

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

2011-2012

Christophe Morin

Mail: ch.morin@u-pec.fr

Claire Lacombe

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

Introduction

représentent la plus grande partie de la matière organique sur Terre

Rôles biologiques

Rôle énergétique

- 40 à 50% des calories apportées par l'alimentation humaine.
- Servent de réserve énergétique dans le foie et les muscles sous forme de glycogène.

Rôle structural

- Éléments de soutien, 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,...

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

Introduction

Définition *représentent la plus grande partie de la matière organique sur Terre*

Molécules organiques dont les atomes de carbone portent

- des fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
- une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
- parfois une fonction acide ou amine

Les unités de base des glucides sont les sucres simples appelés oses ou monosaccharides.

Les oses ont été définis comme des aldéhydes ou des cétones polyhydroxylées.

Ce sont des composés hydrosolubles et réducteurs.

Triose (3C, glycéraldéhyde)

Tétrose (4C, érythrose)

Pentose (5C, ribose)

Hexose (6C, glucose)

Heptose (7C)

Octose (8C)

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

Introduction

2 classes :

les Oses

monosaccharides

les Osides

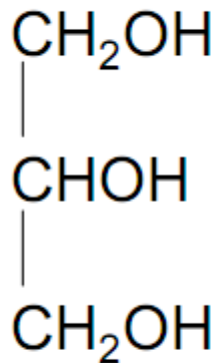
molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses identiques ou différents

Biochimie structurale

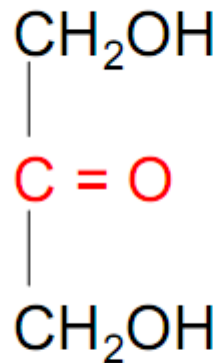
Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

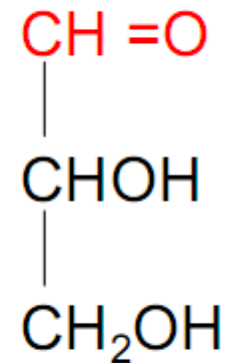


Glycérol



Dihydroxyacétone

↓
Cétooses



Glycéraldéhyde

↓
Aldoses

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

Le carbone asymétrique porte 4 radicaux différents

Les molécules possédant un carbone asymétrique sont dites **chirales** et n'ont pas de plan de symétrie.

Elles sont optiquement actives (elles possèdent un pouvoir rotatoire).

Carbone asymétrique :

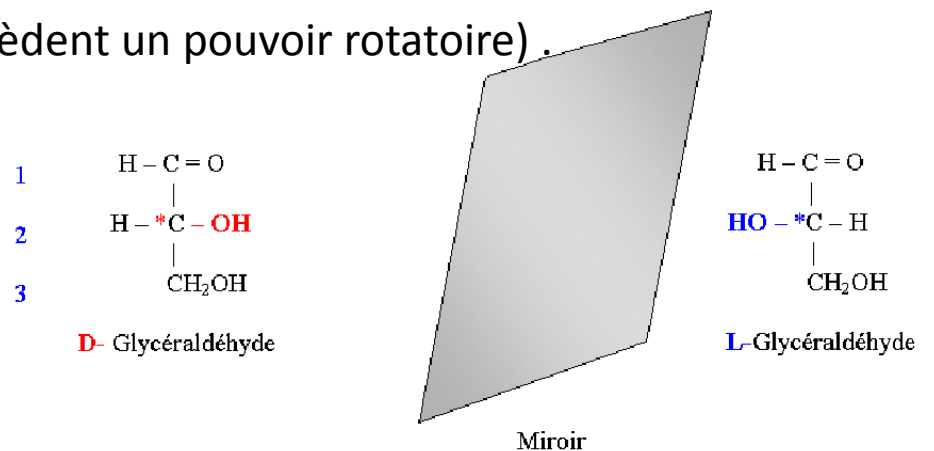
2 configurations possibles

Isomère dextrogyre (+)

Isomère lévogyre (-)

constituent 2 **isomères non identiques**, images l'un de l'autre par rapport à un miroir plan : ce sont **des énantiomères**.

Le mélange équimoléculaire des deux formes énantiomères est dit **Racémique** et est optiquement inactif.

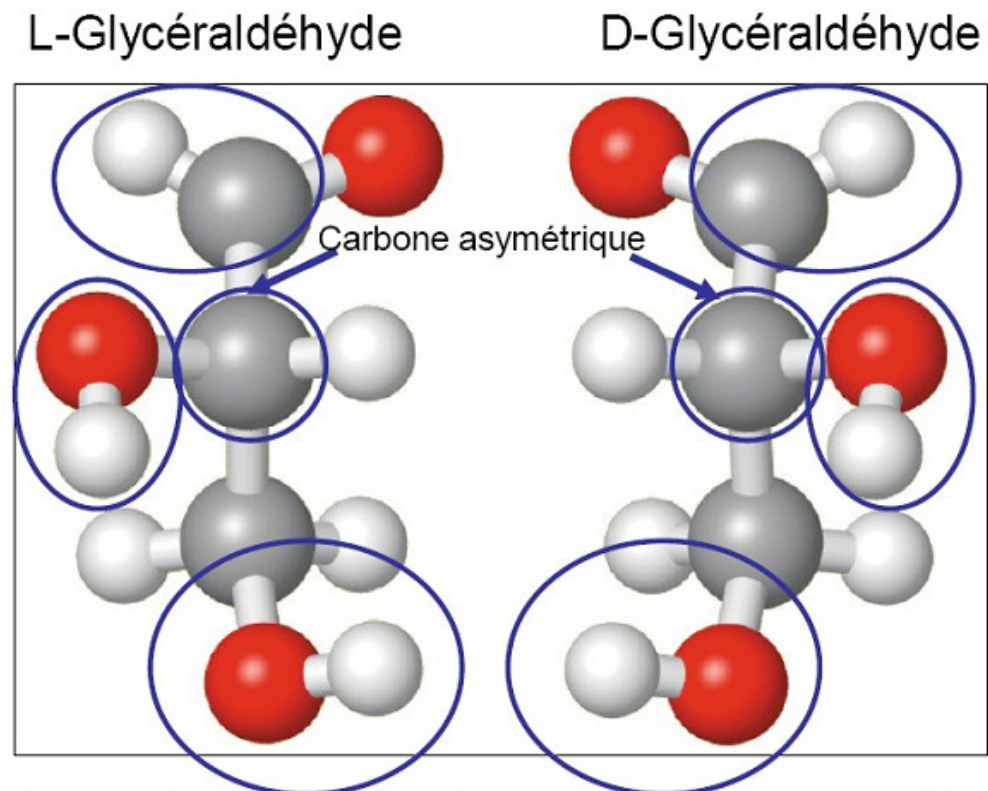


Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides



Ces deux formes du glycéraldéhyde ne sont pas superposables.
Ce sont des **énantiomères**

Biochimie structurale

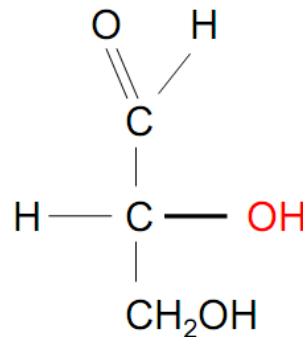
Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

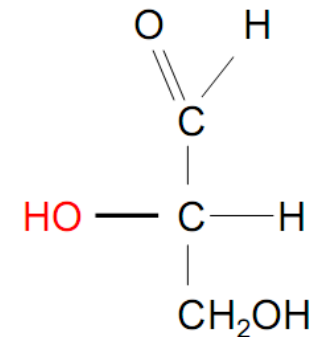
A. Les oses- monosacharides

Convention de Fischer

l'intérêt est de donner la configuration des Carbones asymétriques sans faire une représentation tridimensionnelle des atomes



D-Glycéraldéhyde



L- Glycéraldéhyde

Les oses naturels sont de la série D

la configuration spatiale de l'hydroxyle porté par le **Carbone subterminal** (ou Carbone n-1) de l'ose détermine la série à laquelle il appartient

identique à celle du D-Glycéraldéhyde = ose série D.

identique à celle du L-Glycéraldéhyde = ose série L.

Les abréviations D et L ne font en aucun cas référence à la nature du pouvoir rotatoire, dextrogyre (+) ou lévogyre (-).

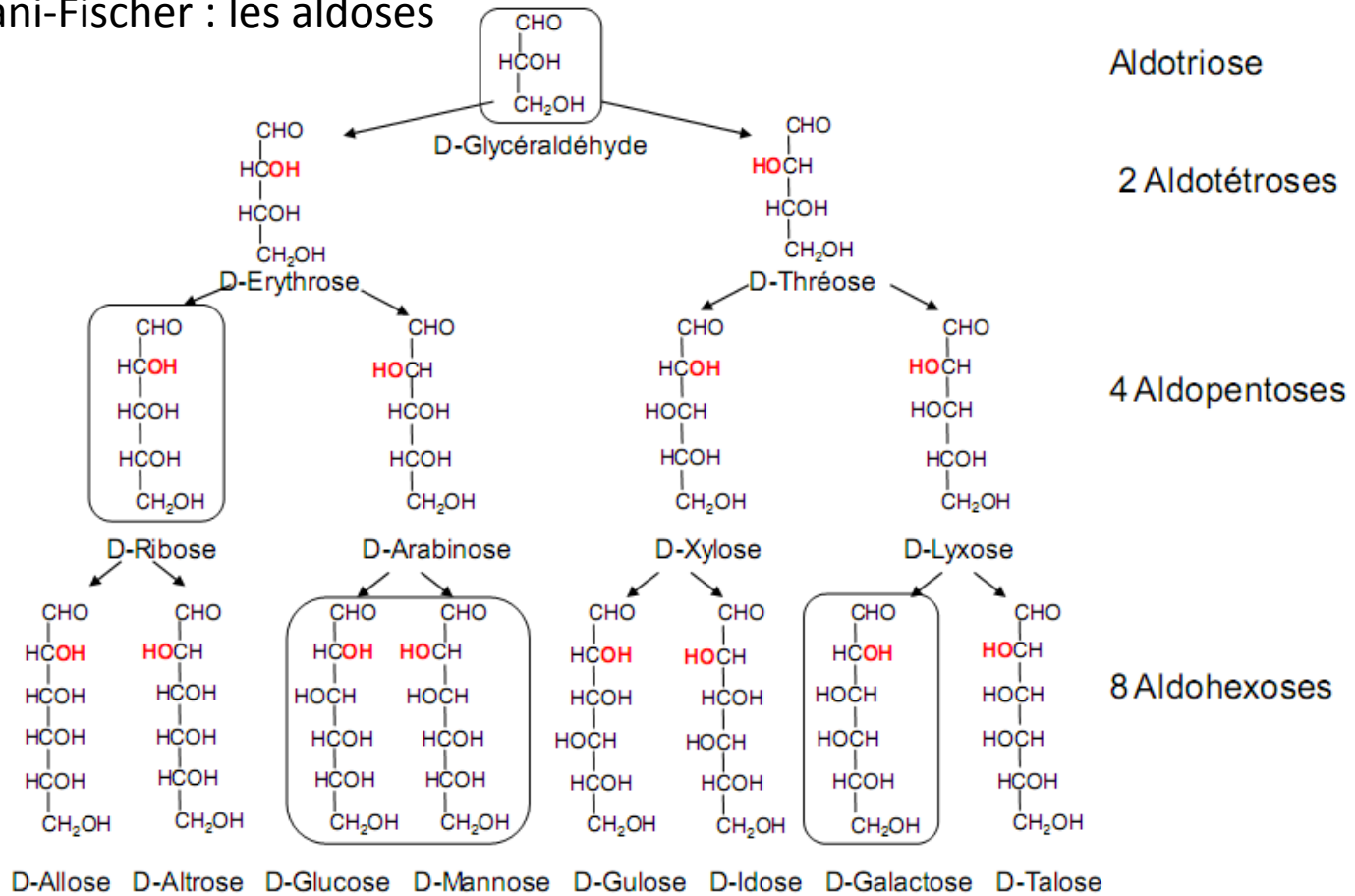
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

Tableau de Killiani-Fischer : les aldoses



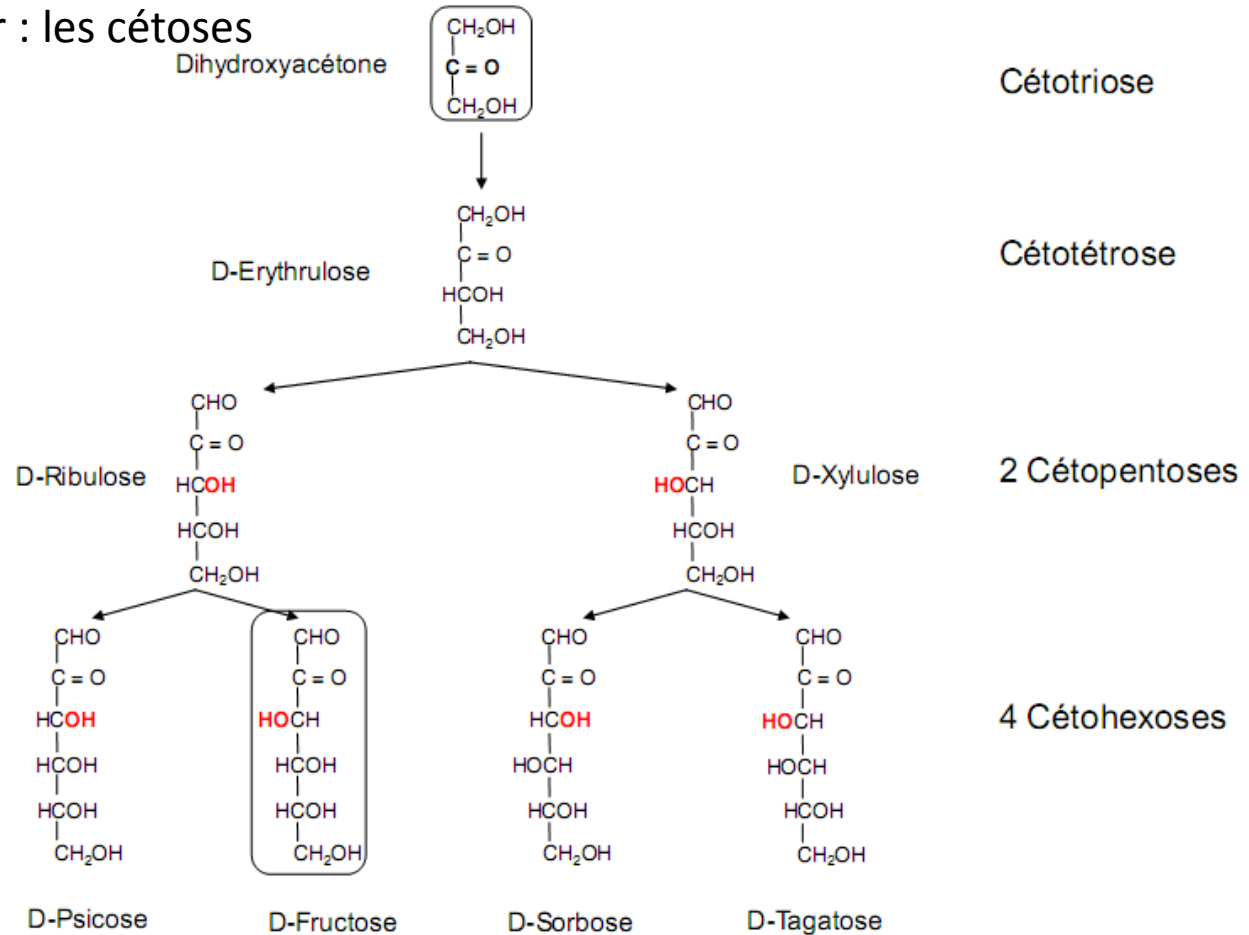
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

Tableau de Killiani-Fischer : les cétooses



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

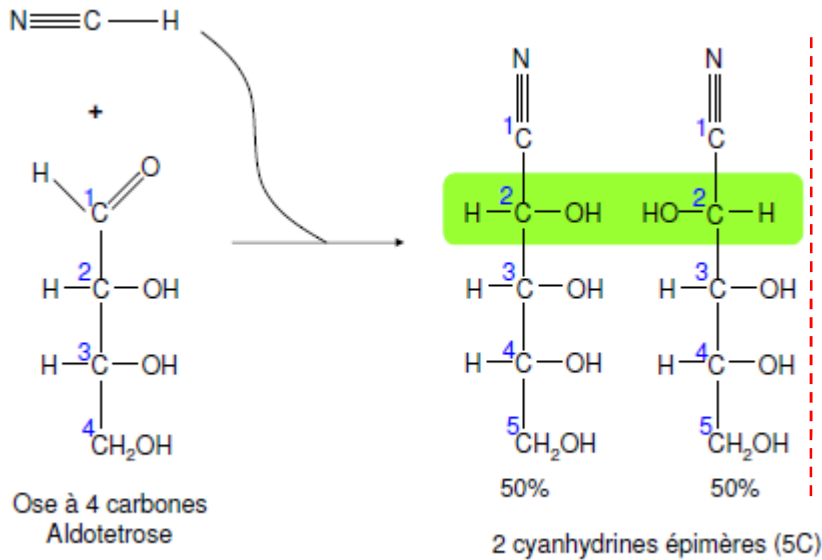
Synthèse de Killiani-Fischer : permet d'allonger la chaîne d'un aldose, d'un carbone.

2 étapes:

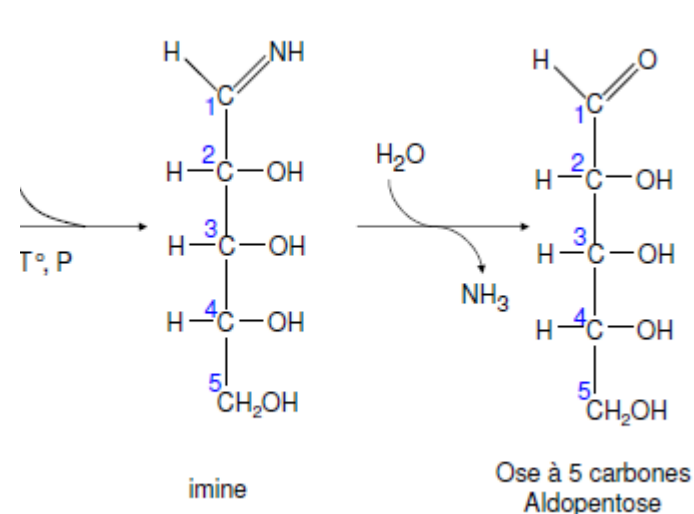
-Formation d'une cyanhydrine par action de HCN sur la fonction aldéhyde, créant 2 nouveaux **diastéréoisomères**.

- Réduction puis hydrolyse pour retrouver une fonction aldéhyde, avec au passage formation d'une imine

Étape 1



Étape 2



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

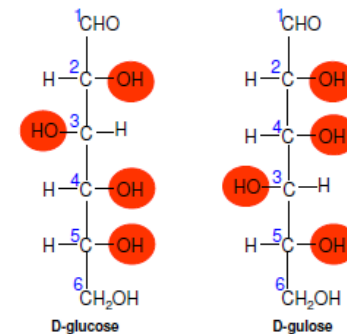
III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

diastéréoisomères:

molécules ayant le même enchaînement d'atomes, mais ni superposables, ni image l'une de l'autre dans un miroir.

il diffèrent par au moins 1 carbone asymétrique



Énantiomères :

molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables.

Isomères:

molécules possédant la même formule brute mais avec des formules semi-développées ou développées différentes.

Biochimie structurale

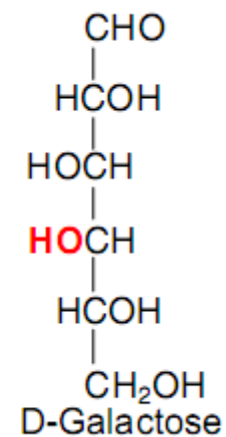
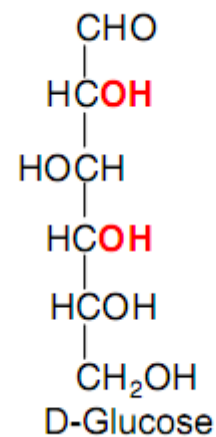
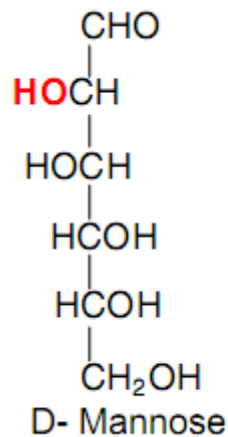
Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides

Épimères:

deux structures ne différant entre elles que par la configuration spatiale d'un seul centre d'asymétrie moléculaire dans une molécule qui en contient plusieurs.



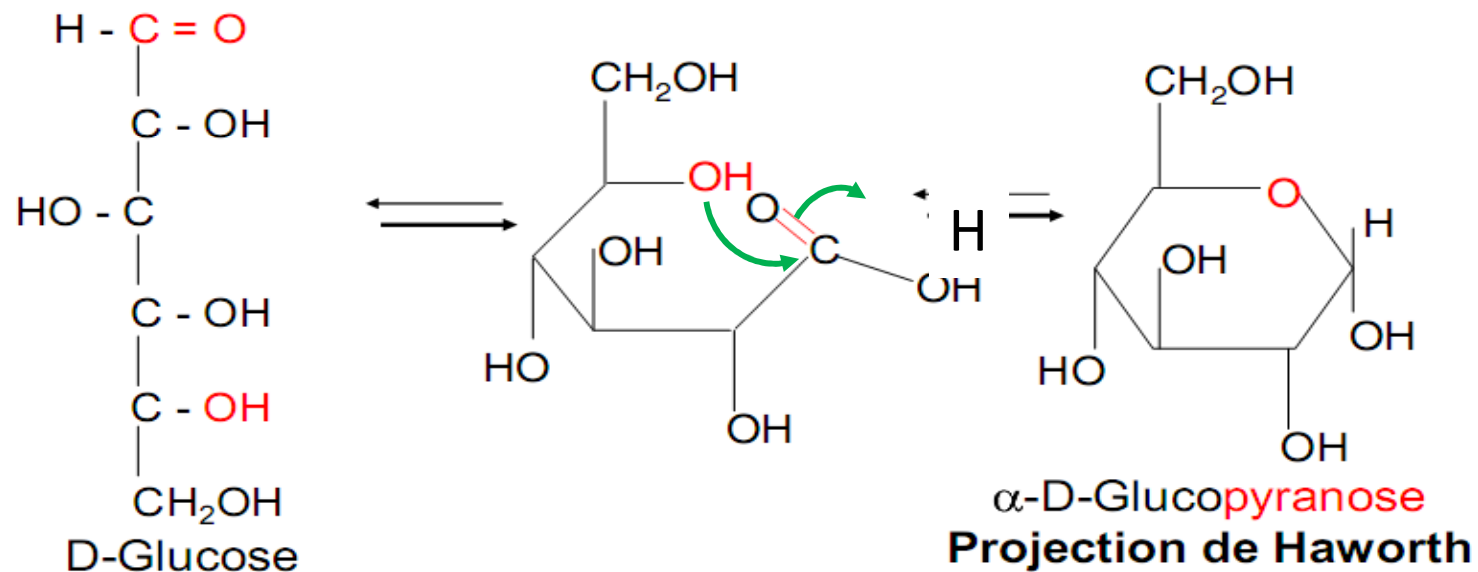
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : cyclisation

La représentation de la structure des oses sous forme linéaire ne permet pas d'expliquer leurs propriétés



Le carbone 1 devient asymétrique et peut donner naissance à deux **anomères α et β** possédant des propriétés optiques opposées.

Le carbone 1 est aussi appelé **carbone anomérique**.

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

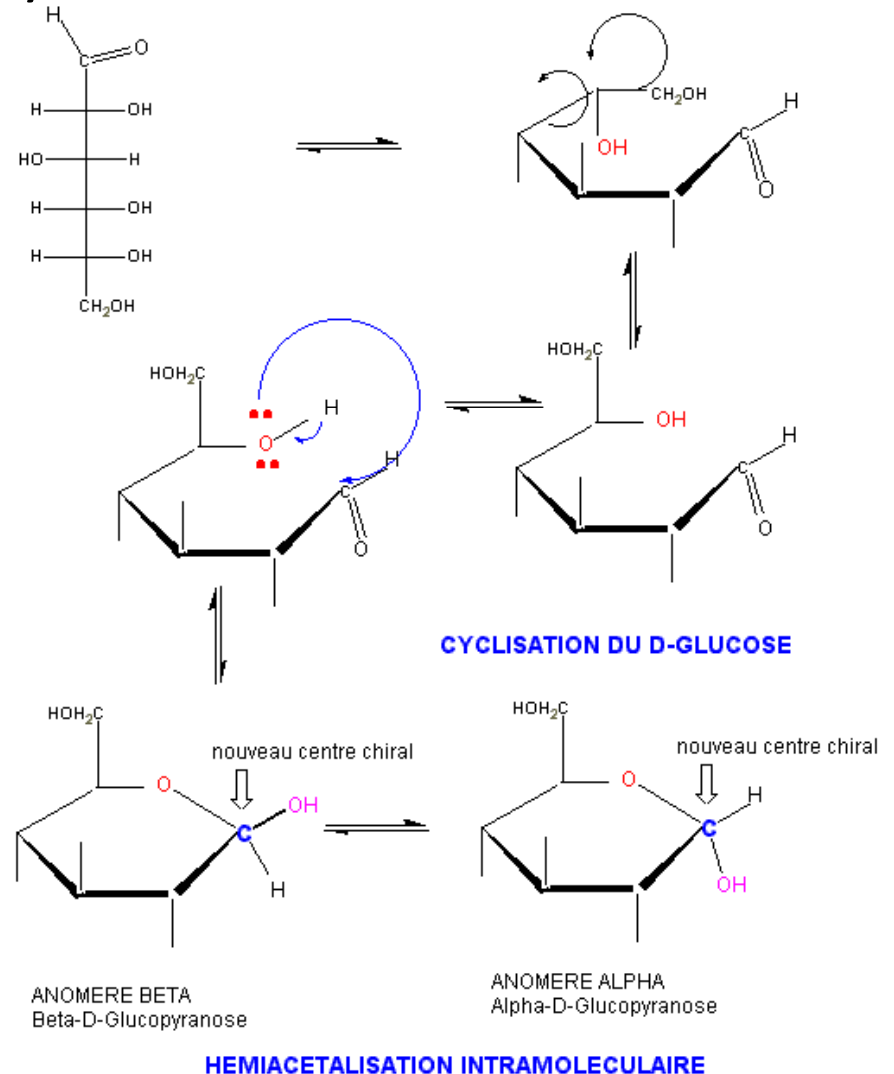
A. Les oses- monosacharides : cyclisation

La cyclisation ou une **hémi-acétalisation** provient de la réaction entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool du sucre.

La fonction alcool portée par le carbone 5 est la plus souvent engagée dans la réaction.

Conséquence importante est l'**apparition d'un nouveau centre chiral au niveau du carbone 1** (aldose).

Cette réaction s'appelle une hémi-cétalisation pour les cétooses.



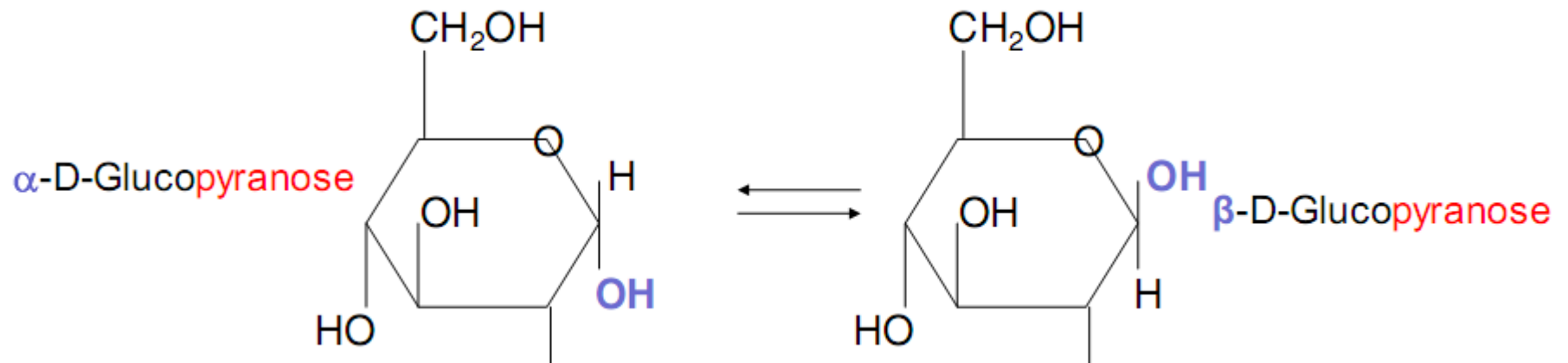
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : cyclisation

La cyclisation fait apparaître un nouveau carbone asymétrique,
En 1, le C portant le **OH hémiacétalique** existe sous 2 orientations :
l'anomère α et l'anomère β



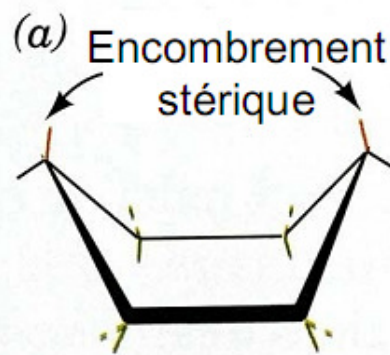
dans une solution de monosaccharide, le déplacement de l'équilibre entre les anomères α et β s'accompagne d'un changement du pouvoir rotatoire appelée : **La mutarotation**

Biochimie structurale

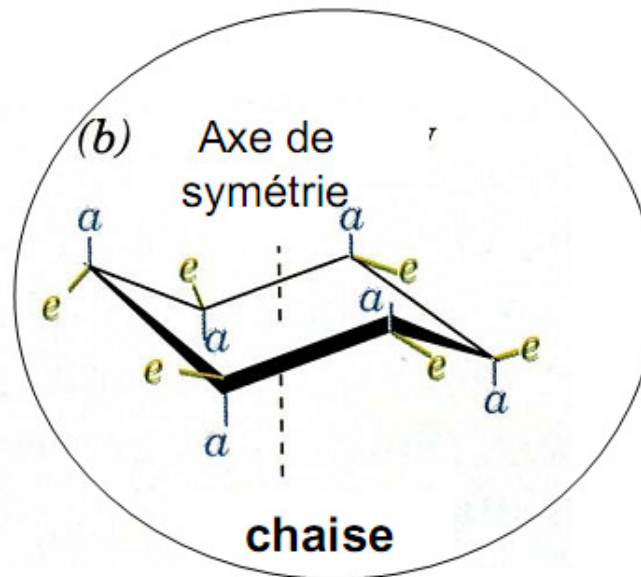
Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : conformation spatiale

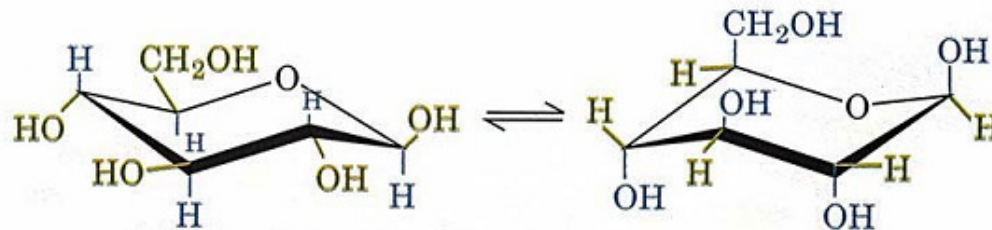


bateau



chaise

Les 2 conformations possibles pour le β -D-Glucose :

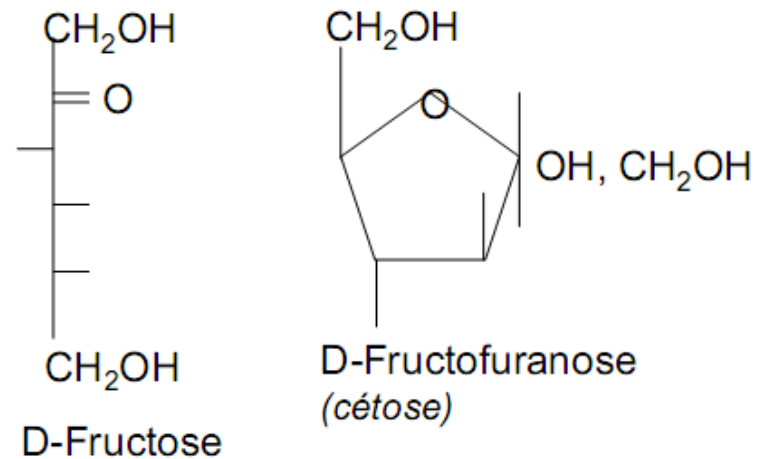
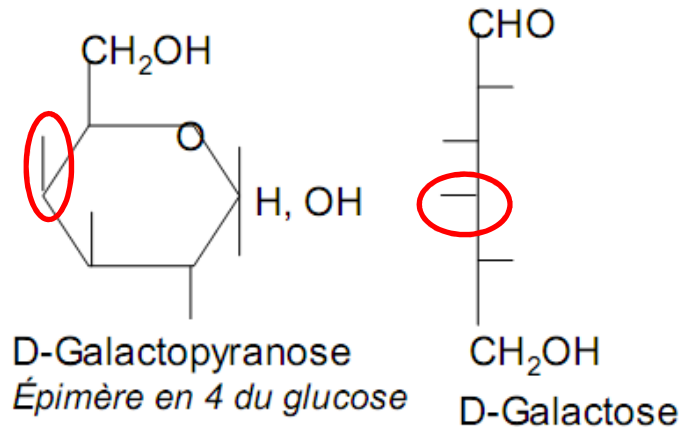
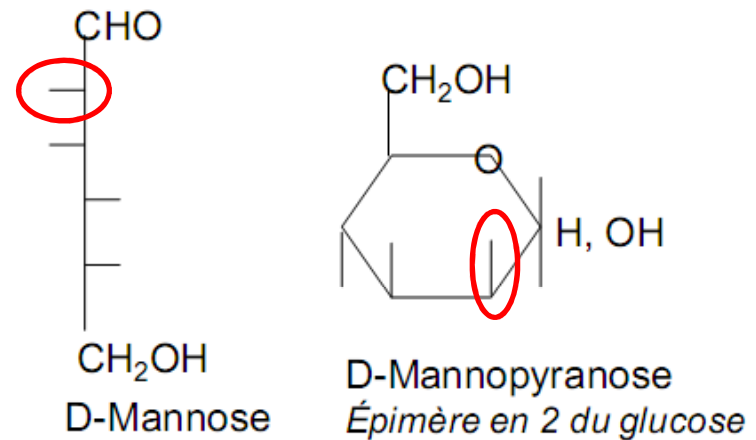
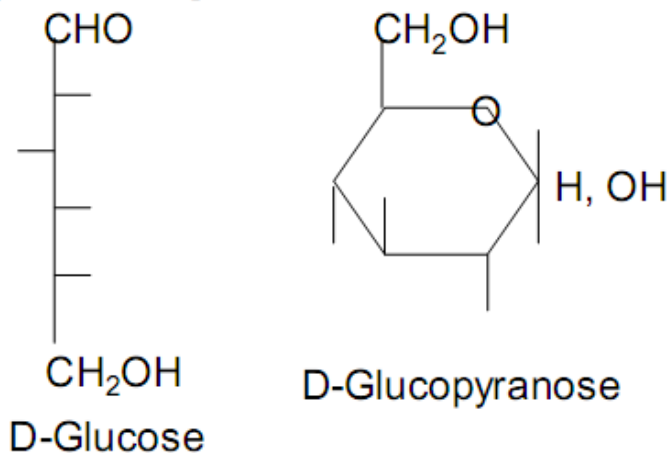


Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : les principaux à connaître

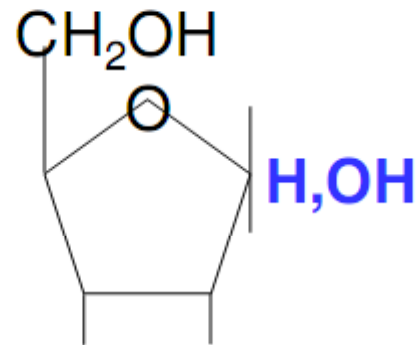


Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : les principaux à connaître

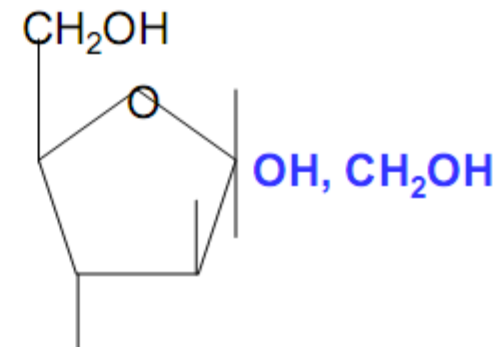


D-Ribofuranose (adlose)

D-Ribose



Ne pas confondre avec
le D-Fructofuranose (cétose)



Biochimie structurale

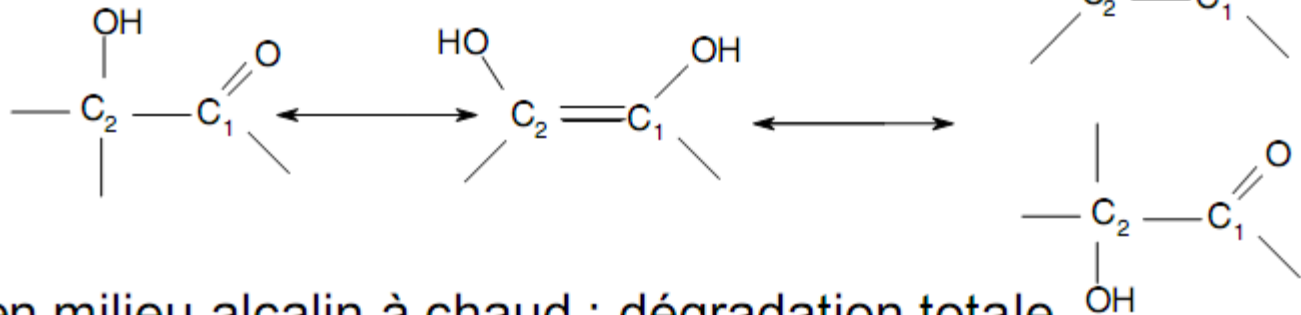
Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : propriétés chimiques

Stabilité en milieu acide, en milieu alcalin

- en milieu acide : aucune modification
- en milieu alcalin à froid : double tautomérie céto-énolique :
interconversion (aldose/cétose)
épipimérisation (position 2)



- en milieu alcalin à chaud : dégradation totale

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

III. Les glucides

A. Les oses- monosacharides : propriétés chimiques

Réduction (par un LiBH_4 ou NaBH_4)

- Aldose → polyol (glucose→sorbitol, mannose→mannitol, galactose→galactitol)
- Cétose → 2 polyols épimères en 2