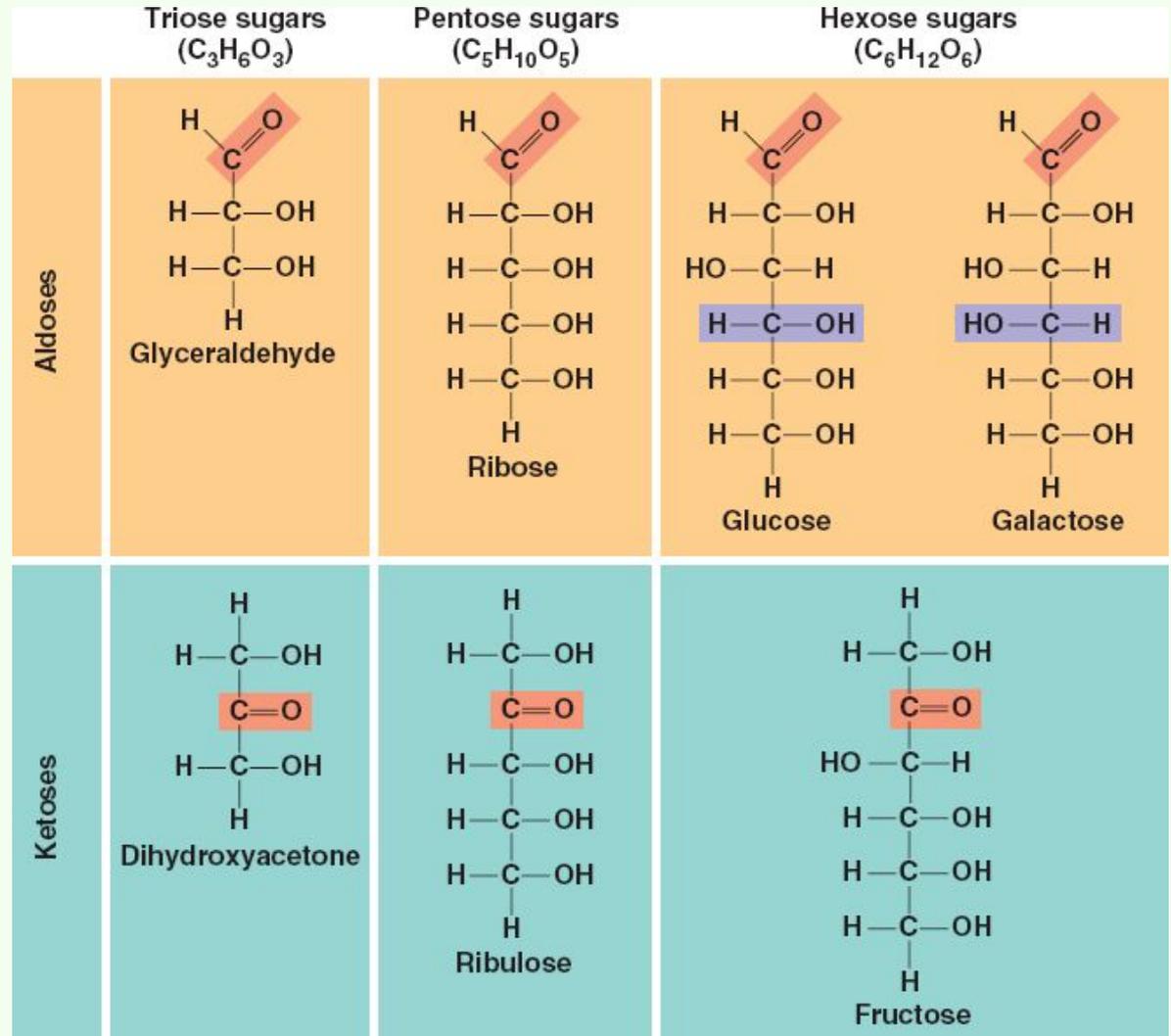
- Les monosaccharides (= oses, = sucre simples) possèdent un squelette carboné linéaire, comportant 3 à 6 carbones.



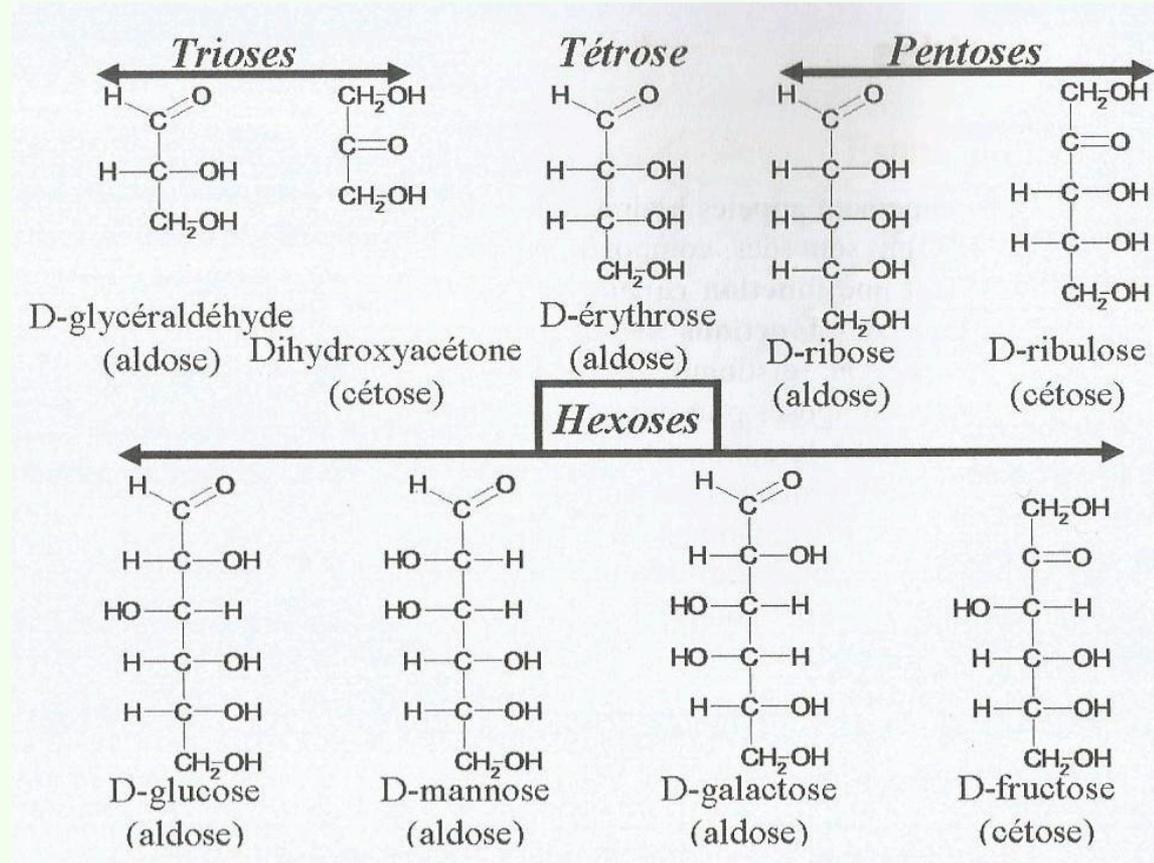
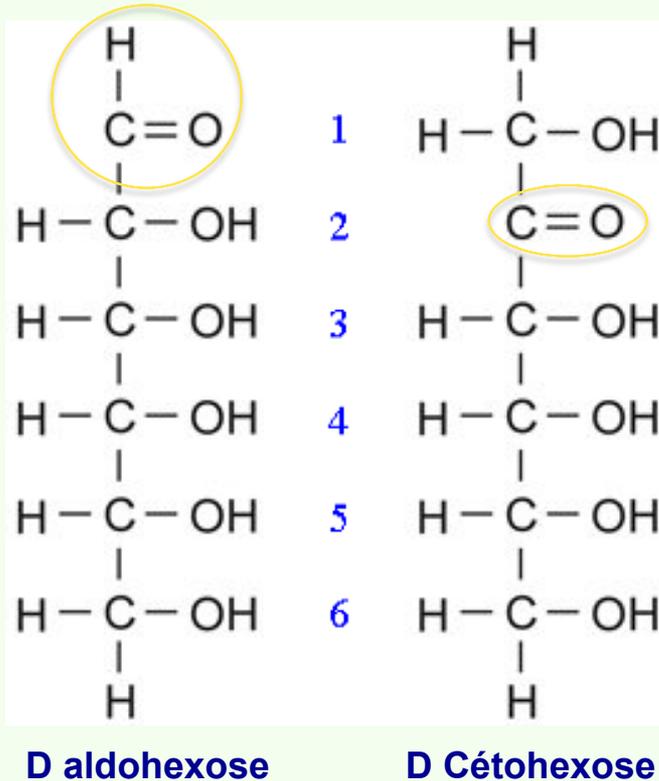
- On distingue deux familles d'oses, définies par les deux fonctions du carbonyle
- Un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un cétose.

Classification des monosaccharides

- Les oses peuvent être classés de deux manières:
- par le nombre de carbones de leur squelette (3:trioses, 4:tétraoses, 5: pentoses, 6: hexoses etc...)
- par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde = aldoses, cétone=cétoses).



Classification des monosaccharides

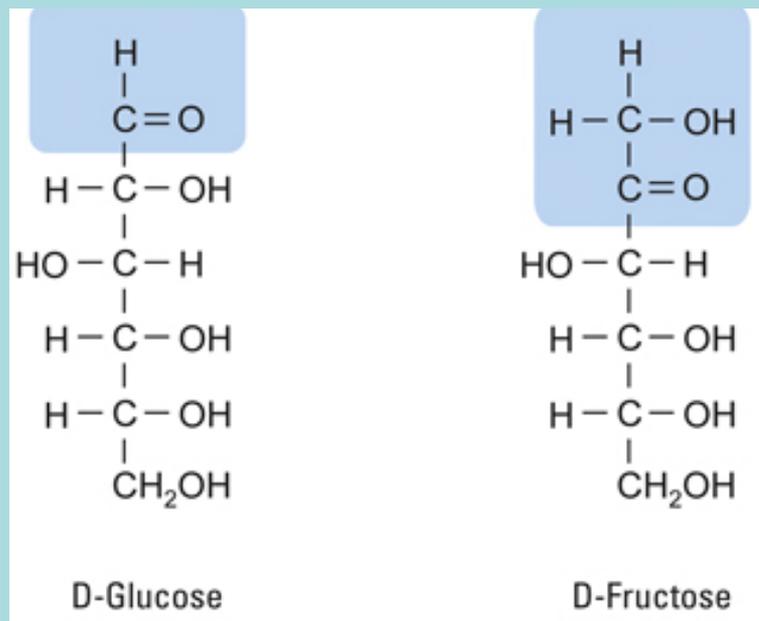


Structure des monosaccharides

Isomères:

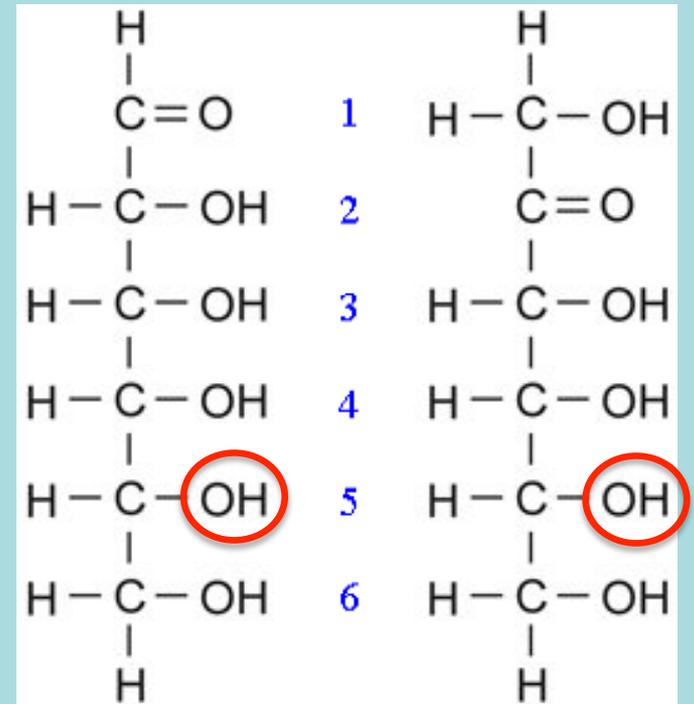
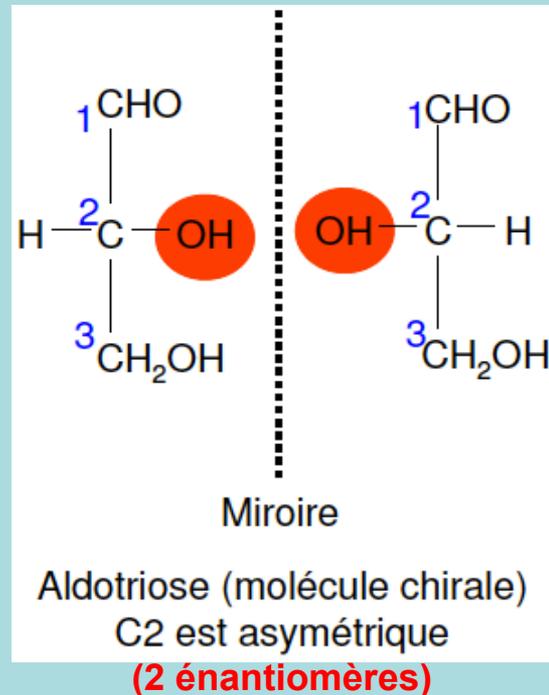
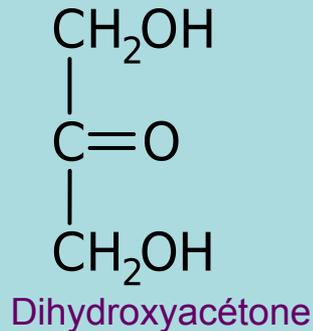
- Les isomères sont des molécules qui ont la même formule chimique mais avec une formule structurale différente.

Exemple: Glucose et Fructose, $C_6H_{12}O_6$



Les séries D et L:

- Tous les monosaccharides à l'exception de la dihydroxyacétone contiennent un ou plusieurs atomes de carbones asymétrique.
- Ainsi les monosaccharides existent donc sous des formes isomériques optiquement actives: D et L.

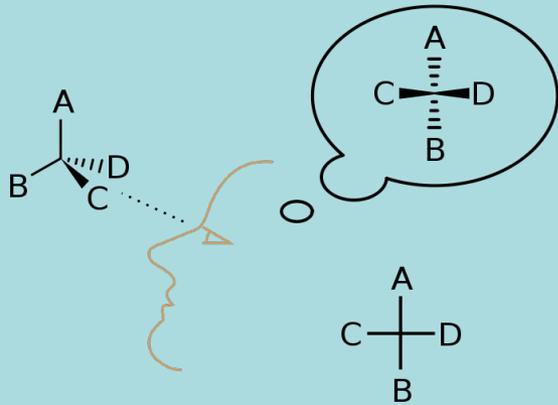


D aldohexose

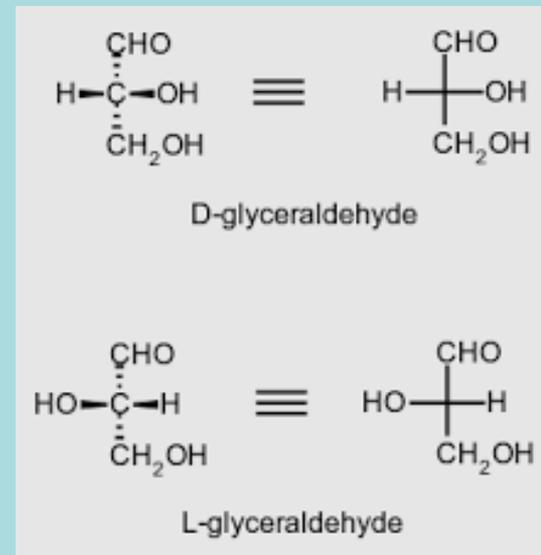
D Cétohexose

Projection de Fisher:

- Les 2 énantiomères D-Glycéraldéhyde et L- Glycéraldéhyde sont représentés de la manière suivante:

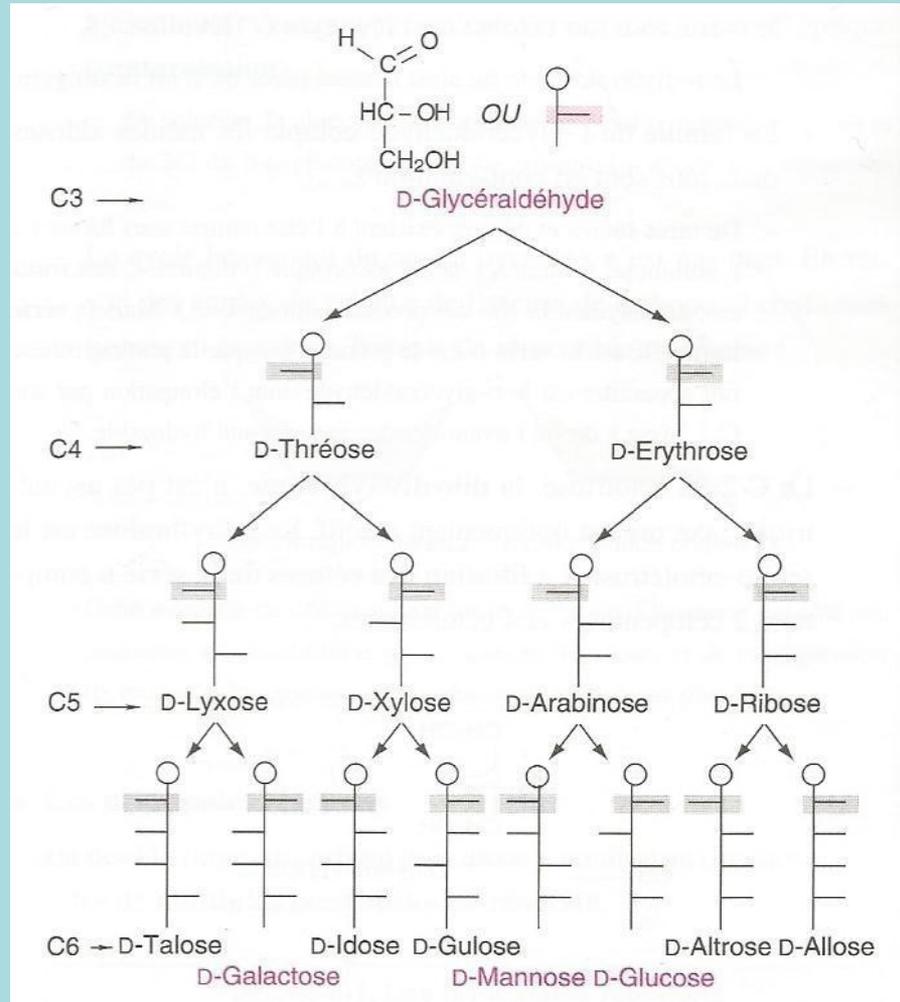


Projection de Fisher

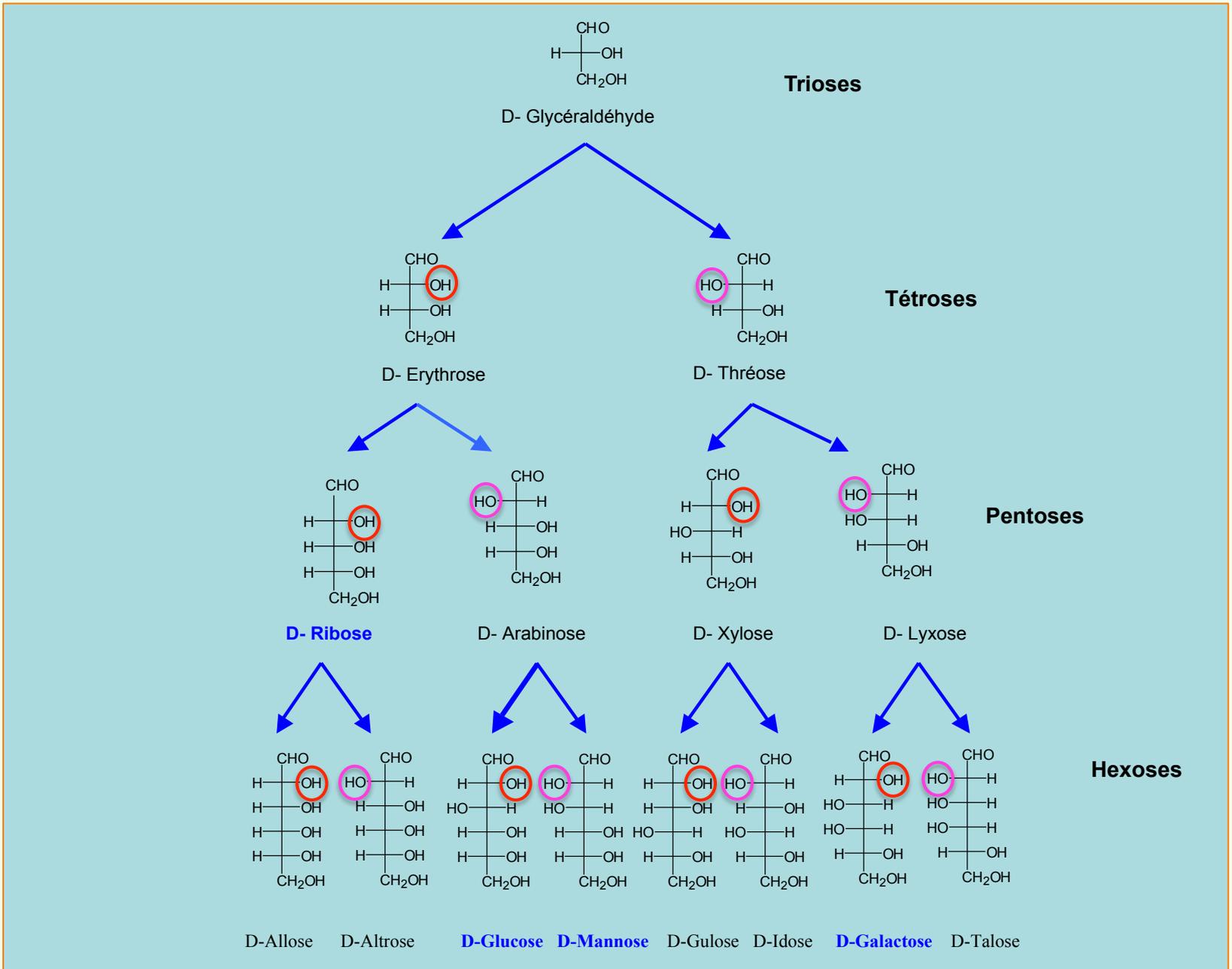


Filiation chimique des monosaccharides aldoses:

- L'allongement de la chaîne hydrocarbonée fait apparaître un nouveau carbone asymétrique d'où l'existence de 2 isomères selon l'orientation de l'hydroxyle porté par ce nouveau carbone.



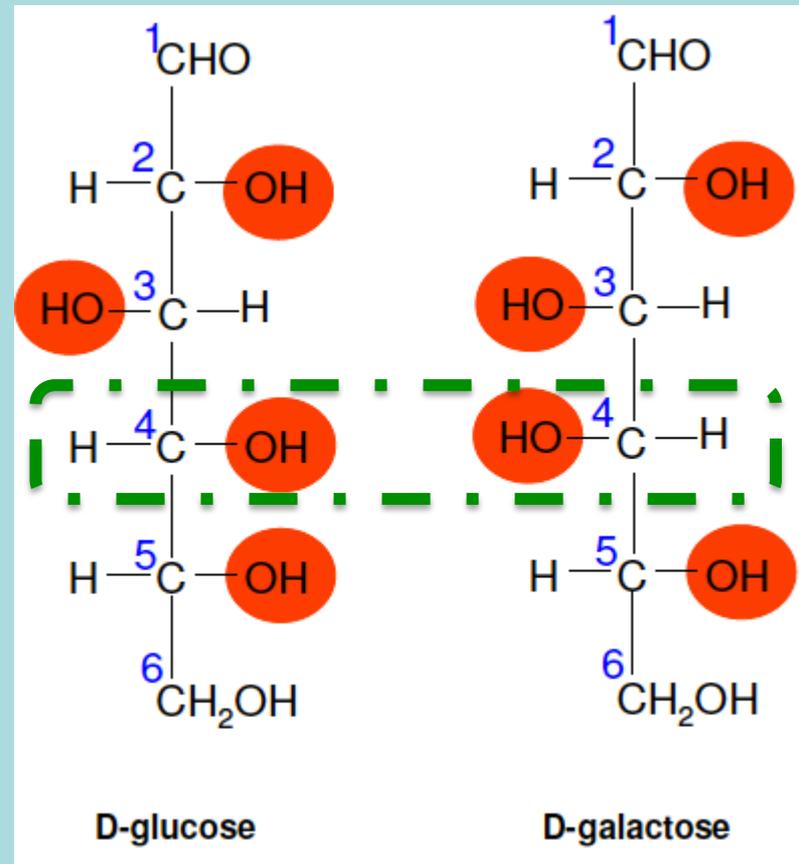
Filiation chimique des monosaccharides aldoses: Série D



Épimères:

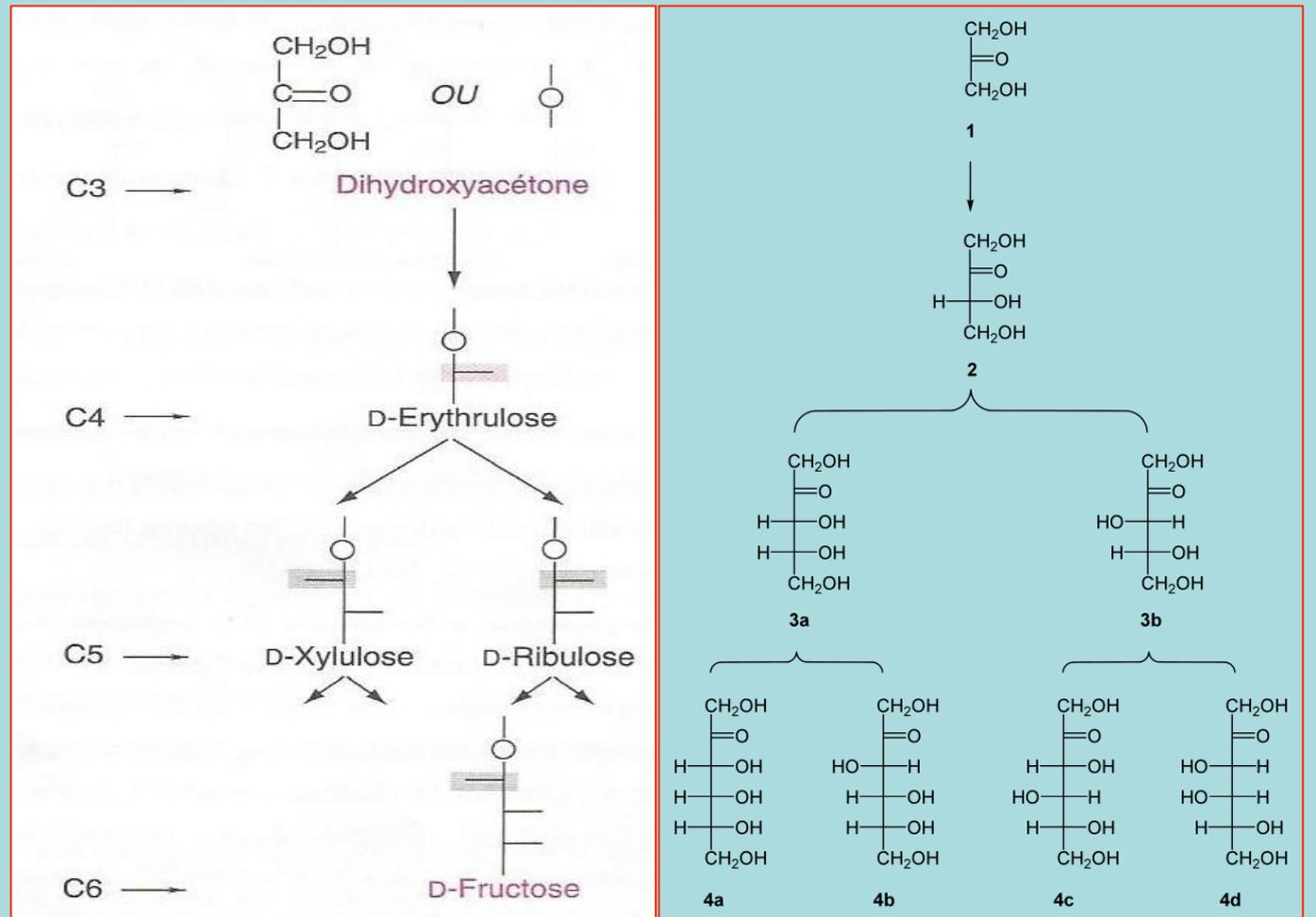
- Deux oses qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone asymétrique sont appelés épimères.

Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.



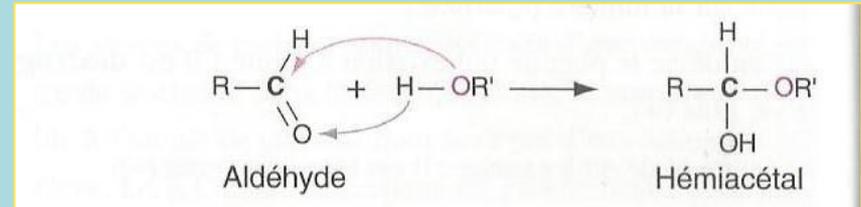
Filiation chimique des monosaccharides cétoles:

- Le carbone 2 de la Dihydroxyacétone n'est pas asymétrique car cet ose est optiquement inactif.

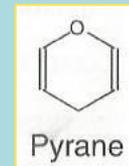
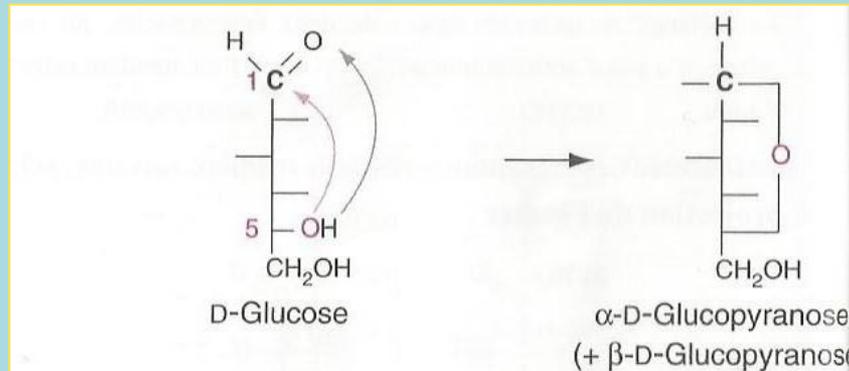


Structure cyclique des oses:

- En solution dans l'eau, les oses de cinq ou plusieurs atomes de carbones existent sous forme cyclique.
- Un aldéhyde ou une cétose fixe un alcool pour former un hémiacétal.

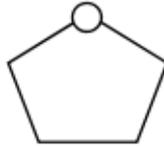


- Le groupement carbonyle forme une liaison covalente avec l'oxygène d'un groupement hydroxyle de la chaîne

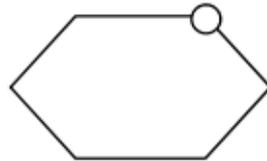


Structure cyclique des oses: Cycles des oses

* 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses**.



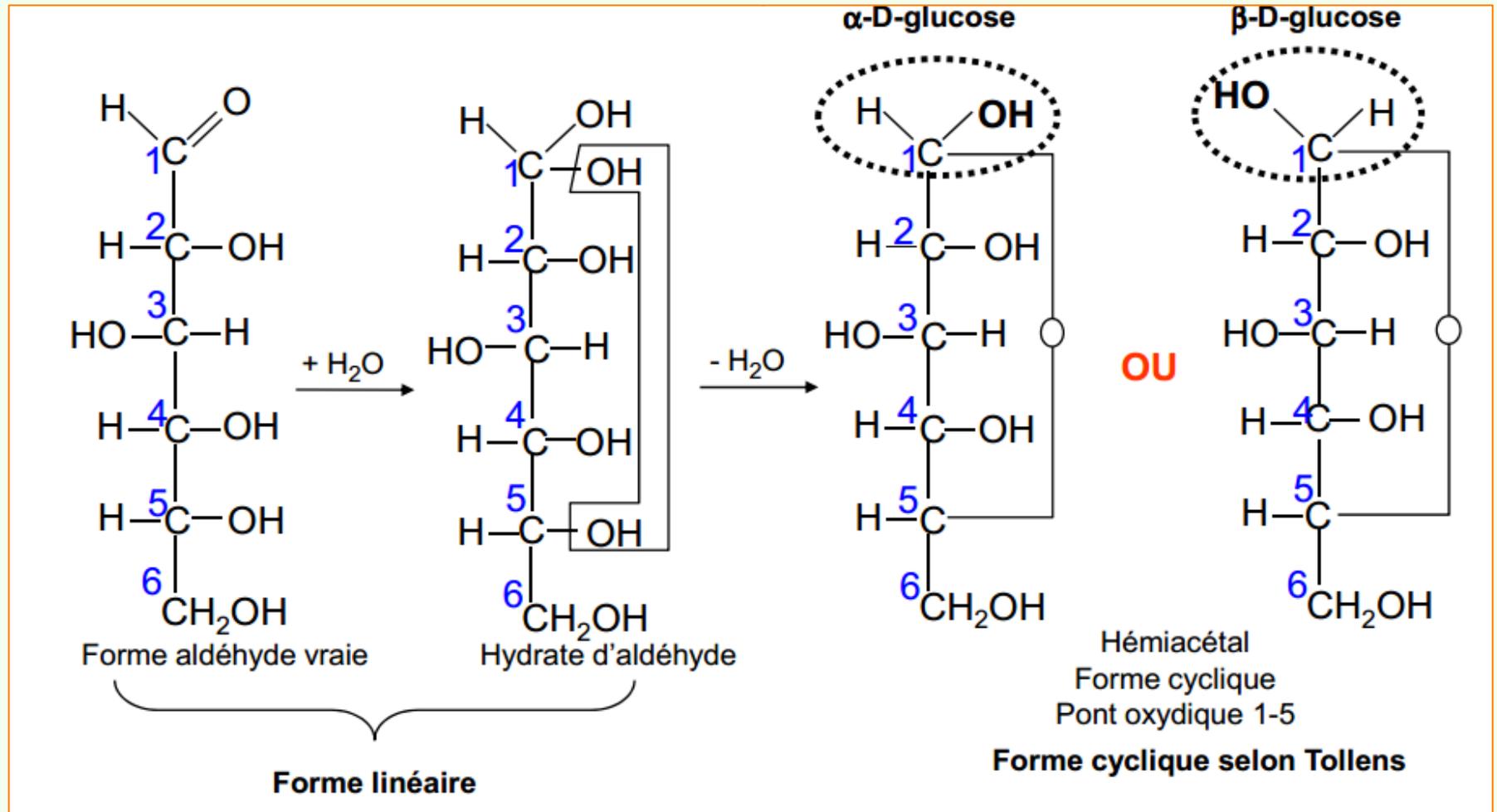
* 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses**.



- **Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.**
- **Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.**

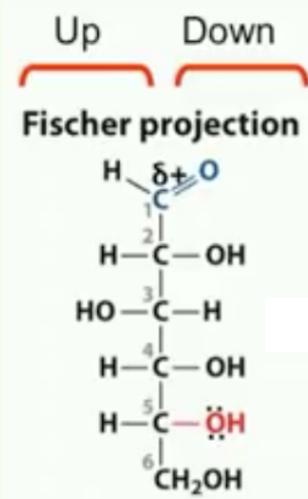
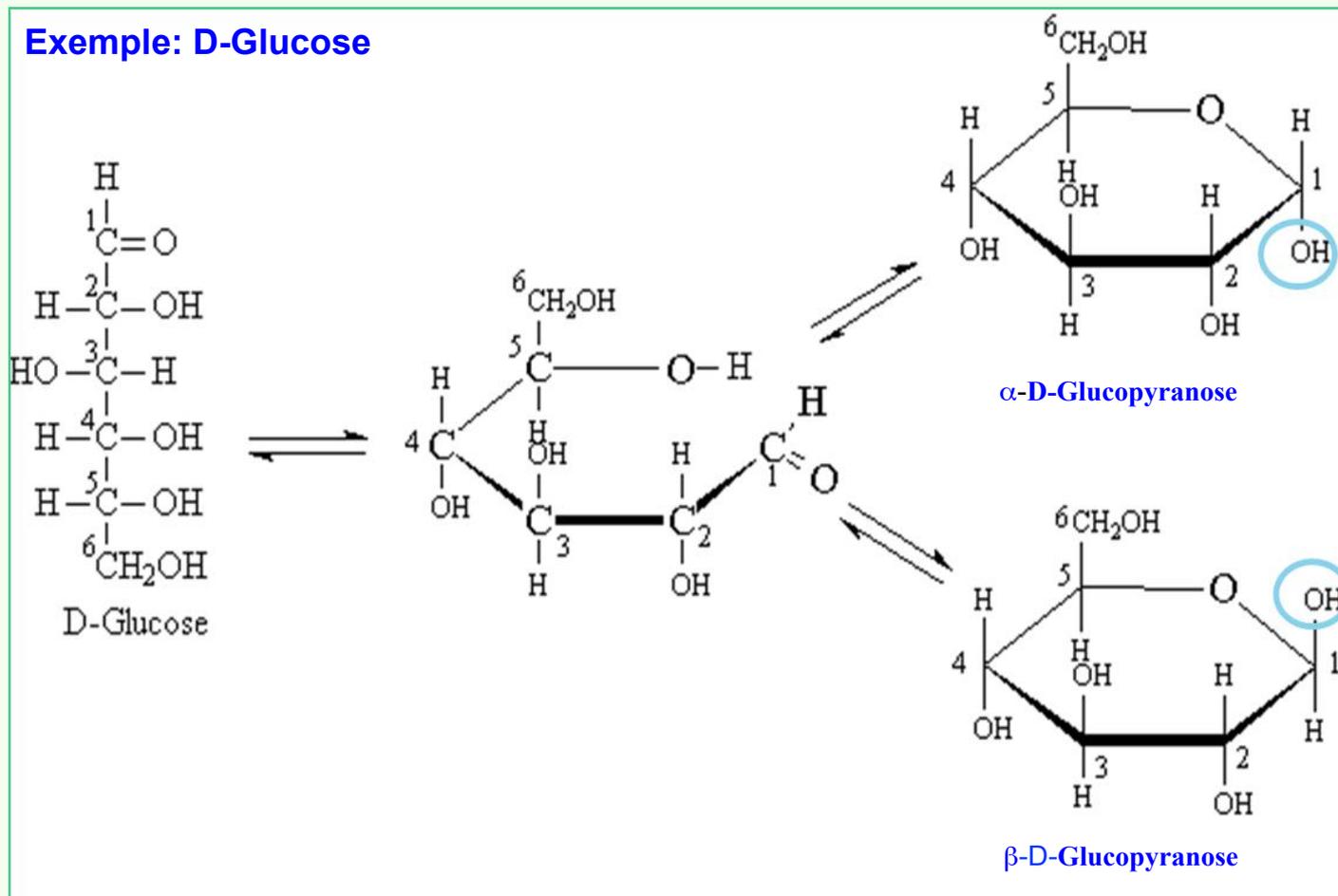
Structure cyclique des aldoses: Cyclisation selon Tollens

Représentation cyclique plane:



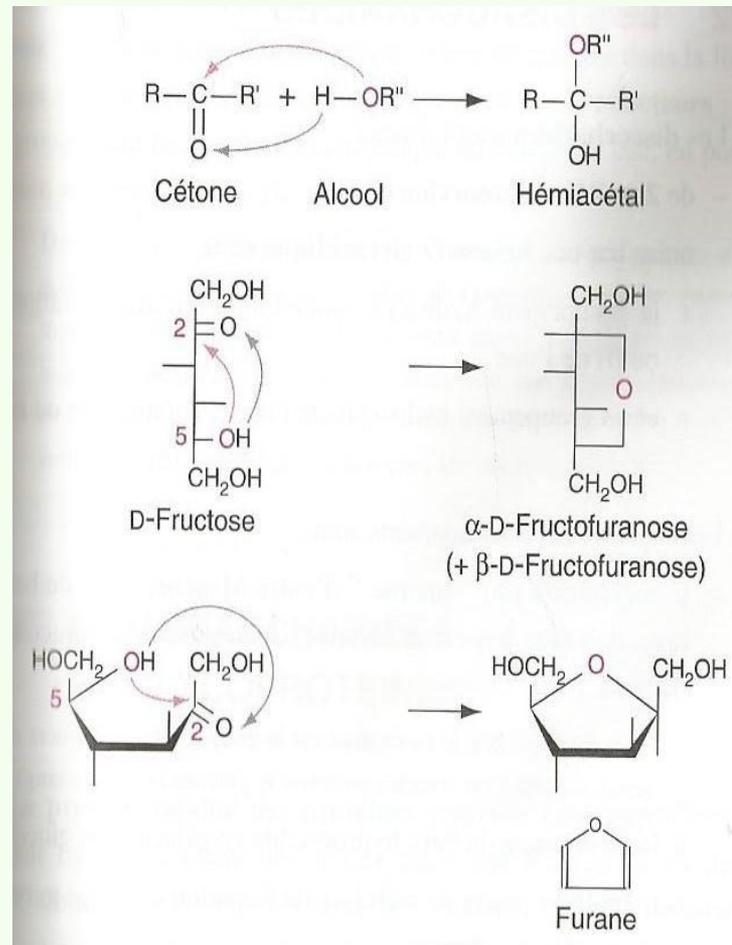
Structure cyclique des aldoses: Projection de Haworth

Exemple: D-Glucose



Structure cyclique des cétones: Cyclisation selon Tollens

Exemple: Fructose



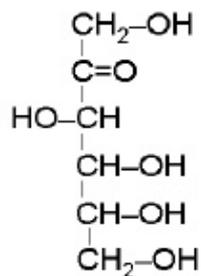
La cyclisation de la molécule du D-Fructose

Structure cyclique des cétooses: Projection de Haworth

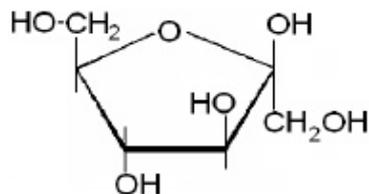
Exemple: D-Fructose

Four different cyclic fructose forms

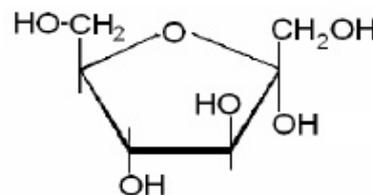
(all are depicted in the basal position)



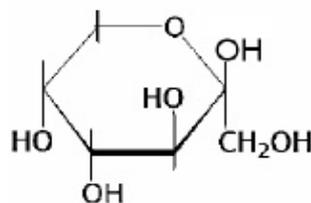
keto-D-fructose



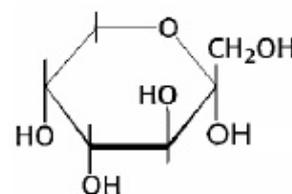
β -D-fructofuranose



α -D-fructofuranose



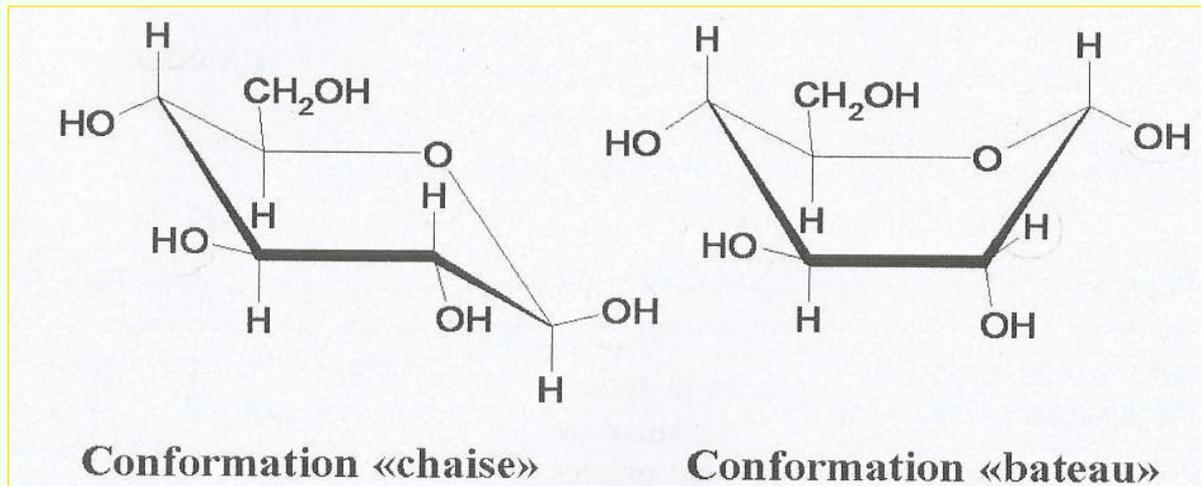
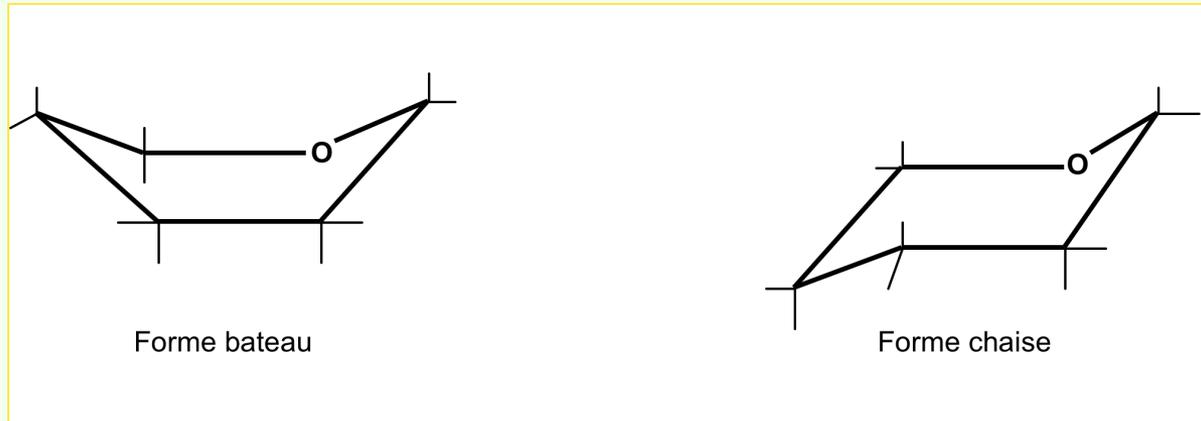
β -D-fructopyranose



α -D-fructopyranose

Structure cyclique des oses: Formule de REEVES

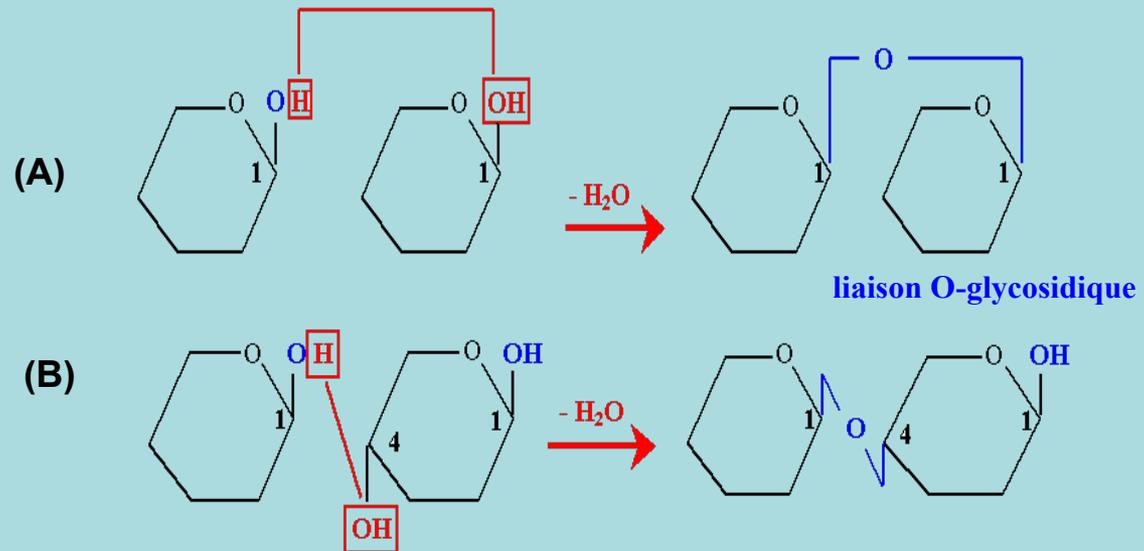
Le noyau pyranose n'est pas plane, il prend deux conformations: **bateau** et **chaise**.



Disaccharides

Les disaccharides sont formés de 2 monosaccharides unies par une liaison O-glycosidique entre:

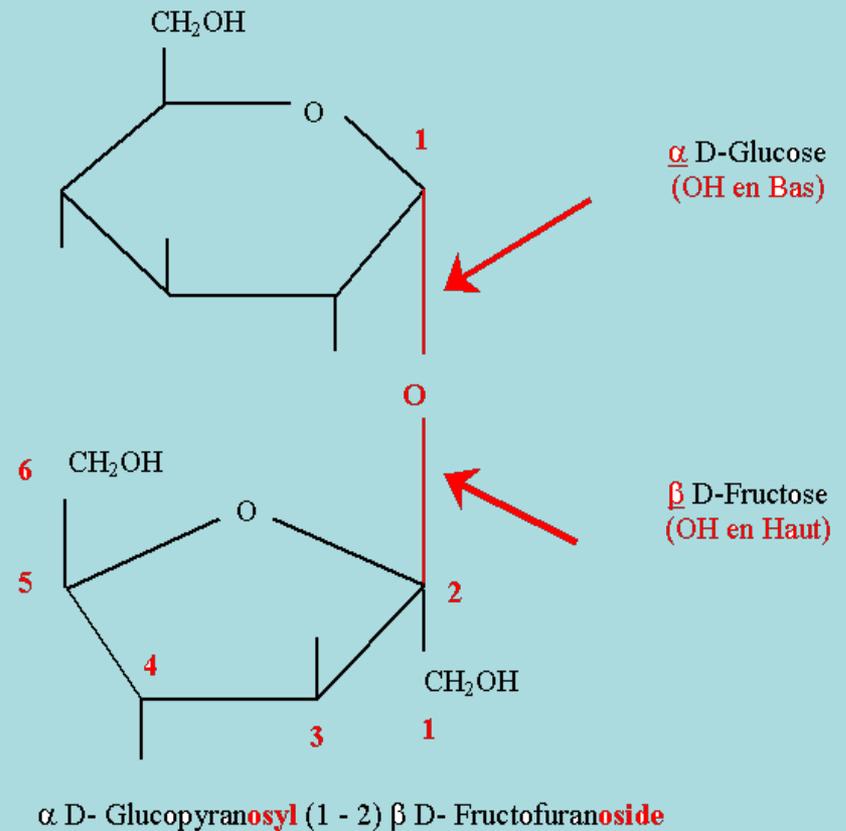
- Un groupement OH anomérique (en configuration α ou β) de l'une et un groupement OH anomérique de l'autre **(A)**.
- Un groupement OH non anomérique de l'autre **(B)**.



Trois principaux disaccharides: **le Saccharose, le Lactose, et le maltose**

Saccharose:

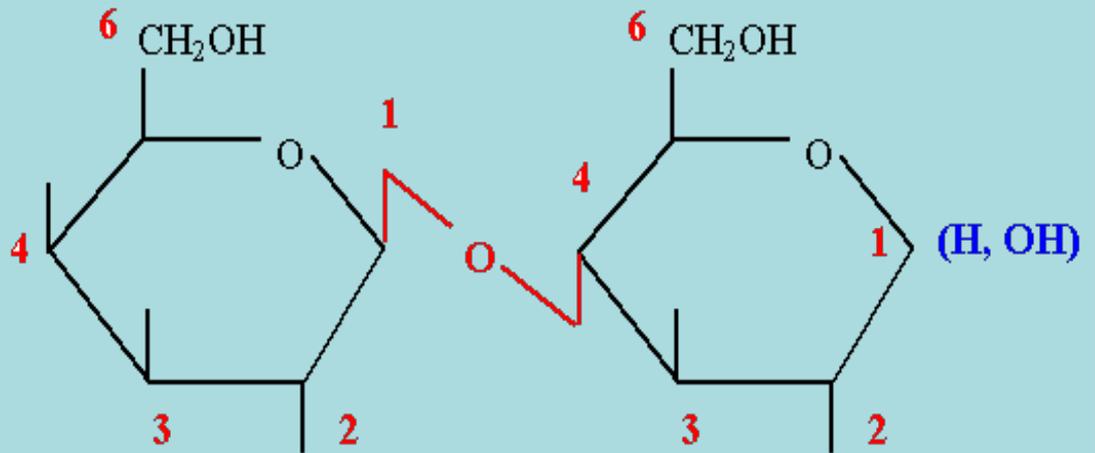
- Le saccharose est le sucre de canne ou de betterave.
- C'est un composé économiquement important



Disaccharide non réducteur

Lactose:

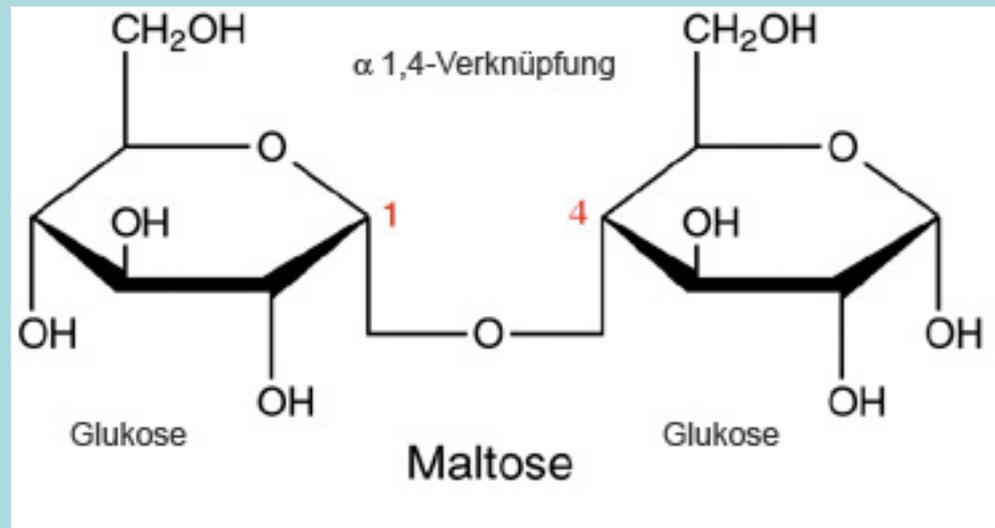
- Il est présent dans le lait de tous les mammifères.
- Il est composé de glucose et de galactose.
- Il est un **disaccharide réducteur**



β D- Galactopyranosyl (1 - 4) D- Glucopyranose

Maltose:

- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est composé de deux molécules de glucose.
- Il est un **disaccharide réducteur**

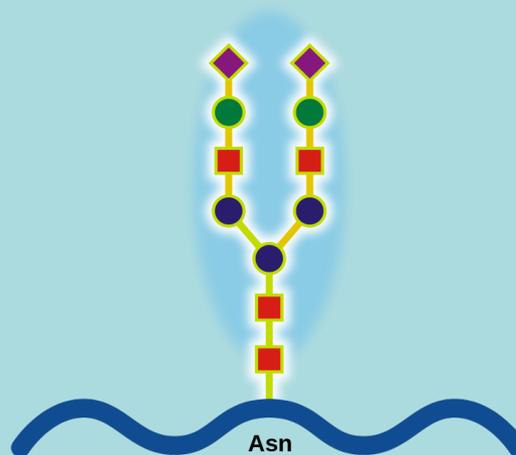


Hydrolases spécifiques:

- La β -fructosidase (saccharase ou invertine) hydrolyse le saccharose:
 - Saccharose \longrightarrow Glucose + Fructose
- La β -galactosidase (**lactase** intestinale du nourrisson) hydrolyse le lactose :
 - Lactose \longrightarrow Glucose + Galactose
- La β -glucosidase, absente chez l'homme, hydrolyse la cellulose.
- La maltase est une α 1- 4 glucosidase spécifique qui hydrolyse le maltose en 2 molécules de glucose.

Oligosaccharides et Glycoprotéines

- Les glycoprotéines sont des hétéroprotéines qui résultent de l'union d'une fraction glucidique (plusieurs oses) et une fraction protéique par des liaisons covalentes.
- La fraction protéique est une chaîne polypeptidique alors que la fraction glucidique correspond aux chaînes oligosaccharidiques.



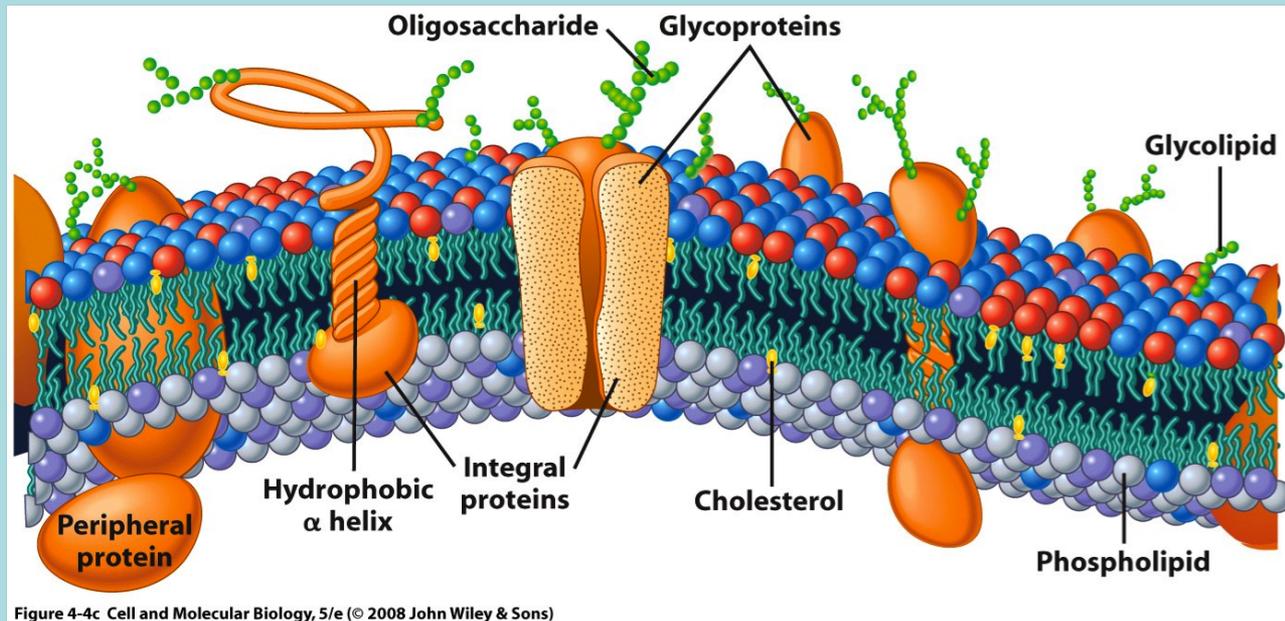
Oligosaccharides et Glycoprotéines

Les chaînes oligosaccharidiques des glycoprotéines comprennent:

- **Des oses:**
 - Pentoses : xylose
 - Hexoses: galactose, mannose, très rarement glucose
- **Des 6-désoxyoses:**
 - Fucose (6-désoxygalactose)
- **Des hexoamines:**
 - N-acétylglucosamine
- **Des acides sialiques:**

Oligosaccharides et Glycoprotéines

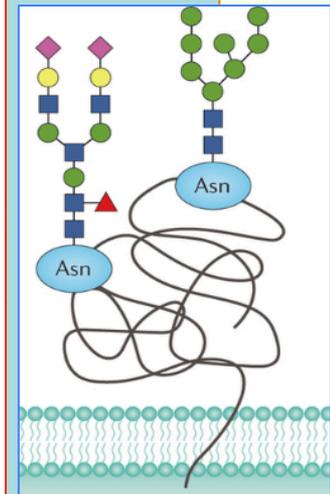
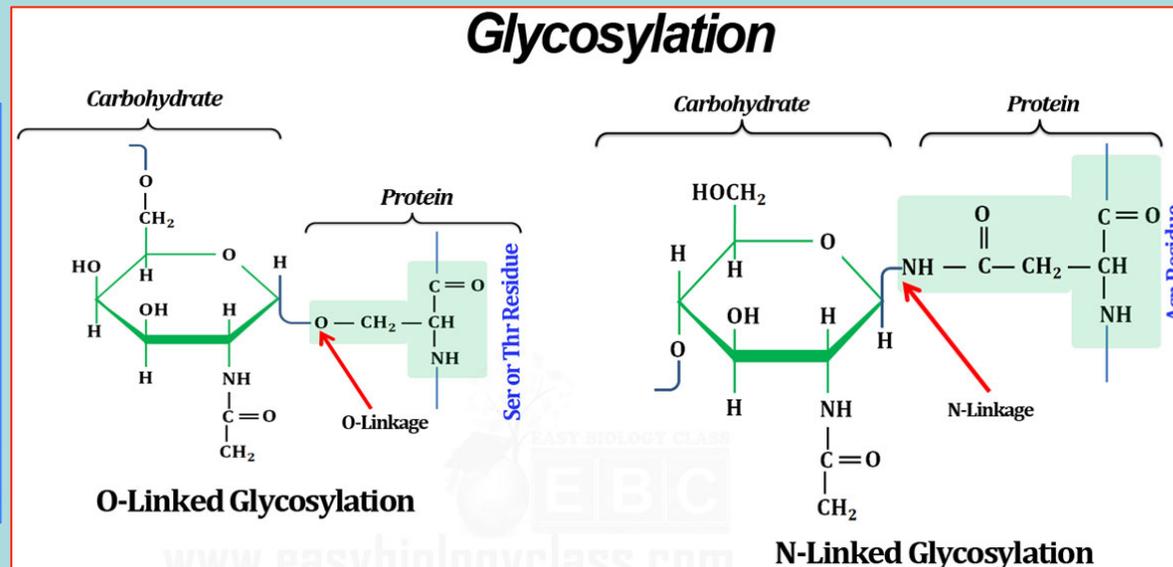
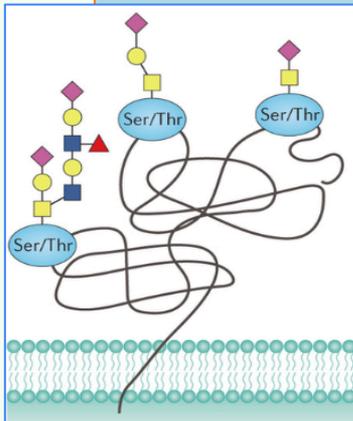
- Les chaînes oligosaccharidiques des glycoprotéines jouent un rôle biologique important à la surface des cellules.
- Ils sont impliqués dans le processus de reconnaissance cellulaire (exemple système ABO).



Oligosaccharides et Glycoprotéines

Les chaînes oligosaccharidiques sont fixées sur la chaîne polypeptidique par des liaisons:

- **O-glycosidiques:** entre le groupement OH hémiacétalique de l'ose terminal réducteur et le groupement OH alcoolique d'un acide aminé (Thr ou Ser).
- **N-glycosidique:** entre le groupement OH hémiacétalique de l'ose terminal réducteur et l'atome d'azote du groupement amide de l'asparagine (Asn).



Polysaccharides

- Les polysaccharides sont formés de nombreuses unités monosaccharidiques ($n > 10$) unies par des liaisons O-glycosidiques.
- Selon leur composition en un ou plusieurs types de monosaccharides, on distingue :
 - **Homopolysaccharides** ou homopolyosides: contiennent 1 seul type d'unité monomérique:
 - Polymères de glucose: cellulose, glycogène, et amidon
 - Polymères de N-acétylglucosamine: la chitine
 - **Hétéropolysaccharides** ou hétéropolyosides: Formés de deux ou plusieurs types d'unités:
 - Les glycosaminoglycanes des protéoglycanes.
 - Les gommés.

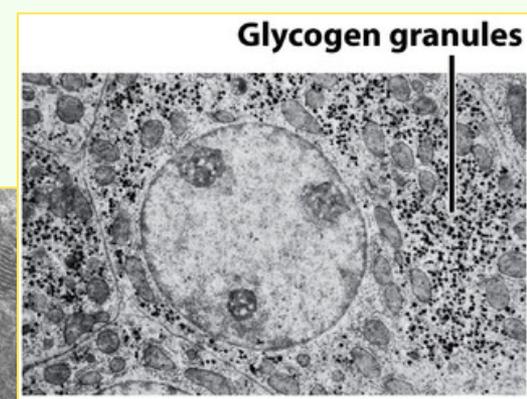
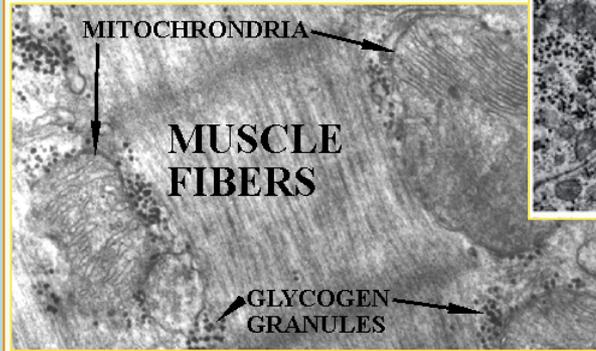
Polysaccharides

- Selon leur rôle biologique on distingue:
 - **Polysaccharides de réserve:** Glycogène et amidon sont des formes de stockage de glucose dans les cellules animales et végétales respectivement.
 - **Polysaccharides de structure:** La cellulose et la chitine

Glycogène:

Principale polysaccharide de stockage des cellules animales.

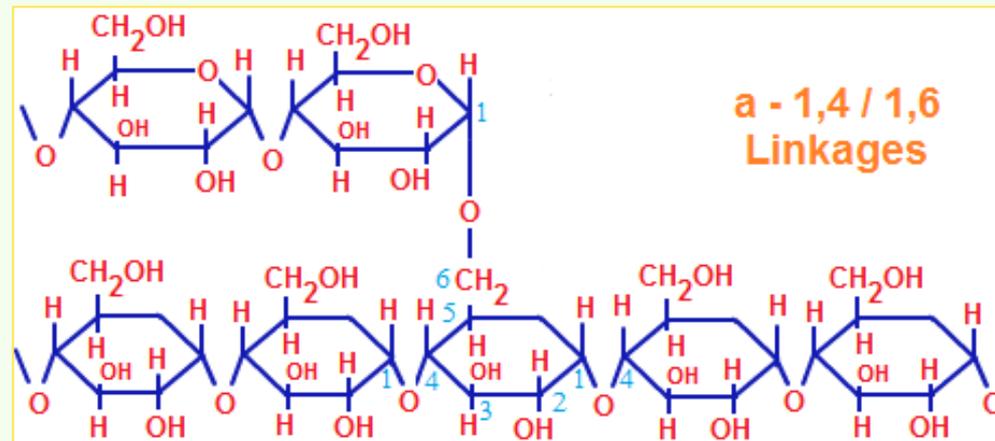
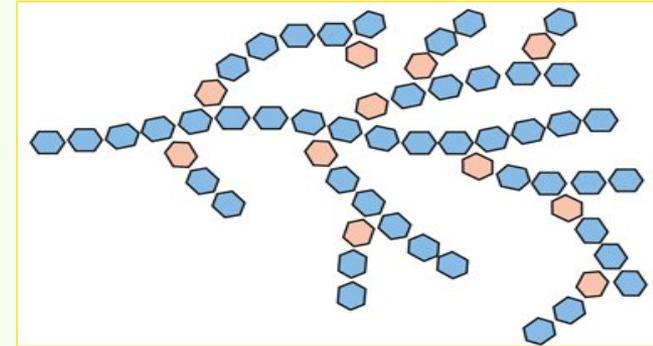
C'est la forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles.



Il est un homopolysaccharide ramifié:

- Chaîne linéaire de molécules de D-glucose reliées par des liaisons α 1-4.
- Ramifications par l'intermédiaire de liaisons α 1-6.

Le glycogène possède une extrémité réductrice (OH libre). Les autres extrémités sont non réductrices

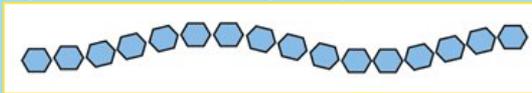


Amidon :

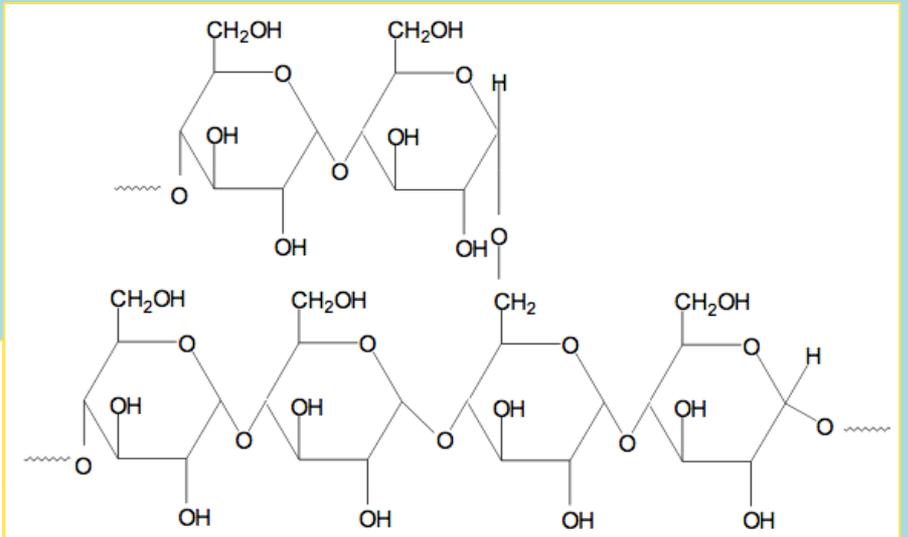
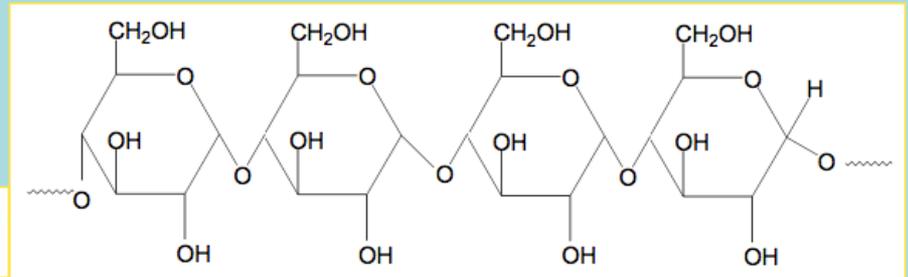
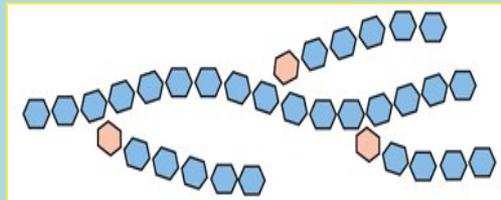
Très répandu dans le monde végétal, constitue la principale réserve glucidique. Se présente sous forme de graines, blé, maïs, riz.....

L'amidon est un mélange de deux types de polymères, l'amylose et l'amylopectine.

- **L'amylose:** Enchaînement linéaire non ramifié de D-glucose ($n > 1000$) unis par des liaisons: α (1 \rightarrow 4). Structure hélicoïdale de l'amylose (6 à 7 résidus glucose par tour de spire)

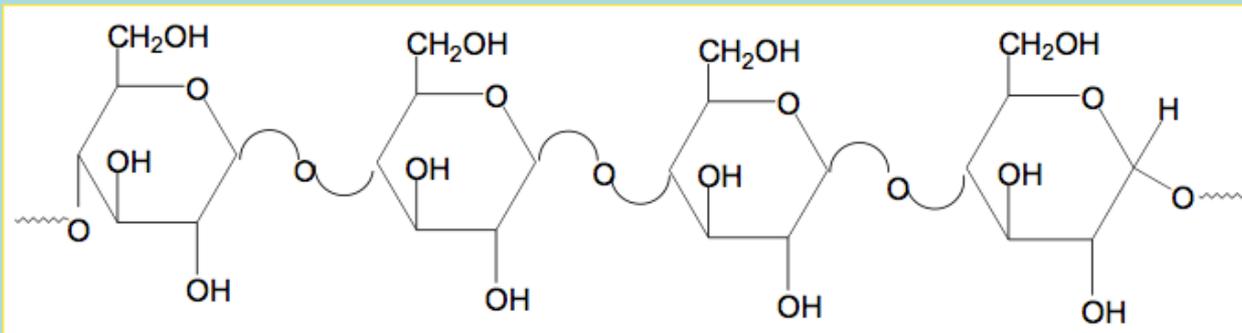


- **L'amylopectine:** structure ramifiée comparable à celle du glycogène au nombre d'unités ($n > 10\ 000$) mais se distingue par son moindre degré de ramification



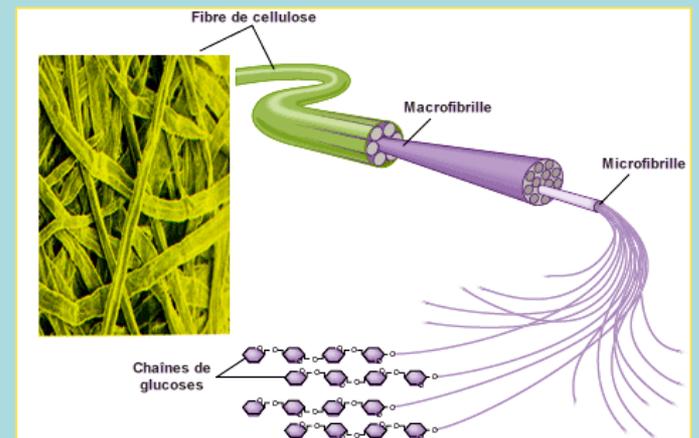
La cellulose :

C'est un polysaccharide linéaire qui représente 50 % du carbone végétal.
le coton, le papier.....c'est de la cellulose presque pure.



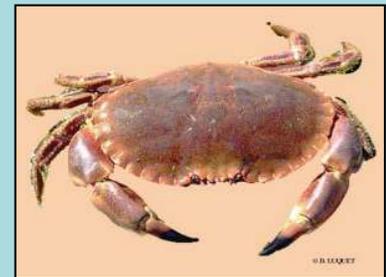
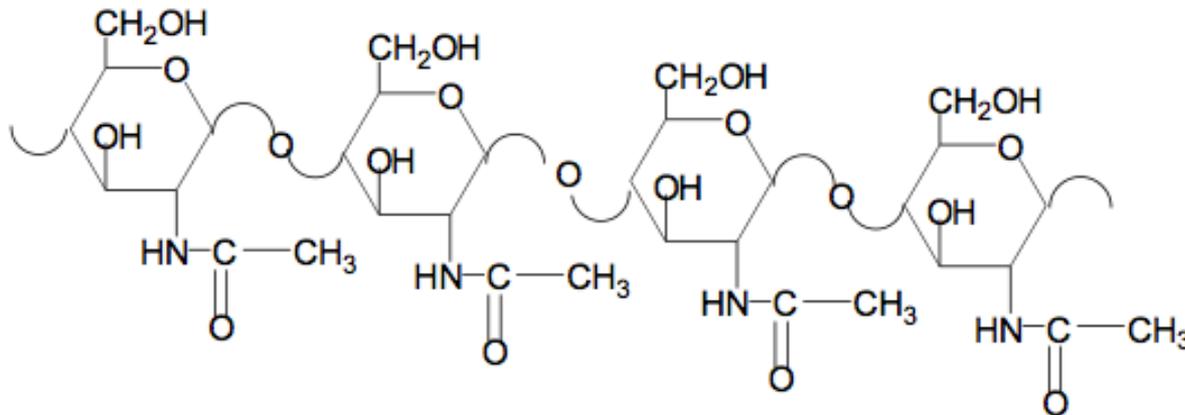
Homopolysaccharide linéaire de 10 000 à 15 000 unités glucose liés par des liaisons β (1 - 4).

La configuration β permet aux molécules de former de très longues chaînes rectilignes et parallèles pour former des microfibrilles.



La Chitine:

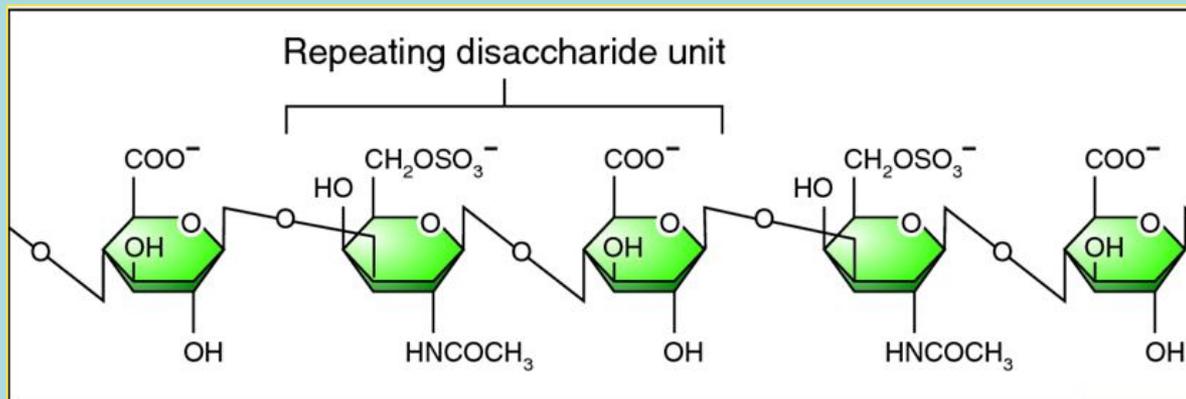
- Le principale composant de l'exosquelette dur des arthropodes (insectes, langoustes et crabes).
- Structure linéaire de résidus **N-acétyl D-glucosamine** lié par des liaisons β (1 – 4).



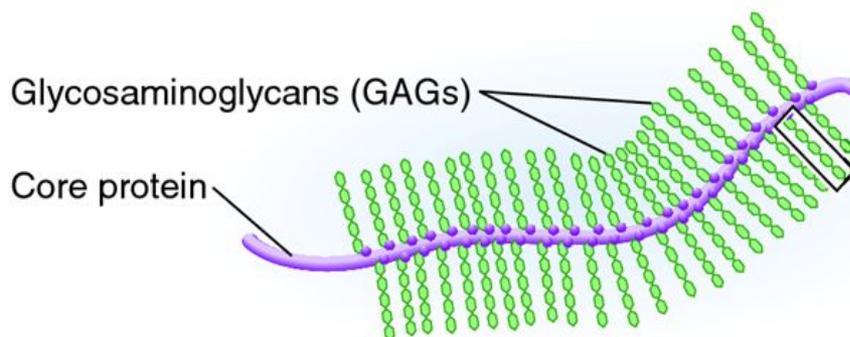
Protéoglycans et Glucosaminoglycans:

Protéoglycans :

Les protéoglycans sont constitués de protéines (fraction protéique 5%) et d'hétéropolysaccharides (glucosaminoglycans) liés de façon covalente.



(a) Structure of chondroitin sulfate, a glucosaminoglycan

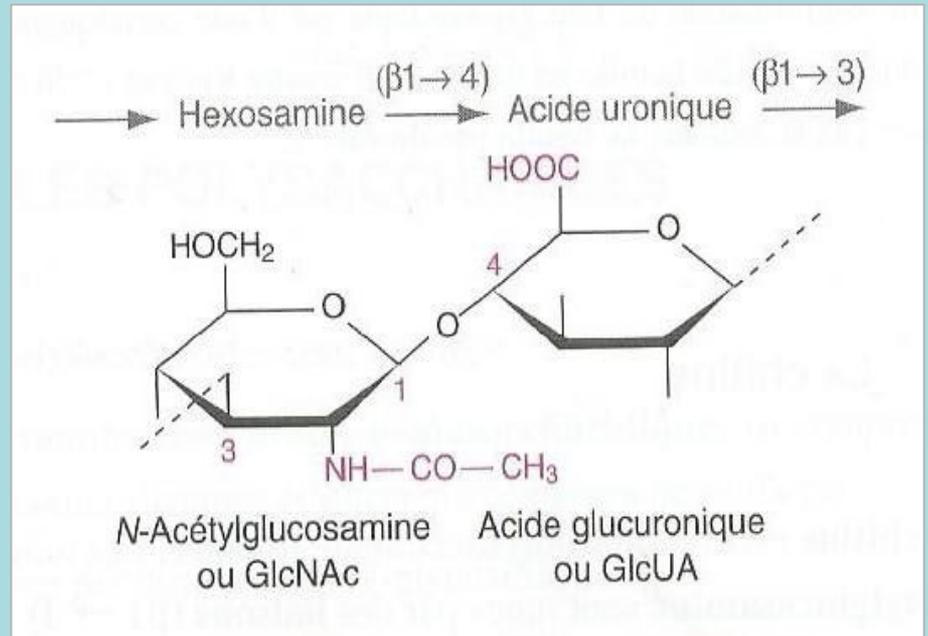


(b) General structure of a proteoglycan

Glycosaminoglycanes:

Les glycosaminoglycanes sont formées généralement de:

- 1 Hexoamine souvent acétylée, sulfatée ou non:
 - N-acétylglucosamine
 - N-acetylgalactosamine
- 1 Acide hexuronique:
 - acide glucuronique: ose acide
 - Acide uronique

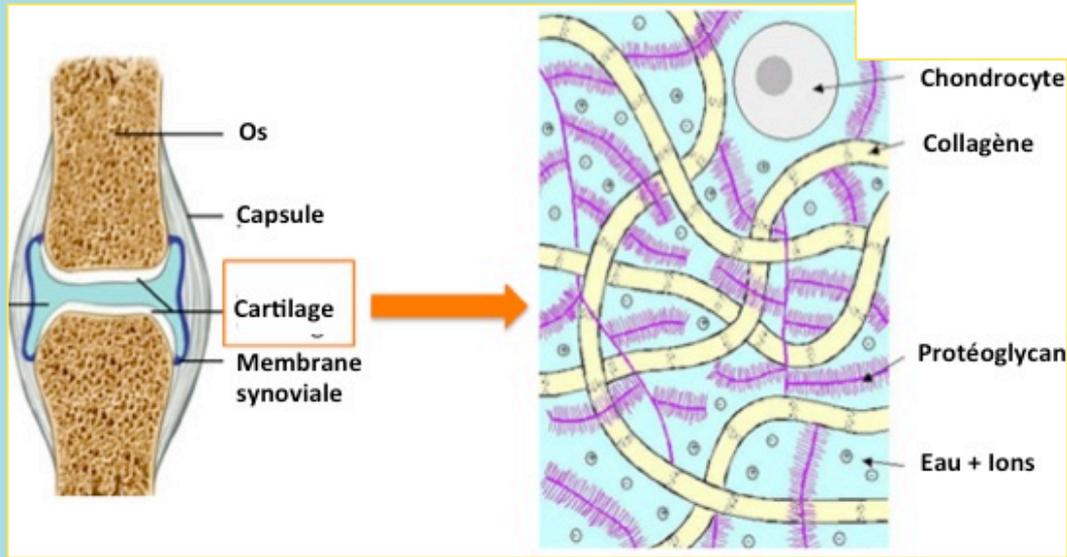
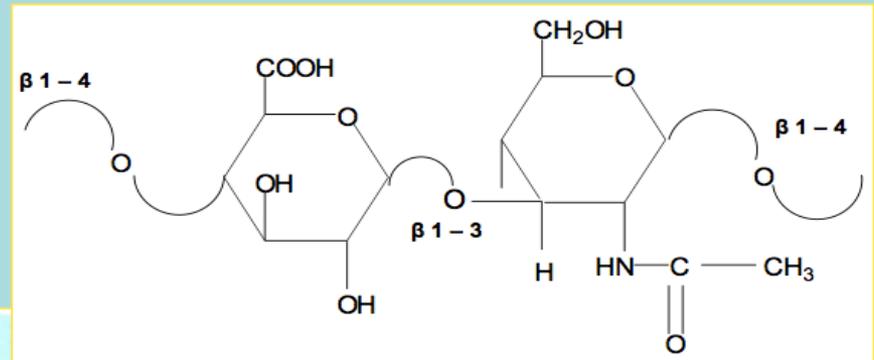


Glycosaminoglycanes:

Selon leur **rôle biologique**, on distingue:

1) Glycosaminoglycanes de structure:

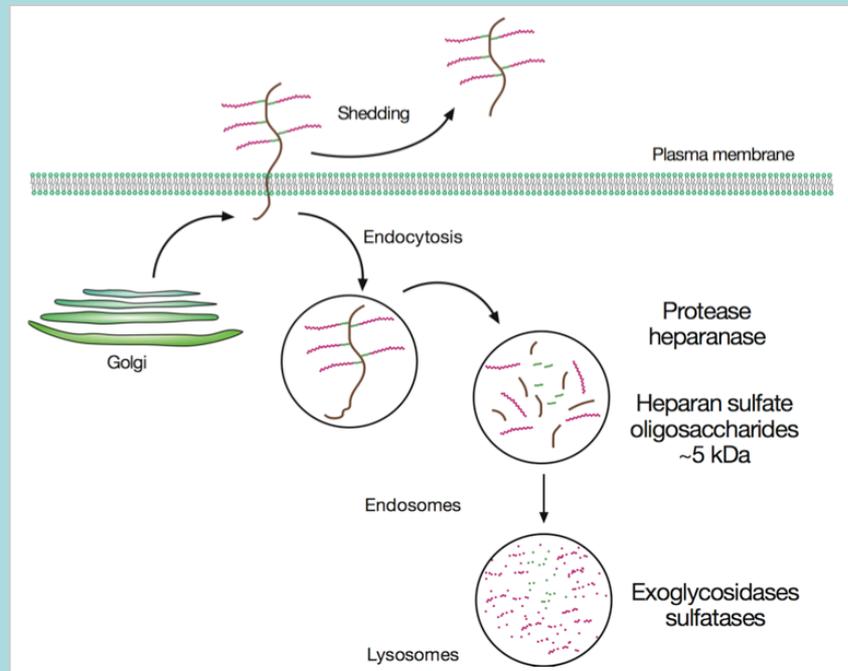
Exemple: Acide hyluronique retrouvé dans les tissus conjonctifs ayant un rôle de soutien et de protection.



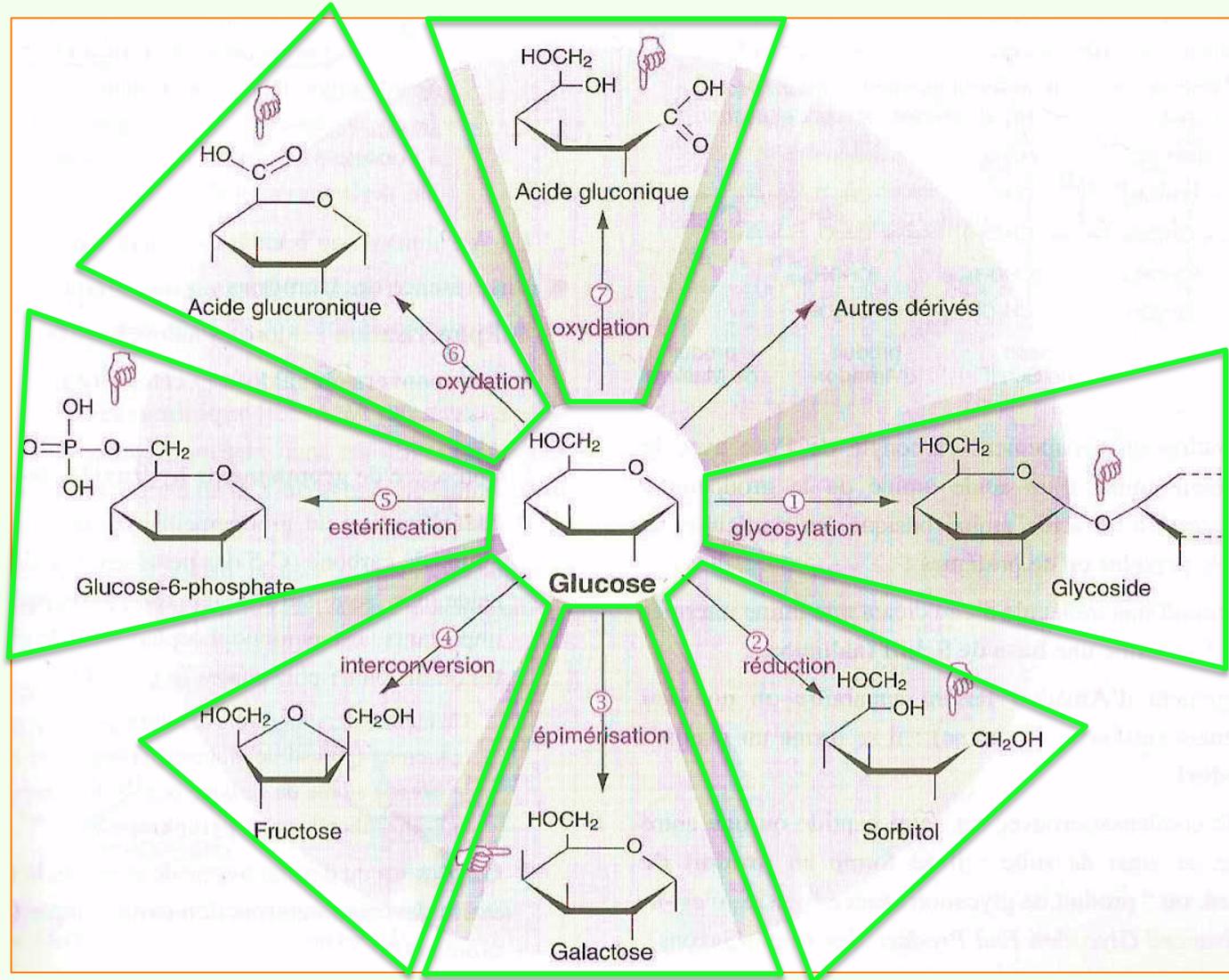
Glycosaminoglycanes:

2) Glycosaminoglycanes de sécrétion:

Exemple: Héparine qui possède des des propriétés anticoagulantes.



Principales réactions des monosaccharides:

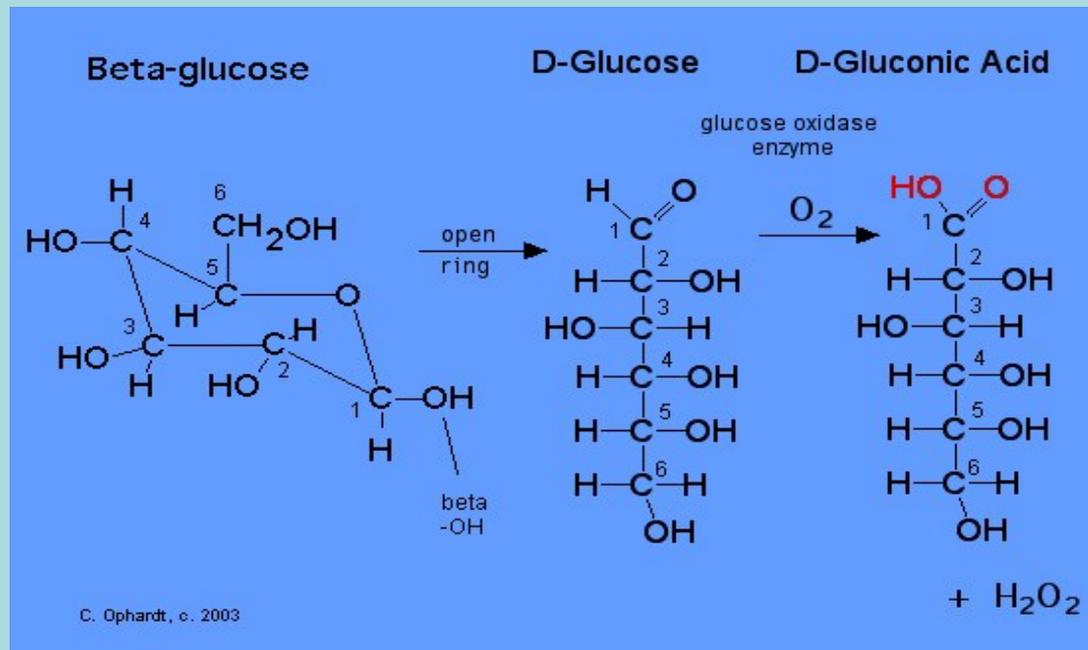


Oxydation par voie enzymatique:

Oxydation enzymatique de glucose:

Lors de l'oxydation du dernier atome de carbone, la fonction alcool primaire se transforme en une fonction carboxylique.

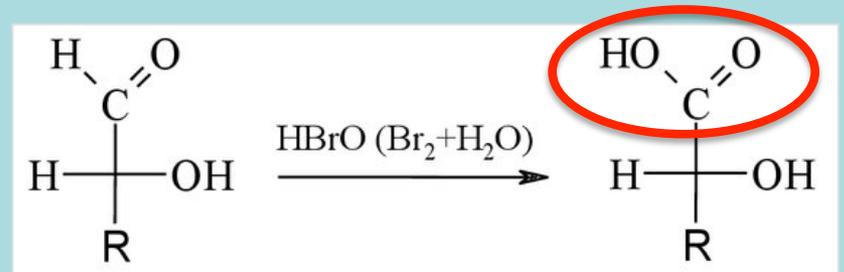
Exemple: Glucose → acide glucuronique



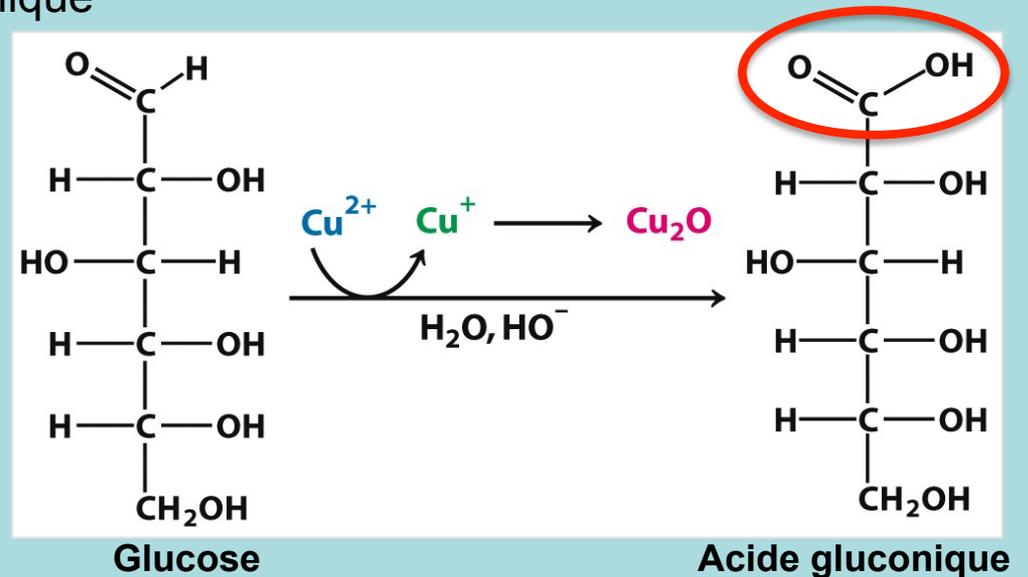
Oxydation par voie chimique:

Oxydation douce:

L'oxydation douce d'aldose par voie chimique entraîne la transformation du groupement aldéhyde en fonction carboxylique.



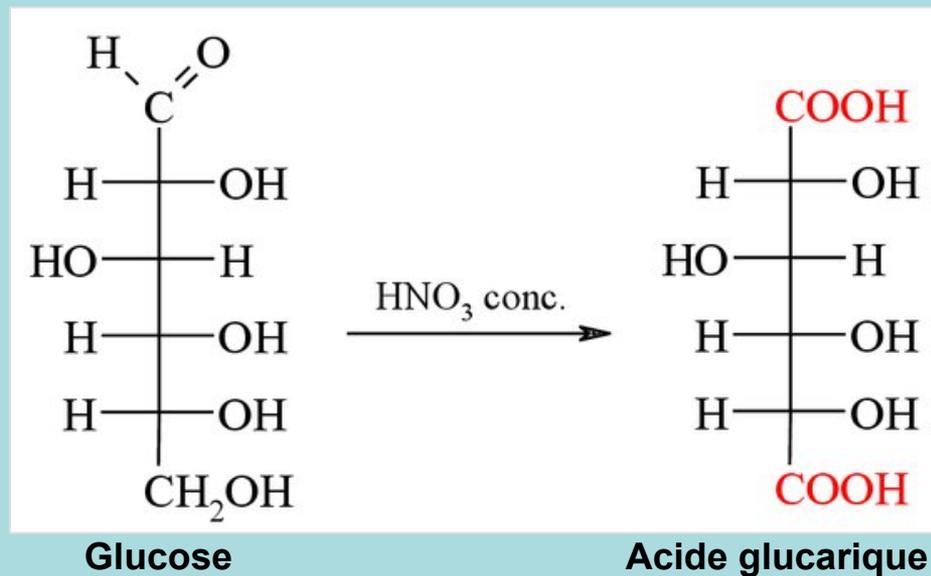
Exemple: Glucose \rightarrow acide gluconique



Oxydation par voie chimique:

Oxydation forte:

- L'oxydation d'aldose par un oxydant fort (exemple: l'acide nitrique (HNO₃)) oxyde la fonction aldéhyde et l'alcool primaire.



Ende