

Biochimie
L2
Sciences alimentaires

2021-2022

Dr. NAAS H.

Introduction

- **La biochimie** est une science qui s'intéresse à l'étude des réactions chimiques qui se déroulent dans l'organisme.
- Elle se divise en plusieurs chapitres:
 - **La biochimie Structurale;**
 - La biochimie métabolique;
 - La biochimie clinique.
- ✓ La biochimie structurale s'intéresse à l'étude des molécules qu'on retrouve dans le corps humain et qui sont divisées en trois grandes classes :
 - Les glucides**
 - Les lipides**
 - Les protéines**

- ✓ La biochimie métabolique s'intéresse à l'étude du métabolisme
(**métabolisme = anabolisme+ catabolisme**).
- ✓ La biochimie clinique consiste à doser, analyser et interpréter les résultats des molécules qu'on retrouve dans les liquides corporels.
- La biochimie s'appuie sur les disciplines physicochimiques (physique, thermodynamique, chimie physique, minérale et organique).

- Une **base essentielle** à la compréhension des mécanismes de la vie au niveau moléculaire.

But :

- Comprendre comment toutes ses molécules inanimées qui constituent un organisme interagissent les unes avec les autres pour maintenir et perpétuer la vie.

Les glucides

Introduction

- Les glucides sont les molécules les plus abondantes à la surface du globe. la plus grande partie de la matière organique sur la Terre est glucidique.
- La majeure partie des glucides de la planète est produite par la photosynthèse.
- 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.

Introduction

- 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.
- En alimentation : pain, sucre, céréales, lait
- 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.

1. Définition

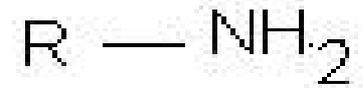
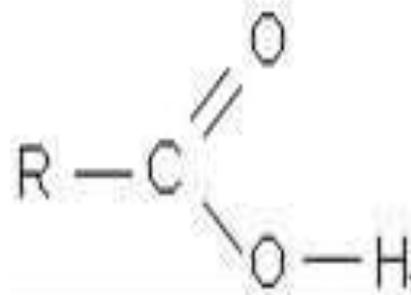
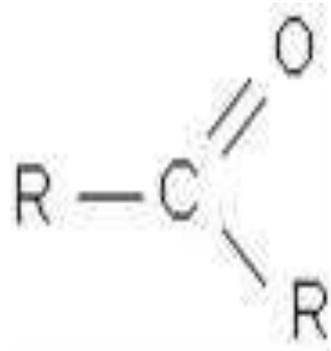
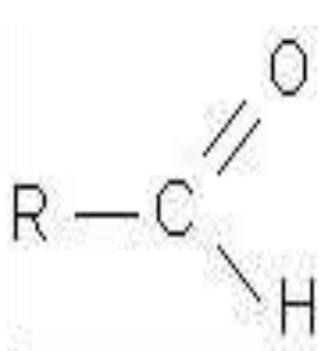
Ce sont des molécules organiques dont les carbones sont porteurs :

— de fonctions alcools (alcool primaire, alcool secondaire) :

polyalcools (polyols)

— d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)

— parfois d'une fonction acide ou aminée.



Les glucides

- 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.
- On les appelle aussi **sucre** ou **hydrates de carbone** ou **polysaccharides**.
- Hydrate de carbone a saveur sucré et de formule brute $(CH_2O)_n$.
- Mais certains sucres sont **insipides (sans saveurs)** comme **l'amidon** et certains produits ont une **saveur sucrée** mais ne sont pas des glucides: ce sont **des édulcorants**.

- Les glucides se divisent en deux classes:
 - **Les oses:** Monoses, monosaccharides ou sucres simples comme le glucose et le fructose, ils ne sont pas hydrolysables.
La formule brute est $(\text{CH}_2\text{O})_n$.
 - **Les osides (sucres complexes):** hydrolysables, libèrent 2 ou plusieurs oses. Ex: Amidon

2. Importance en Biologie

Les glucides

a. 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)**.

b. Rôle structural

Les glucides interviennent comme :

- Eléments de soutien (**cellulose**), de protection et de reconnaissance dans la cellule.

- Éléments de réserve des végétaux et animaux (**glycogène, amidon**).
- Constituants de molécules fondamentales : **acides nucléiques, coenzymes, vitamines, ...**

c. Rôle économique

- Cellulose : milliards de tonnes / an
- Amidon, saccharose : millions de tonnes / an.

3. Classification des glucides

On distingue les oses et les osides

3.1 Les critères de classification des oses

On classe les oses selon deux critères:

- Le nombre d'atomes de carbones de leur squelette, 3: triose; 4 :tetrose, 5: pentose, 6: hexose, 7: heptose.
- La nature du carbonyle: fonction Aldéhyde → Aldose ; fonction Cétone → Cétose
- La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose :
aldotetrose (aldose à 4 carbones), cétopentose (cétose à 5 carbones).

3.2 Les osides

Les glucides

- Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses sont identiques ou différents.
- 2 grands groupes : Holosides et Hétérosides.

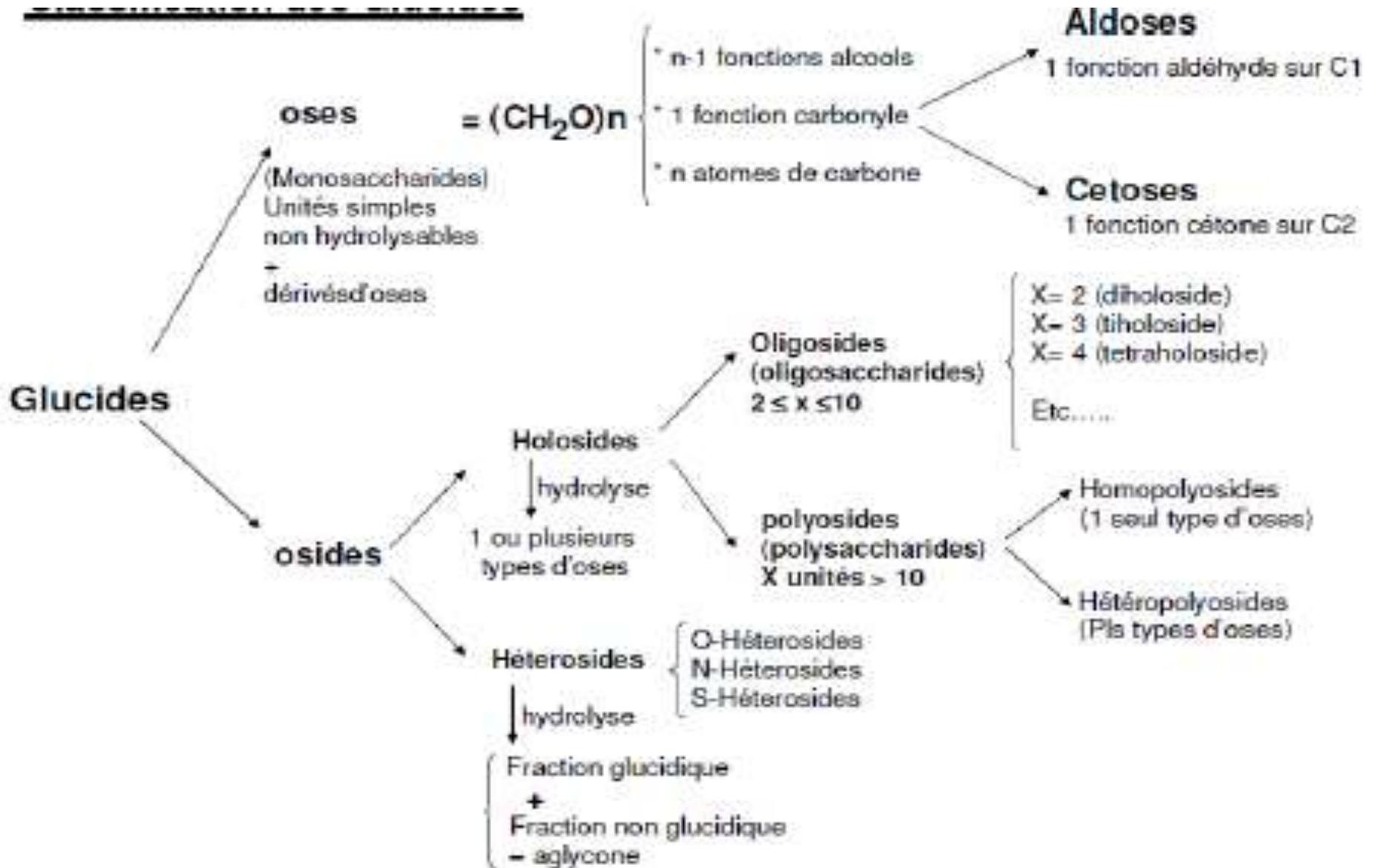
A. Holosides

- Liaison de **n** molécules d'oses par des liaisons **glycosidiques**.
- Selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra ... holosides.
 - **Oligosides** : jusqu'à quelques dizaines d'oses, les plus communs étant les disaccharides.
 - **Polyosides** : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon).

B. Hétérosides

- Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (**partie non sucrée**).
- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases.

Les glucides

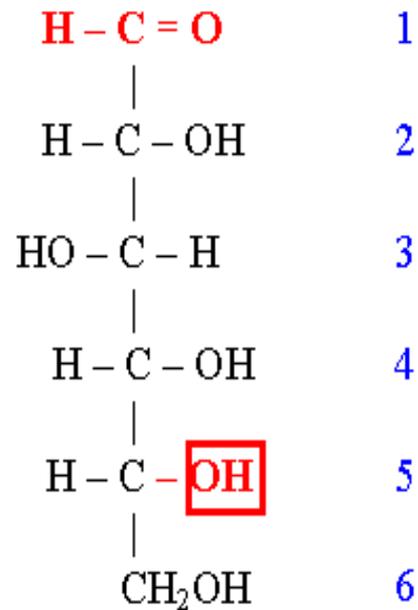


I. Les oses

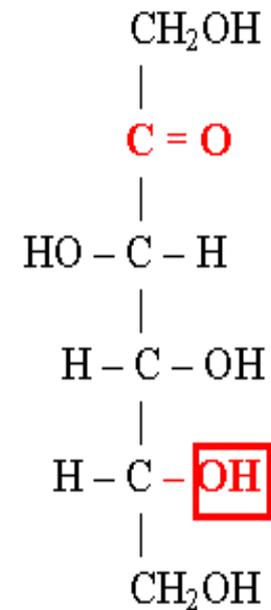
I.1. Structure linéaire des oses

I.1.1. Nomenclature

D Aldohexose



D Cétohexose



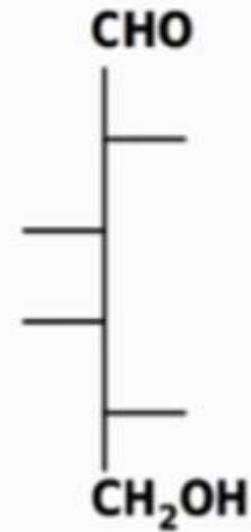
Structure linéaire



D(+)-mannose

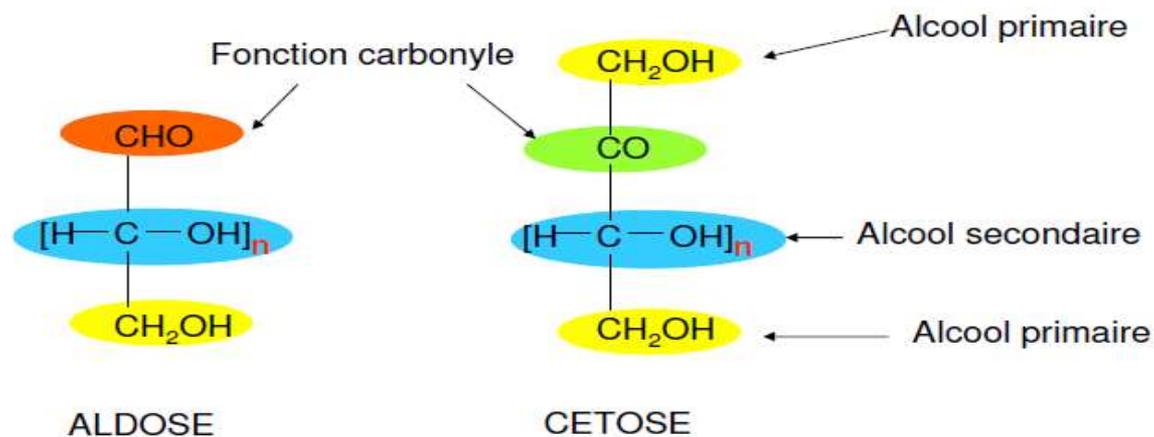


D(+)-glucose

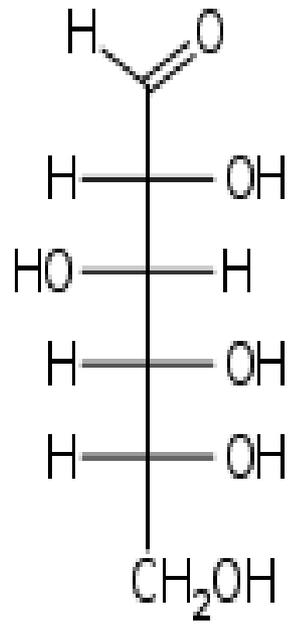


D(+)-galactose

- Les oses, monosaccharides ou encore sucre simples, possédant un squelette carboné linéaire, comportant 3 à 6 C (quelquefois 7, voire 8 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.

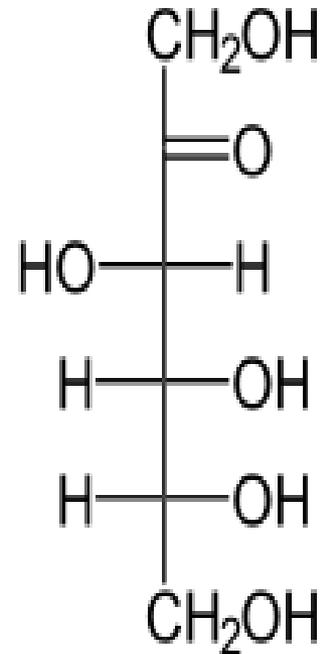


Exemple:



D-Glucose

(Porte une fraction aldéhyde: **famille Aldose**)



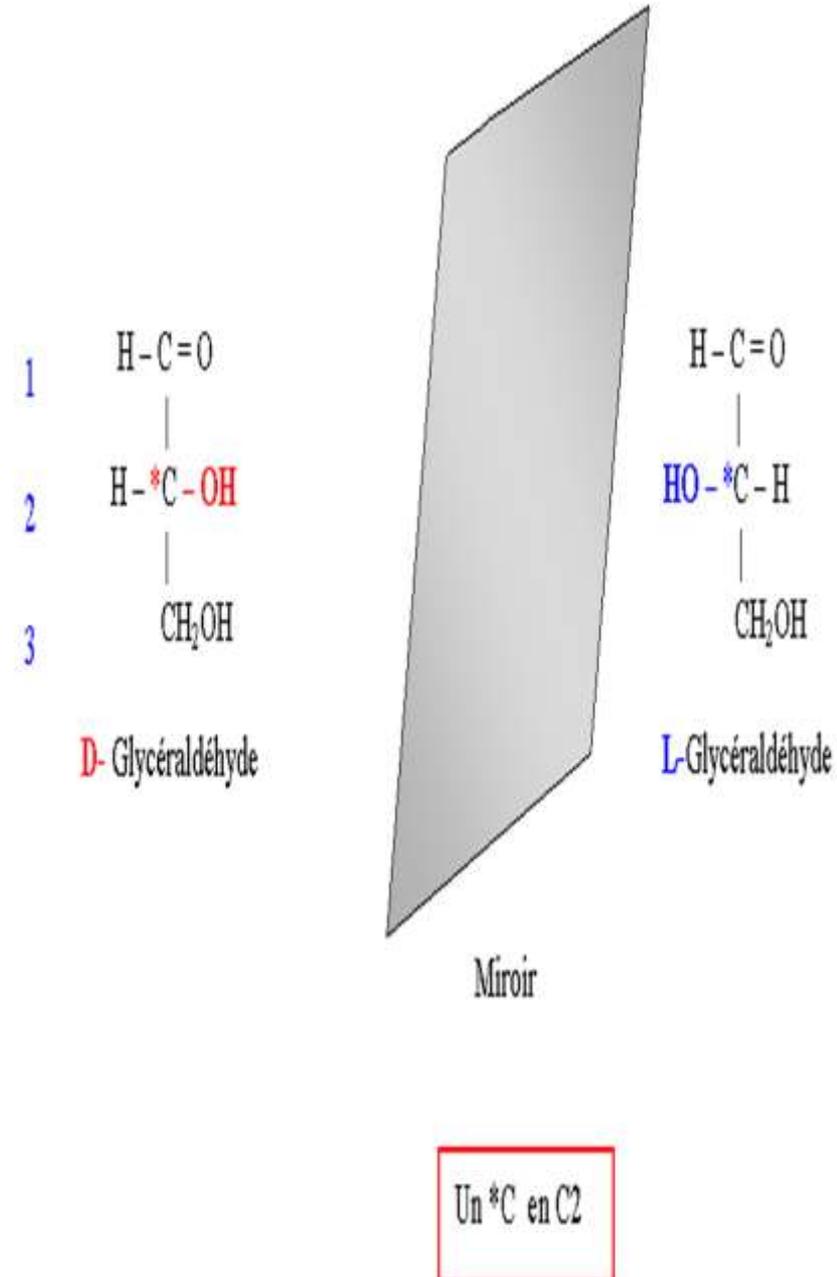
D-Fructose

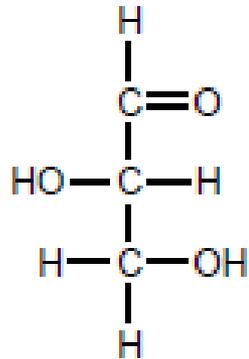
(Porte une fraction cétone: **famille cétose**)

I.1.2. Structure des aldoses

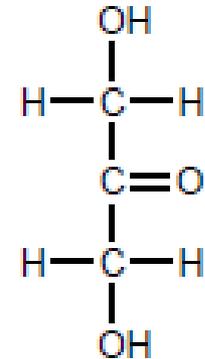
- Structure du Glycéraldéhyde

- L'aldose le plus simple est le glycéraldéhyde.
- Il comprend 2 radicaux alcools, l'un primaire et l'autre secondaire.
- Le carbone qui porte la fraction alcool secondaire est un carbone asymétrique (C*).
- Un C* est carbone rattaché à 4 constituants différents.
- Le dihydroxyacétone est le seul sucre qui ne possède pas de carbone asymétrique.

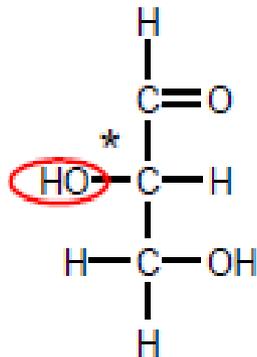




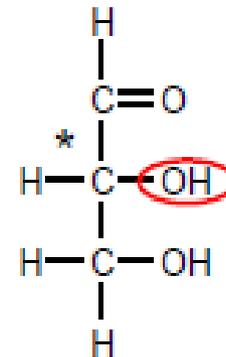
glycéraldéhyde



dihydroxyacétone



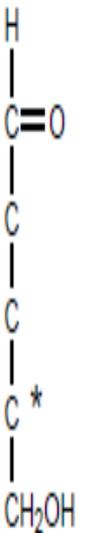
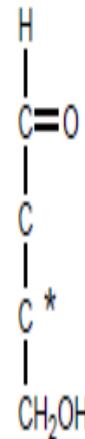
L-glycéraldéhyde



D-glycéraldéhyde

- ▶ L pour lévogyre
- ▶ D: si hydroxy à droite, car il dévie la lumière à droite.

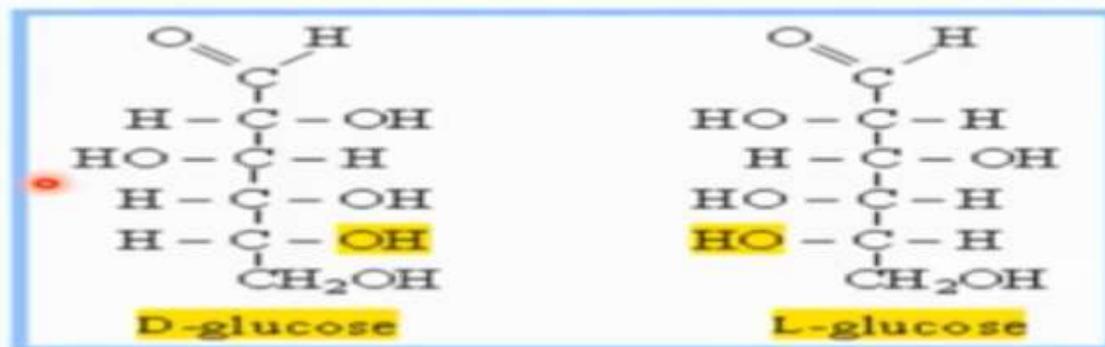
- Lorsque le nombre de carbone augmente, le nombre de carbone asymétrique augmente.
- Par convention, lors de plusieurs carbones asymétriques, on donne à la molécule le préfixe D ou L en tenant compte de la position du groupement hydroxyle du carbone le plus éloigné du carbone contenant la fonction carbonyle.
- Les oses de la série D sont ceux qui sont synthétisés à partir du D glycéraldéhyde. Les L sont eux synthétisés du L glycéraldéhyde.



Série D et Série L

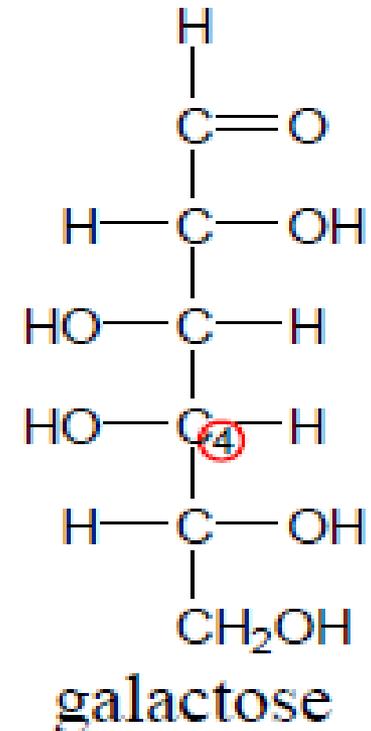
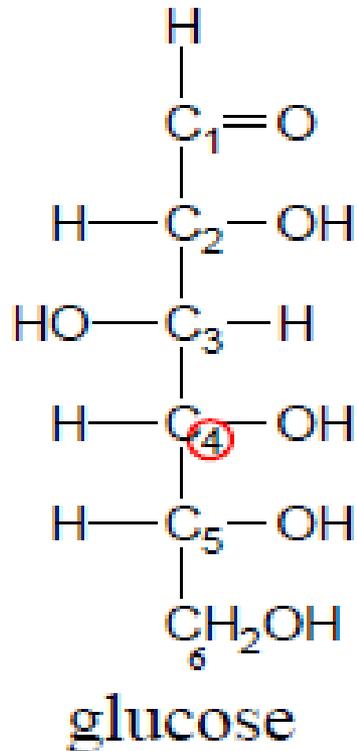
La propriété de pouvoir rotation est due au fait qu'il existe sur cette molécule au moins un carbone asymétrique, c'est-à-dire un carbone qui porte quatre constituants différents ; dans ce cas, il va exister sous deux formes : **image l'une de l'autre dans un miroir.**

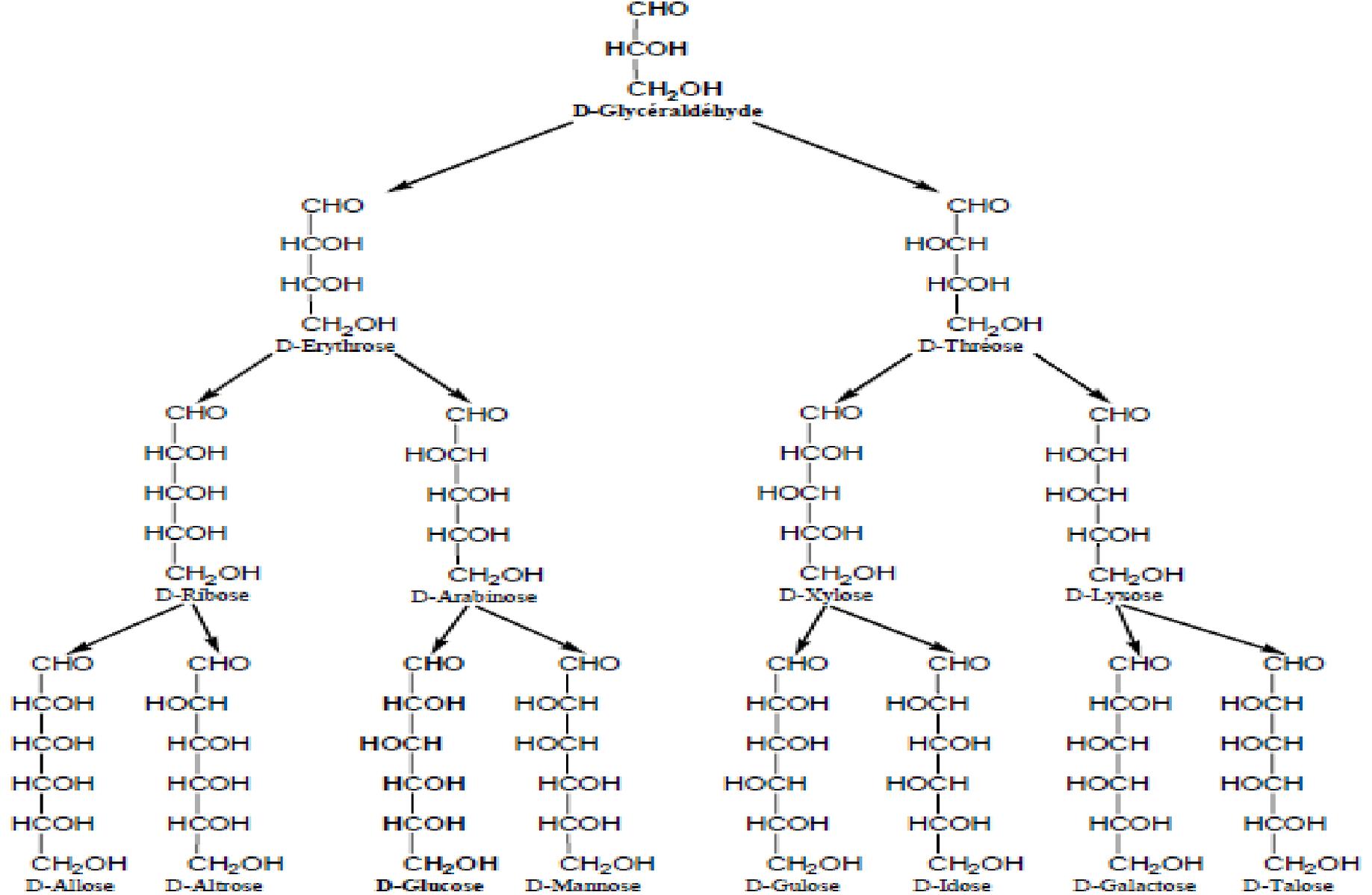
- L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C_{n-1}
 - Série D le groupement OH du carbone asymétrique C_{n-1} est à droite
 - Série L le groupement OH du carbone asymétrique C_{n-1} est à gauche
- Les glucides naturels sont de la série D



I.1.3. Les principaux aldoses

- Les plus importants sont les sucres en C6.
- Le C1 est toujours celui qui porte le groupement carbonyle.

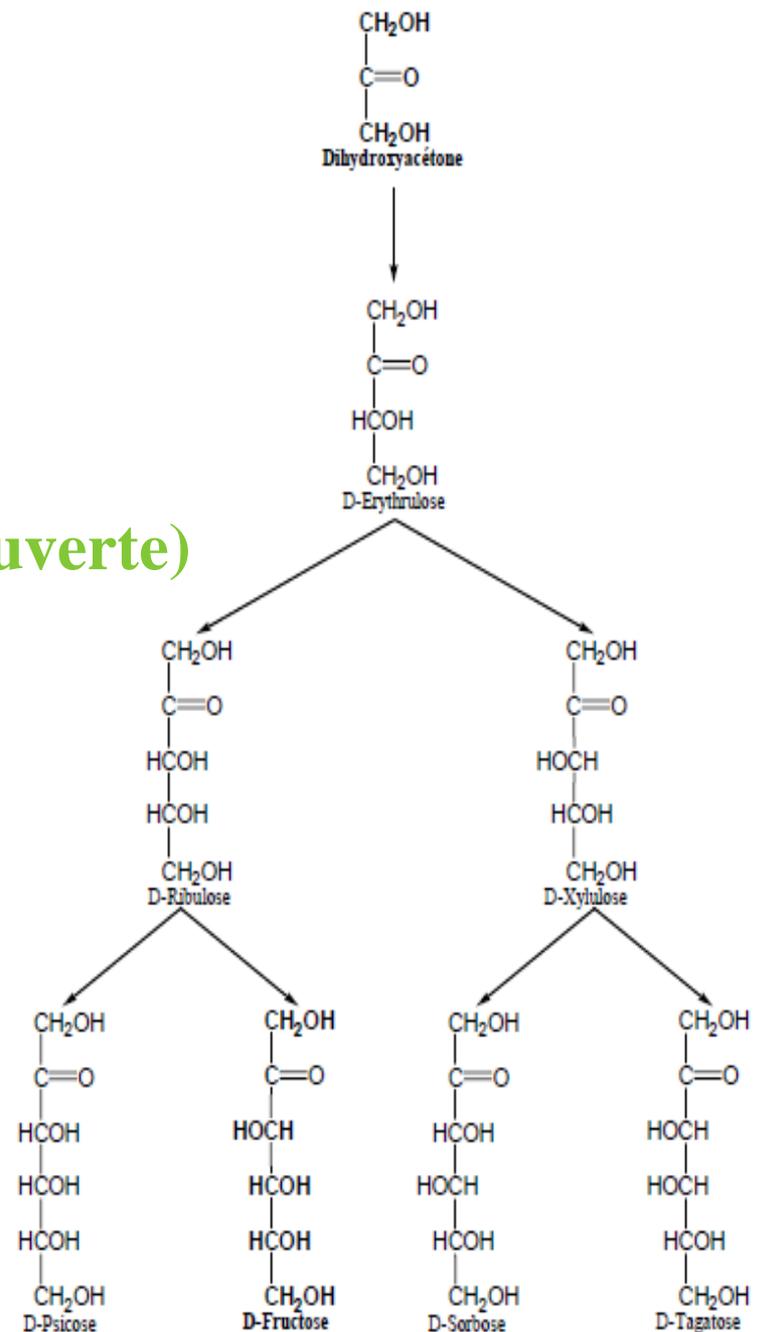




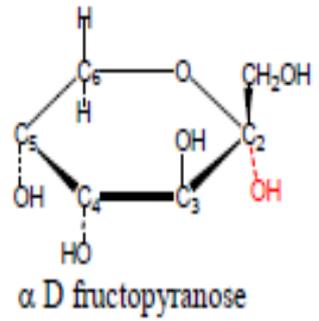
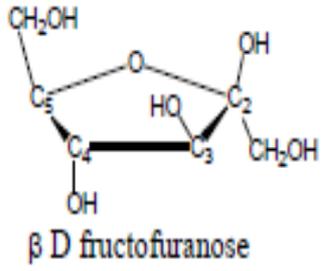
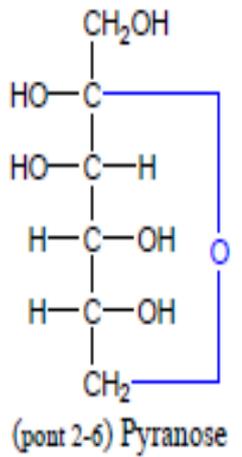
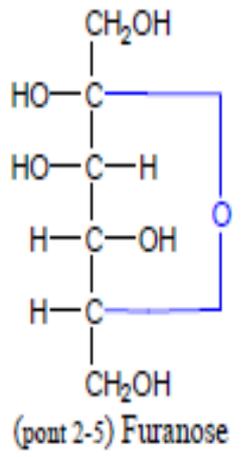
La famille des D-aldoses comportant de trois à six atomes de carbone, en structure linéaire.

I.1.4. Les principaux cétooses

Les D-cétooses (forme chaîne ouverte)



- La fonction cétone peut s'hydrater puis fixer deux molécules d'alcool. Cependant les cétooses ne sont capables de fixer qu'un alcool à cause du pont.



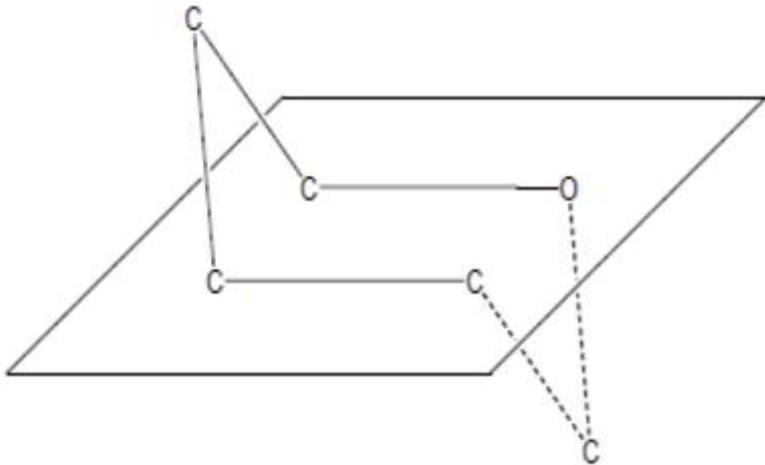
- A l'état naturel le fructose se trouve sous forme pyranique et à l'état combiné il se trouve toujours sous la forme furanique.

La série L

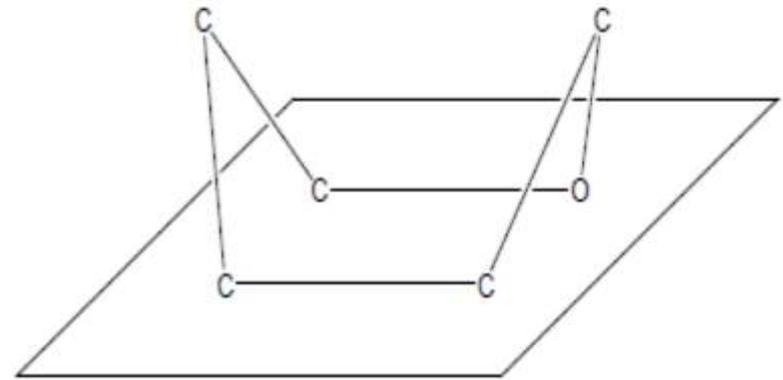
Une remarque importante: lorsqu'on passe à la série L, il faut inverser tous les groupements hydroxyles.

I.2. La conformation spatiale des oses

Les oses peuvent exister sous deux formes : la forme chaise ou la forme bateau. C'est la forme chaise qui est la plus représentée d'un point de vue de la stabilité maximale et au niveau thermodynamique. Cette conformation va faire qu'il y a un plan équatorial.

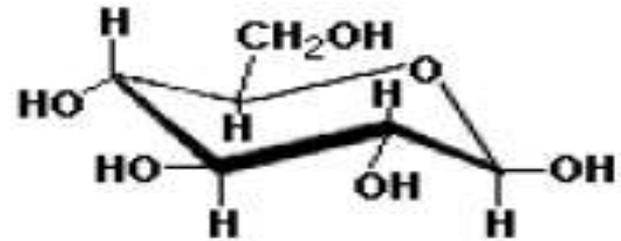


chaise



bateau

- La forme chaise est la plus stable et c'est sous cette forme qu'on trouve les oses naturels.



β -D-Glucose
(chair form)

1.3. Configuration absolue et isomérisie

Il existe deux formes stéréoisomères du glycéraldéhyde appelée énantiomérisie.

Les deux molécules ont des activités optiques contraires, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées.

1.4. Pouvoir rotatoire ou activité optique:

Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire : Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière.

- Lorsque la rotation est vers la droite le composé est dit **dextrogyre** et son pouvoir rotatoire est **positif**.
- Lorsque la rotation est vers la gauche le composé est dit **lévogyre** et son pouvoir rotatoire est **négalif**.

NB :

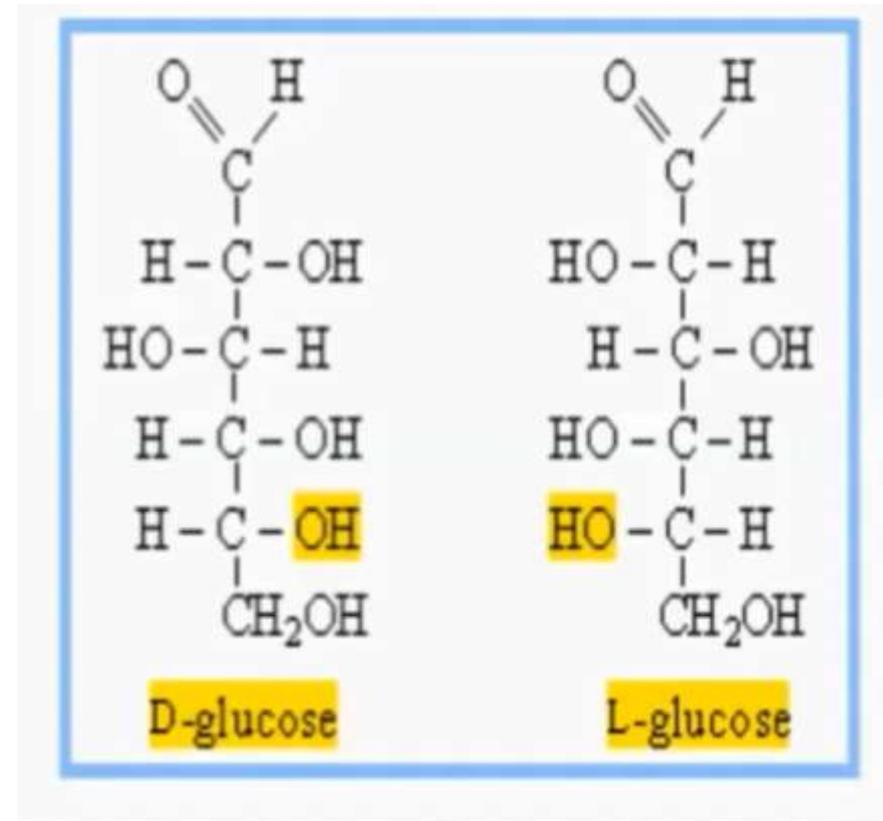
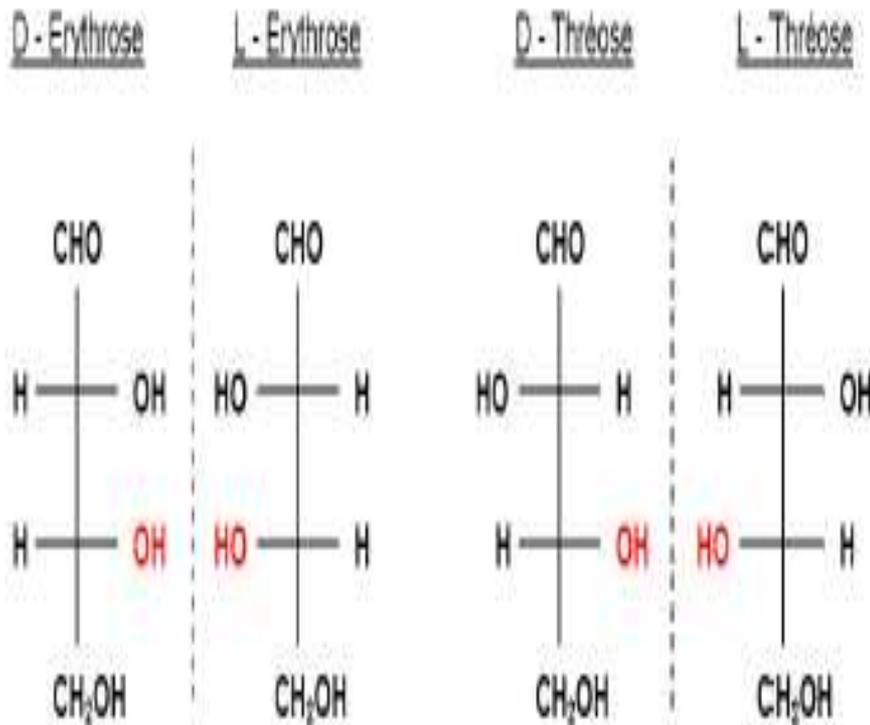
- La série D ou L de Fischer ne préjuge en rien du caractère dextrogyre (+) ou lévogyre (-) de la molécule.
- Ainsi, le D(+) glucose est bien dextrogyre ($= +52^\circ$), mais le D(-) fructose, lui, est fortement lévogyre ($= -92,4^\circ$).

1.5. Formes d'isomérisation (stéréo-isomères):

sont des composés ayant la même formule brute et développée mais différents par l'arrangement spatial des groupements OH.

Les glucides

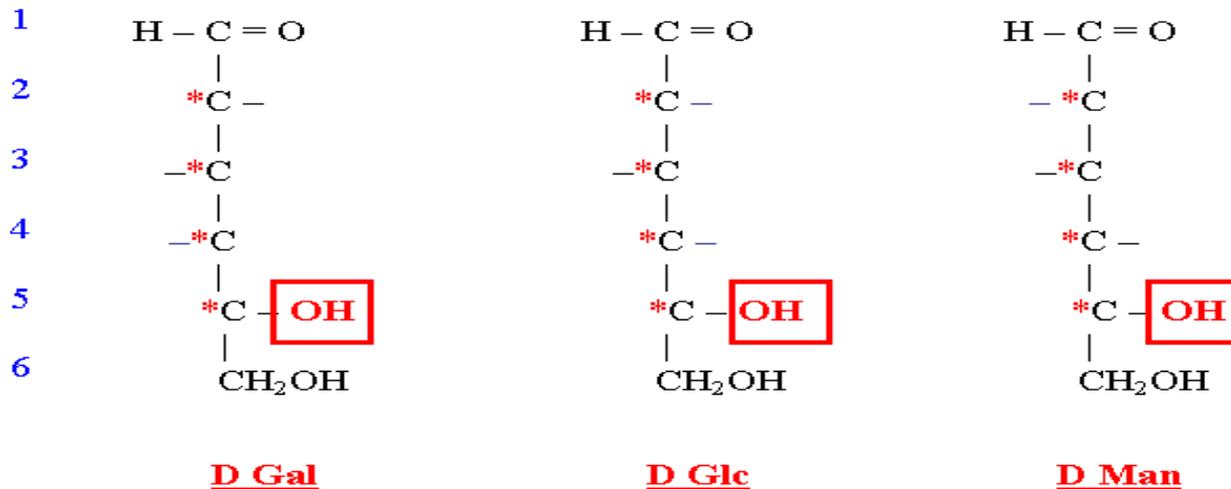
a. **Les énantiomères** : deux isomères qui diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir. Ils ne sont pas superposables et ils ont les mêmes propriétés physiques et un pouvoir rotatoire opposé.



b. Les épimères:

Sont des stéréo-isomères qui diffèrent par la position de leur groupe hydroxyle au niveau d'un seul carbone asymétrique.

- L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase).
- L'absence d'épimérase empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la galactosémie congénitale du nouveau-né.
- Le Mannose est épimère en 2 du Glucose (c'est un épimère chimique = épimère vrai).



C. Les diastéréo-isomères :

- Représentent le cas des isomères qui ont au moins 2 carbones

asymétriques différents.

- Deux molécules possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques sont des diastérisomères s'ils ne sont ni superposables, ni images l'un de l'autre.

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.

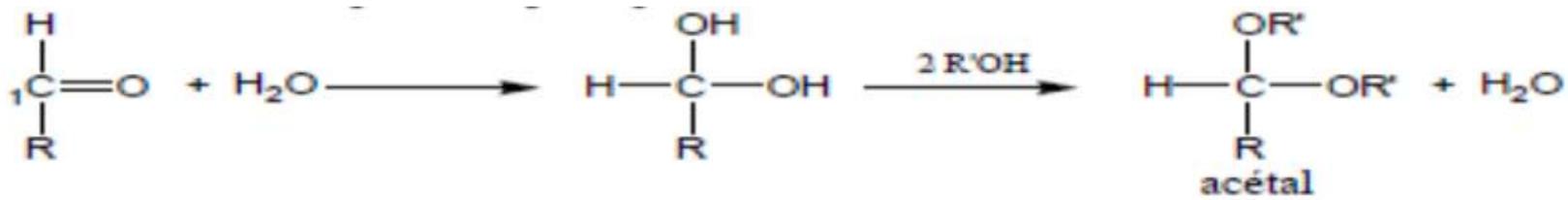
Ex : le D-Glucose et le D-fructose ont la même formule $C_6H_{12}O_6$ mais pas la même formule développée (car ils diffèrent par leur fonction).

I.6. Objections à la structure linéaire des oses

- En solution dans l'eau, les oses existent sous forme cyclique
- Il existe deux objections à la structure linéaire :

a. Formation d'Acétal

- Les aldéhydes sont susceptibles de se combiner avec deux molécules d'alcool en formant **des acétals**, cette réaction se produit après qu'un ose est fixé une molécule d'eau (Un aldose ou une cétone vrais fixe deux molécules d'alcool).



- De plus un même ose peut donner, avec le même alcool, deux semi-acétals (hémiacétals) différents par leur pouvoir rotatoire.

- On peut préparer le glucose par différentes manières:
- Par évaporation d'une solution aqueuse du glucose à basse température, on obtient une forme α -Glucose.
- Au contraire, si la solution du glucose est évaporée à 111°C On obtient la forme β -glucose.
- Si on dissout le glucose α (dans l'eau pour lequel le pouvoir rotatoire $[\alpha]=+112^{\circ}$) et le glucose β (pour lequel le pouvoir rotatoire $[\alpha]=+18,7^{\circ}$), On constate que le pouvoir rotatoire varie avec le temps.
- Il diminue dans le 1^{er} cas et augmente dans le 2eme cas pour aboutir à la même valeur finale $[\alpha]=+52,7^{\circ}$.

- La variation du pouvoir rotatoire est appelé le phénomène de Mutarotation.

Ces objections permettent de montrer qu'en solution les oses existent non pas sous forme linéaire mais sous forme cyclique.

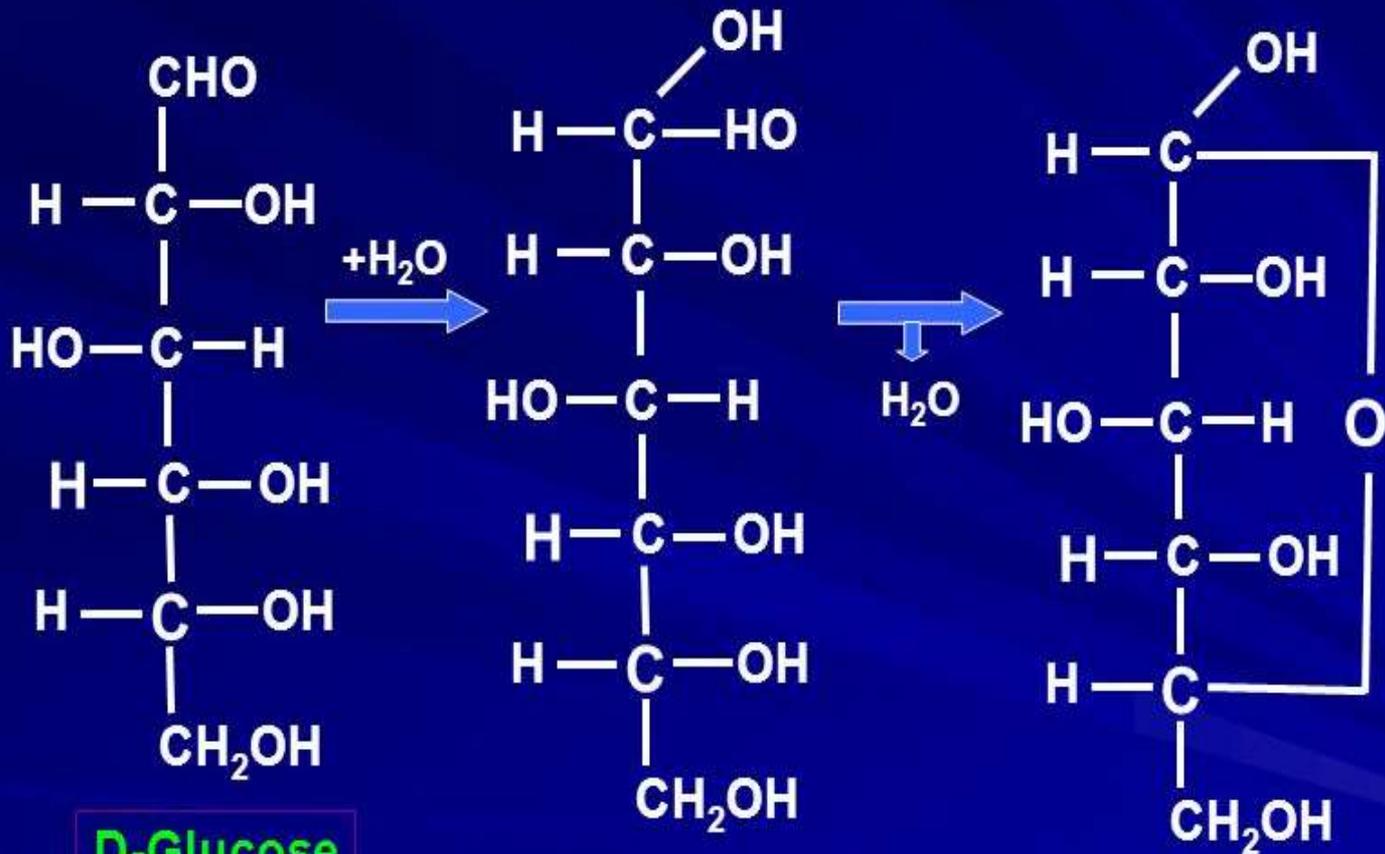
- L'ensemble de ces observations à amené Tollens à proposé en 1884 une structure cyclique des oses.

- Pont oxydique

- En 1884 Tollens à proposer une structure **cyclique** des oses.
- Tollens admet alors que **le radical aldéhydique est hydraté au préalable**, ce radical se combine avec la fonction alcool du C4 ou C5, avec perte d'une molécule d'eau, la liaison se faisant par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène: **pont oxydique**.

Pont oxydique et formule de TOLLENS

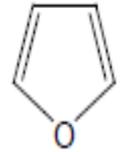
■ Exemple du glucose



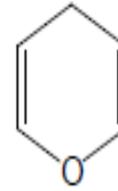
D-Glucose

Pont oxydique C1- C5
D-Glucopyranose

- Les noms de **furanose** ou **pyranose** vient du fait que le cycle ressemble soit à une molécule de pyrane soit à une molécule de furane.



Furane

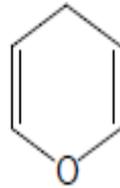


Pyrane

- L'existence d'un tel pont explique bien qu'il peut exister une **isomérisation α** ou **β** car le C1 est devenu asymétrique (C*).
- Les isomères α et β d'un même ose sont appelés **des anomères**.

- Pour les aldoses:

- Pont oxydique entre C1 et C5 et donne un cycle pyrane.



Pyrane

- Pont oxydique entre C1 et C4 et donne un cycle furane.

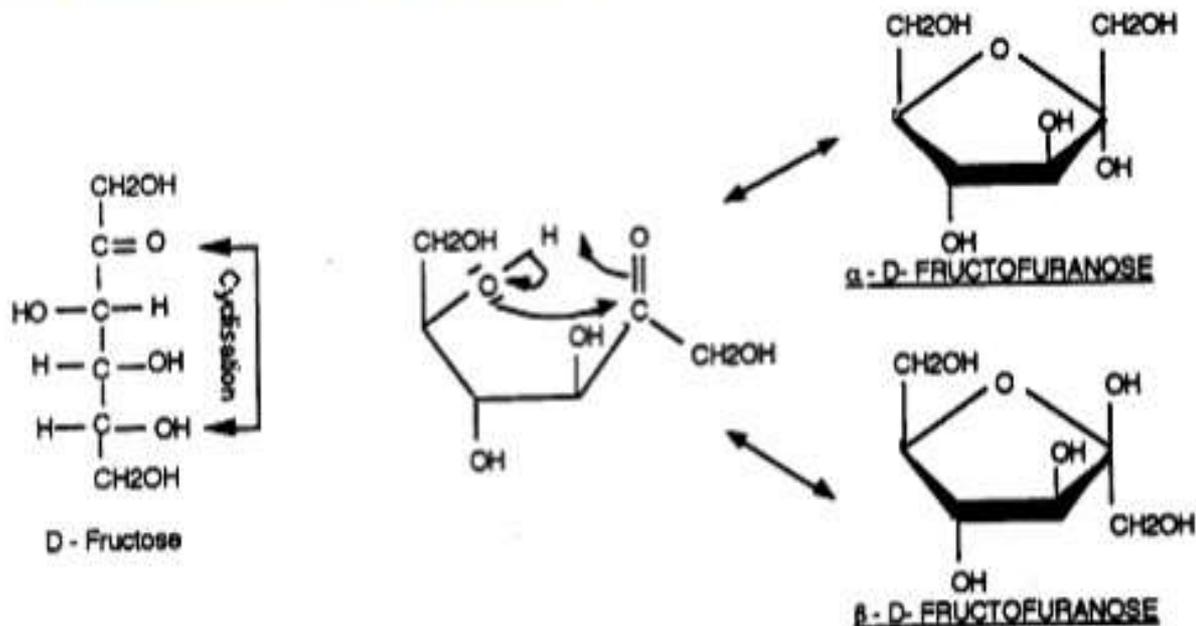


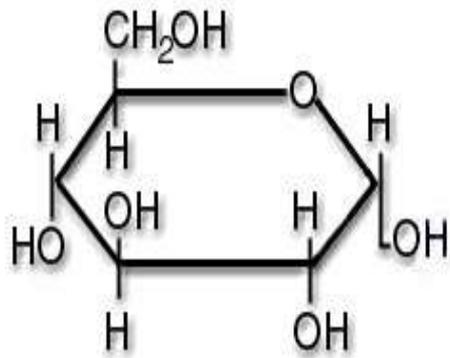
Furane

Par analogie, on aura chez les oses: **Pyranose** et **Furanose**.
 Chez les cétooses, c'est le C2 (porteur de la fonction cétone)
 qui intervient dans la cyclisation; et le pont oxydique s'établira
 entre:

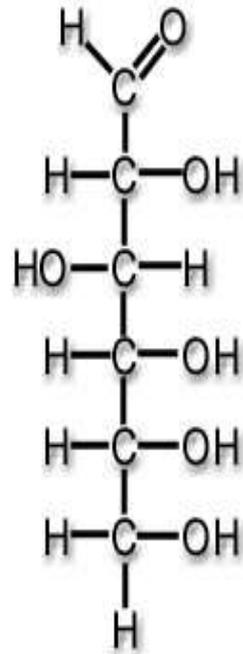
- * C2—C5 —————→ Furanose
- * C2—C6 —————→ Pyranose

Exemple: Cyclisation du fructose





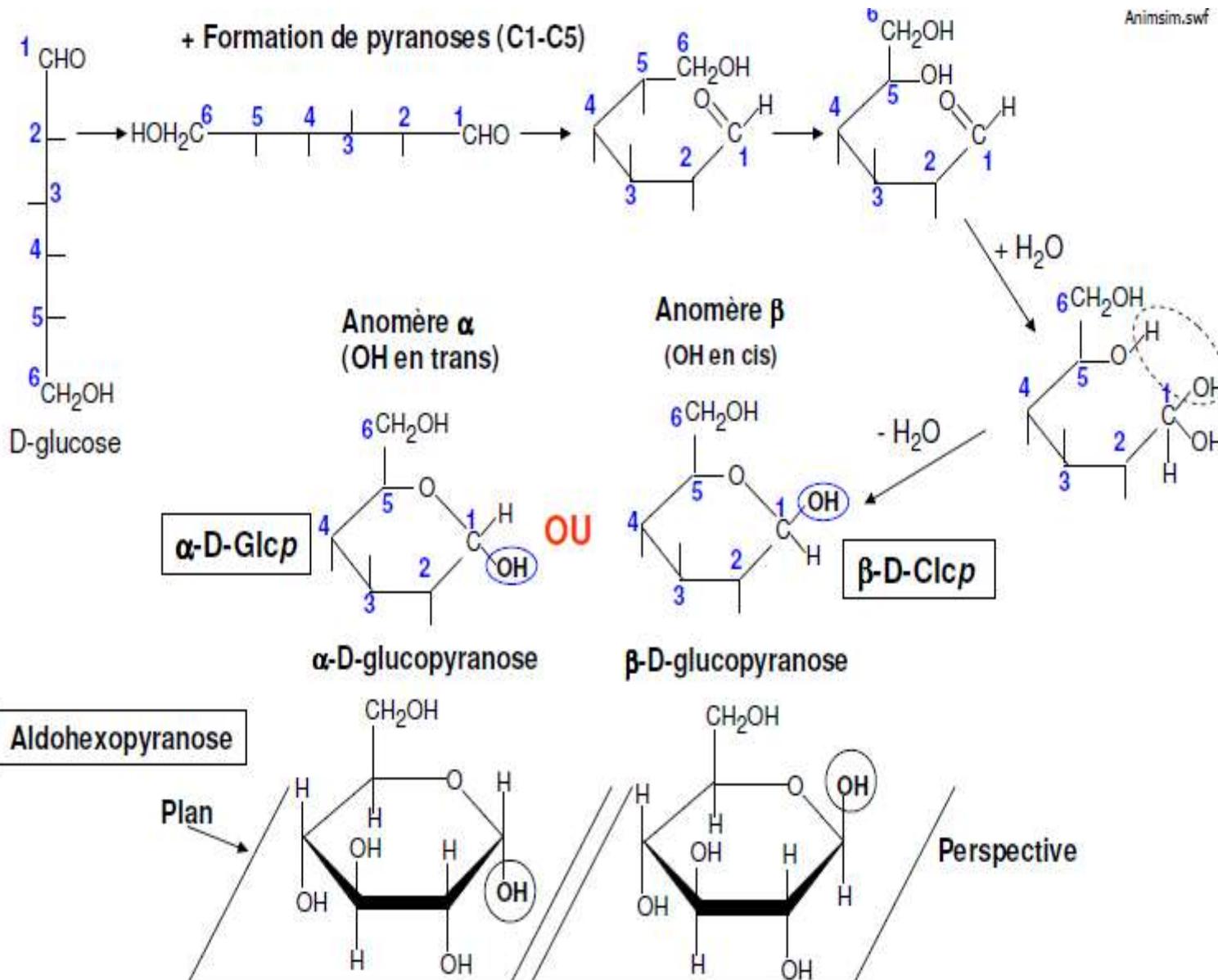
CYCLIQUE



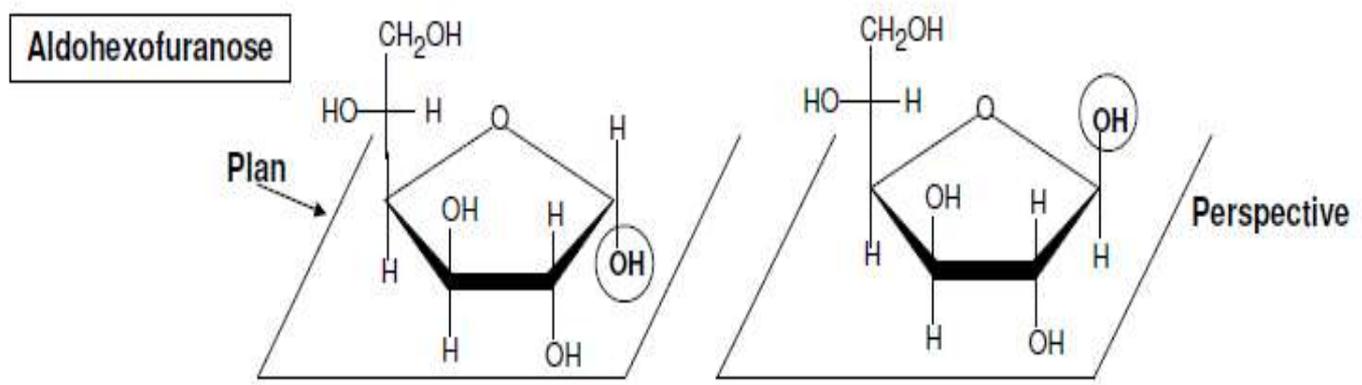
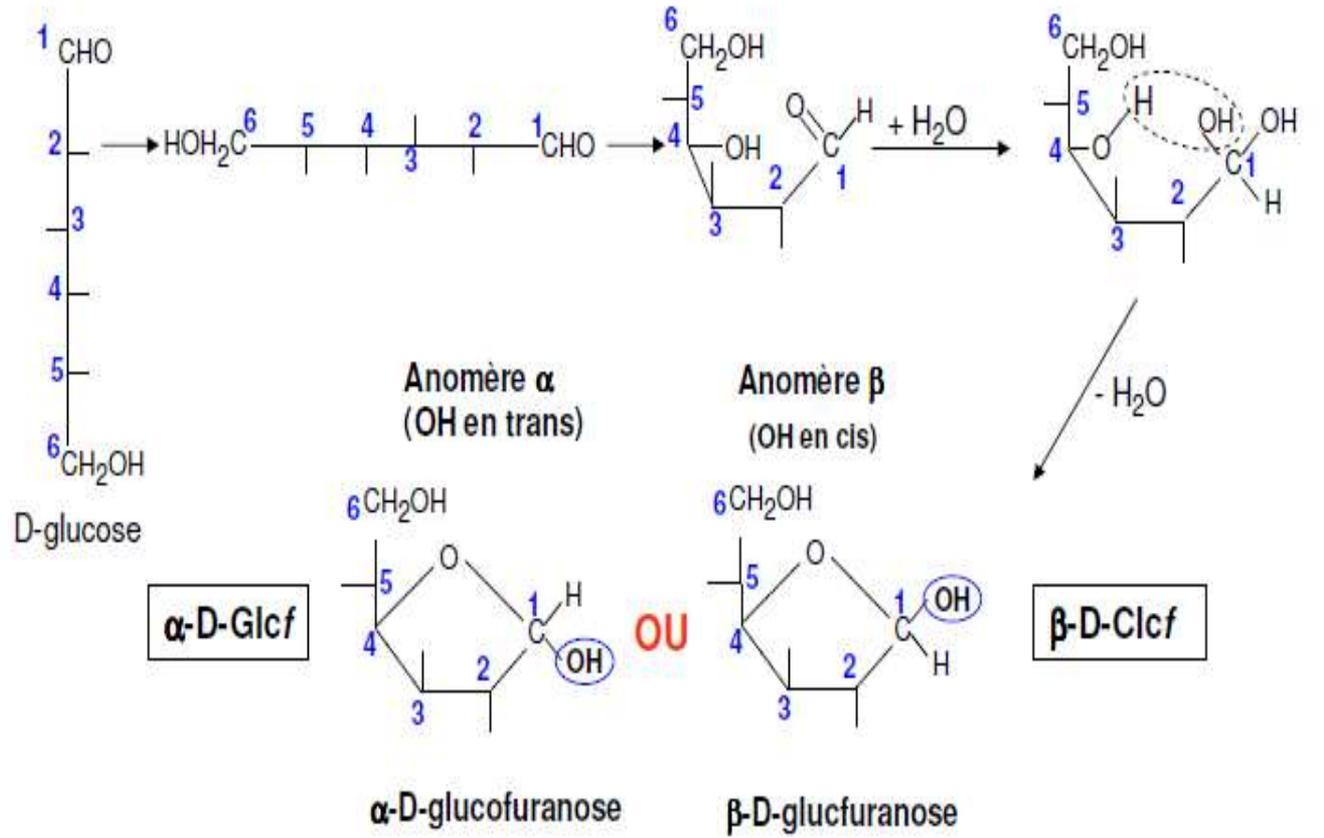
LINÉAIRE

Forme cyclique de Haworth

Animsim.swf



+ Formation de furanose (C1-C4)



- En principe les hexoses sont toujours sous **forme pyranique** et rarement sous **forme furanique**.
- En fait ceci est une approximation, car dans les pyranoses les carbones ne sont pas dans le même plan.

II. Les osides

II.1. Holosides

II.1.1. La liaison glycosidique

Une liaison O-osidique ou O-glycosidique est formée par condensation de l'hydroxyle de la *fonction hémiacétalique* porte par le carbone anomérique d'un ose (C1 pour les aldoses, C2 pour les cétooses), d'un groupement –OH d'une autre molécule.

II.1.2. Nomenclature

Un diholoside, donc une liaison osidique, 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.

Génériquement, le nom de l'oside sera :

$(\alpha \text{ ou } \beta) \text{ X...osyl/osido } (1 \rightarrow n) \text{ Y...oside avec } n : \text{ numéro du C anomérique.}$

- **...oside** : signifie que la fonction hémiacétalique du dernier ose est engagé dans la liaison osidique,
- **...ose** : signifie que la fonction hémiacétalique de l'ose est libre (ose engagé par une fonction alcool).

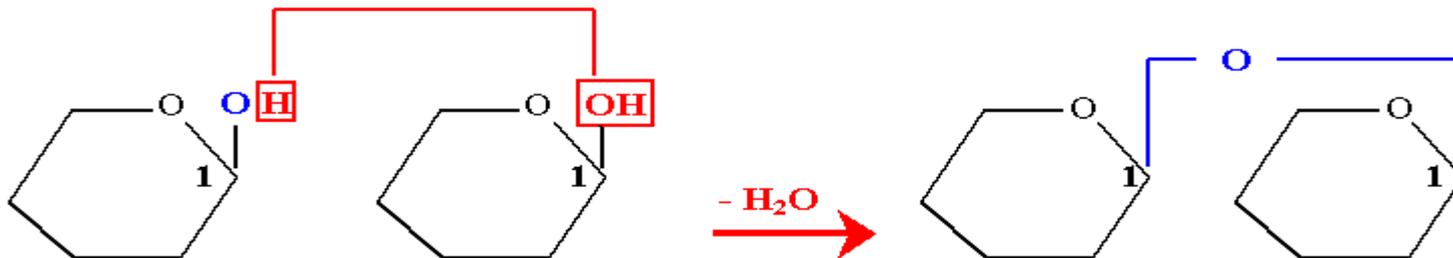
II.1.3. Mode de liaison

Deux oses sont unis entre eux par une liaison osidique (ou glycosidique) pour donner un diholoside.

Selon le mode de liaison des 2 oses le diholoside est non réducteur ou réducteur.

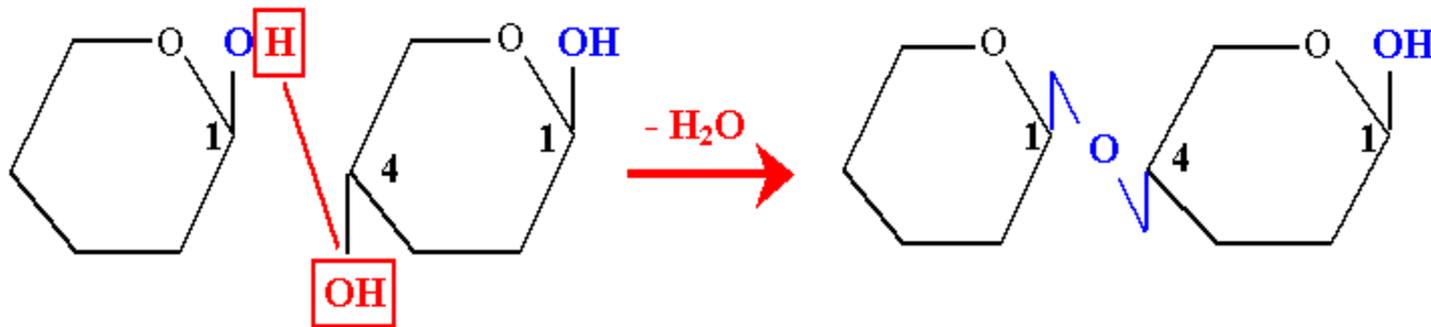
a. Diholoside non réducteur : liaison osido-oside

Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside

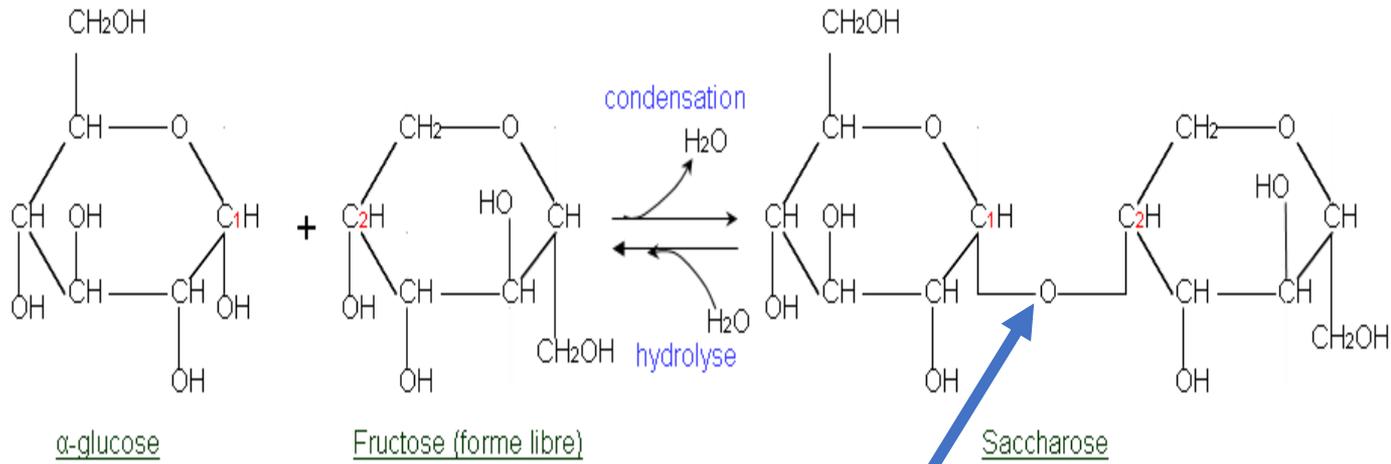


b. Diholoside réducteur : liaison osido-ose

Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-ose. Il reste donc dans le diholoside un -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.



L'association de 2 oses donne un diholoside, de 3 oses donne un triholoside, etc.



Liaison oside

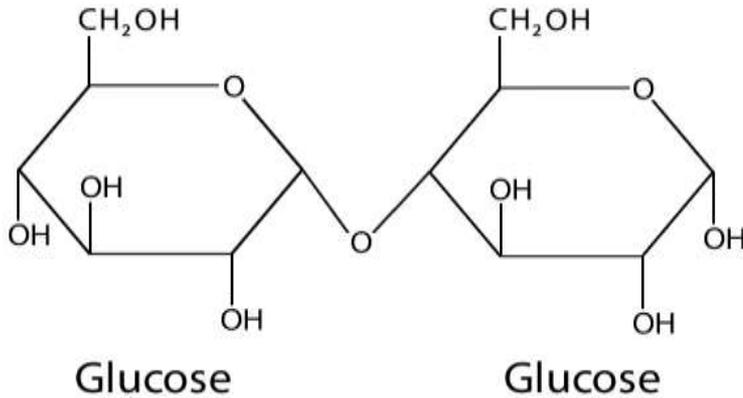
Les principaux diholosides

- Un diholoside est un sucre formé par deux oses (sucres simples non-hydrolysables).

a. Le Maltose

Le maltose, aussi connu sous le nom de sucre de malt (car il apparaît dans les grains d'orge en germination), est **un diose** composés de deux molécules de glucose.

Maltose



Nom scientifique:

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

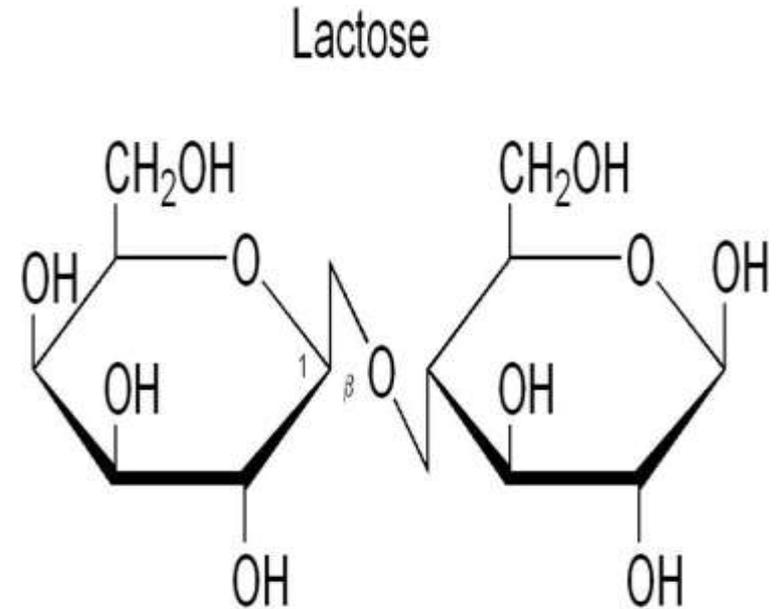
©Nutrientsreview.com

- La liaison se fait par la **C1** du premier glucose et le **C4** du 2eme Glucose.
- Le carbonyle est un sucre réducteur.
- Le carbonyle impliqué dans la liaison possède l'anomérie **α** .
- La liaison est hydrolysée par des enzymes appelées **α Glucosidase** afin de donner 2 molécules du glucose.

b. Le lactose

Le lactose est un diholoside.

Lactose=Galactose+ Glucose.

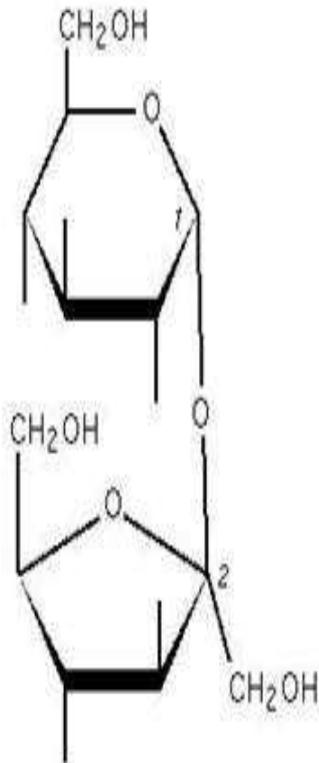


Nom scientifique:

β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4) D-glucopyranose

c. Le saccharose

Le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), ou saccarose, est un sucre à la saveur douce et agréable. Extrait de certaines plantes, principalement de la canne à sucre et de la betterave sucrière, il est très largement utilisé pour l'alimentation humaine.

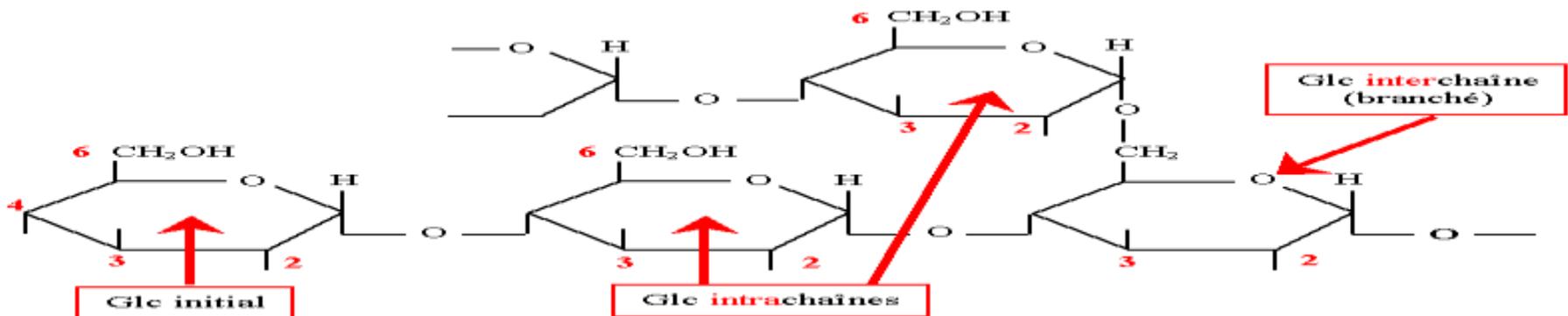


α -D-glucopyranosyl-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-fructofuranose

Les polyosides homogènes sont constitués d'un seul type d'ose. Ce sont soit des polyosides de réserve (amidon, glycogène) soit des polyosides de structure (cellulose).

A. L'Amidon

- C'est le polyoside 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 glucoses unis en $\alpha 1-4$ et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en $\alpha 1-6$.



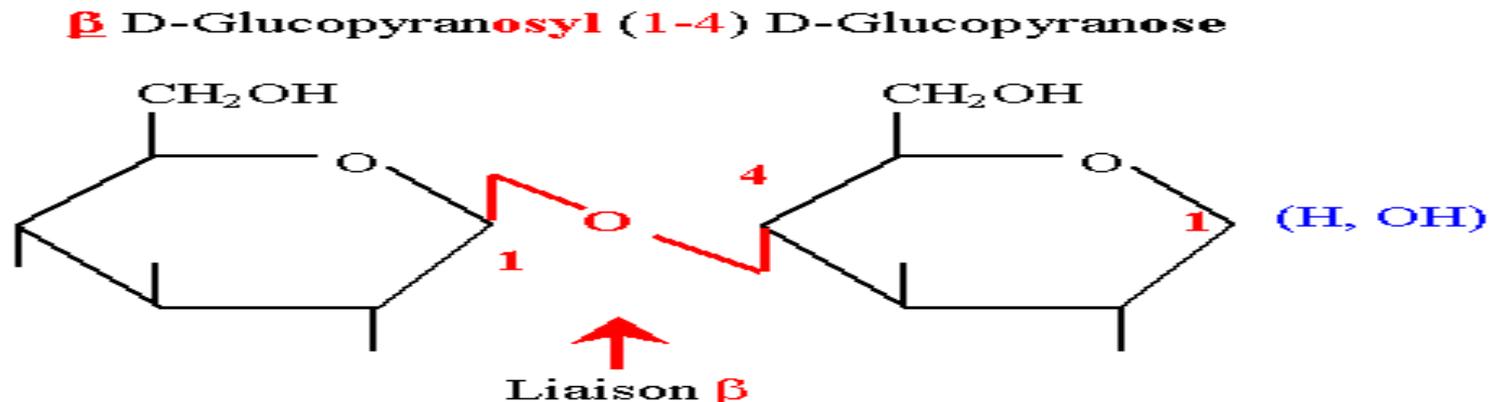
B. Le Glycogène

- C'est la forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles
- C'est un polysaccharide plus ramifié que l'amidon car ses branchements sont plus nombreux (liaisons α 1-6) et plus rapprochés.

C. La Cellulose

- C'est un polysaccharide linéaire qui représente 50 % du carbone végétal.
- Il est formé de l'union de 2 Glucoses unis en β 1-4 (cellobiose).

Il est hydrolysé 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.



2. Hétérosides

Les hétérosides résultent de la combinaison du groupement carbonyle libre d'un ose ou d'un oligoside, avec une fraction non glucidique appelée **aglycone**

Selon la nature de l'aglycone, on distingue:

- a. Les glycoprotéines
- b. Les protéoglycannes
- c. Les peptidoglycannes
- d. Les Glycolipides
- e. Les protéines glyquées