

BIOCHIMIE



TUT' RENTREE 2014

LES GLUCIDES



Définitions

- **Ose** : monosaccharide comprenant 3 à 7 atomes de carbone. Structure $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- **Holoside** : oses reliés par des liaisons osidiques. Exemple : disaccharides
- **Hétérosides** : ose + molécule aglycone. Glycoprotéines, glycolipides

Rôles des glucides

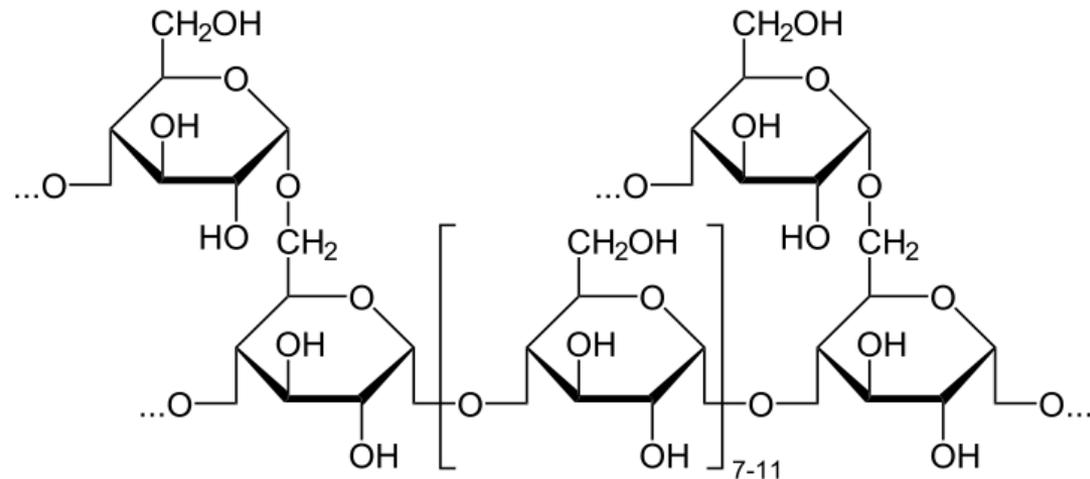
➤ Energétique : glycogène ++

➤ Structural

➤ Stockage

➤ Reconnaissance

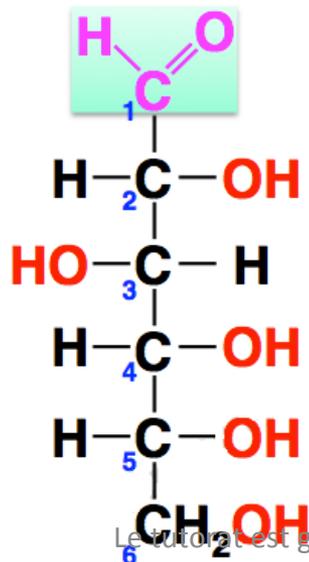
➤ Constituants de molécules fondamentales



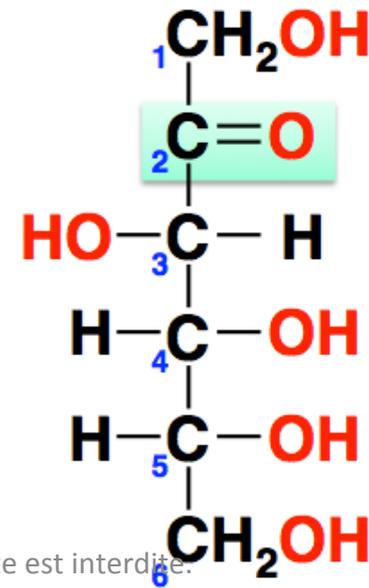
Classification des oses

- Selon le nombre d'atomes de carbones :
triose, tétrose, pentose, hexose, heptose
- Selon la fonction principale :

Aldoses : aldéhyde
en C1



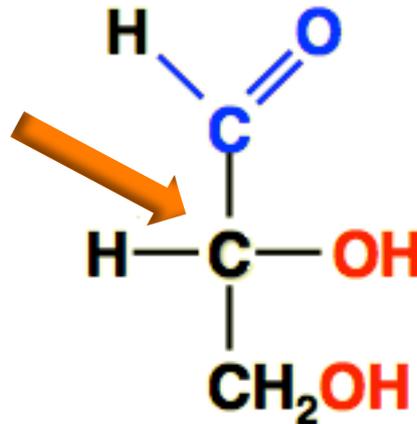
Cétooses : cétone en C2



Carbones asymétriques (C*)

- C* si un carbone fixe 4 groupements différents
- Aldoses :
 - ✓ N-2 carbones asymétriques
 - ✓ Le premier apparaît sur l'aldotriose : glycéraldéhyde

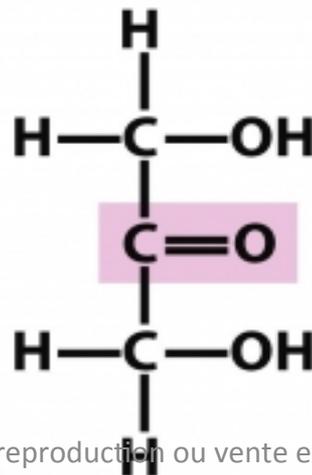
Carbone asymétrique



Carbones asymétriques (C*)

➤ Cétoses :

- ✓ N-3 carbones asymétriques
- ✓ Le premier apparaît sur le cétoTÉTRose
- ✓ Le dihydroxyacétone (cétoTRIose) ne possède pas de carbone asymétrique :

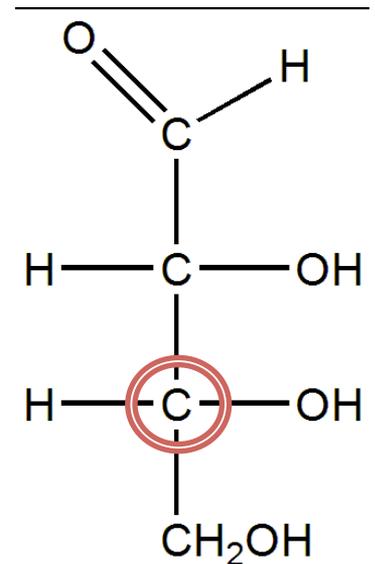


Série des oses : D ou L ?

En représentation de Fischer, le dernier carbone asymétrique détermine la série de l'ose :

- Si le groupement hydroxyle est à gauche : L
- Si il est à droite : D

Exemple : le D-érythrose

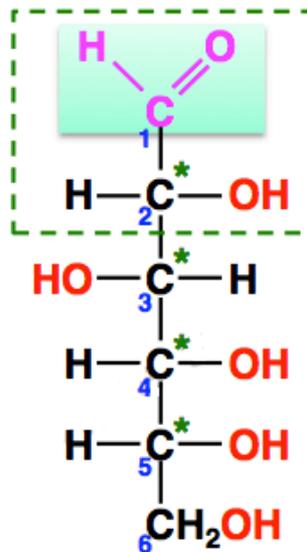


- La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D (\neq acides aminés)

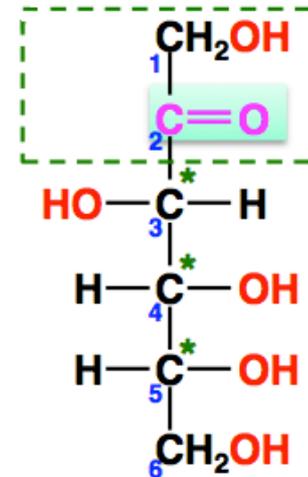
Définitions <3

- **Isomères** : composés de même formule brute mais possédant une structure différente

aldéhyde en C1
5 fonctions -OH
4 C asymétriques



D-Glucose : Aldohexose

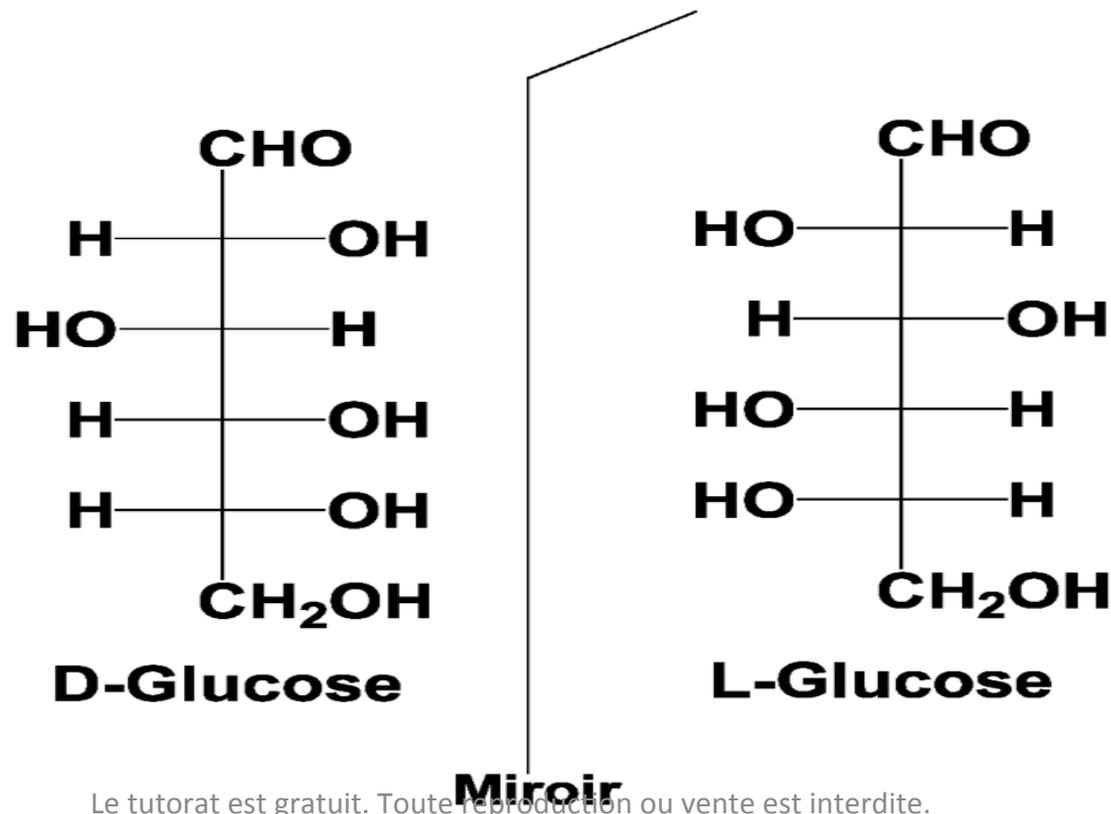


D-Fructose : Cétohexose

Cétone en C2
5 fonctions -OH
3 C asymétriques

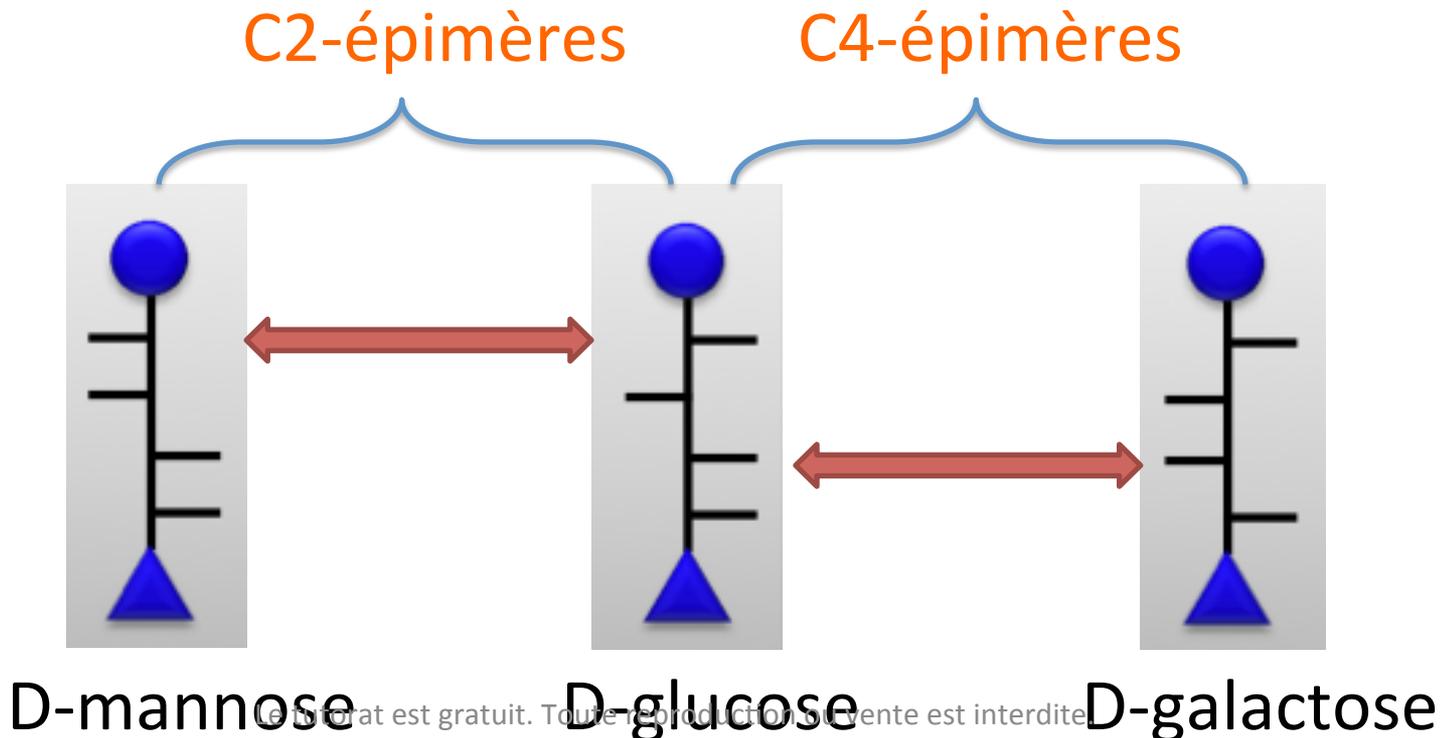
Définitions <3

- **Énantiomères** : 2 stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir et non superposable



Définitions <3

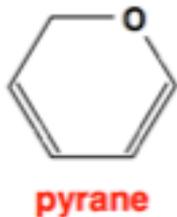
- **Épimères** : composés de même formule chimique mais qui diffèrent par la configuration d'un seul carbone asymétrique



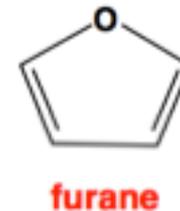
Structure cyclique des oses

- À partir de 5 carbones
- Forme plus stable
- 99% des oses sont sous forme cyclique

Pyranose : cycle à 6 sommets



Furanose : cycle à 5 sommets



Structure cyclique des oses

3 types de cyclisation :

- C1 interagit avec C5 → aldoses → pyrane
- C1 interagit avec C4 → aldoses → furane
- C2 interagit avec C5 → cétooses → furane

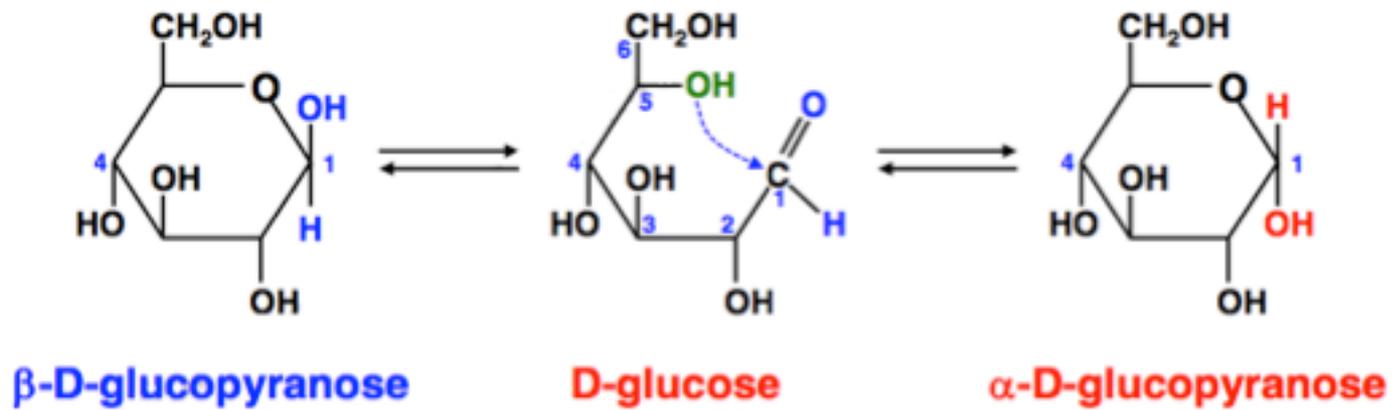
- ✓ La cyclisation d'un aldose crée une fonction hémiacétal
- ✓ La cyclisation d'un cétoose crée une fonction hémicétal

Propriétés d'un ose cyclique

- La série D ou L est conservée
- Changement de nom. Exemple : le glucose sous forme cyclique → glucopyranose
- Le carbone 1 (ou 2 pour les cétooses) devient un carbone asymétrique

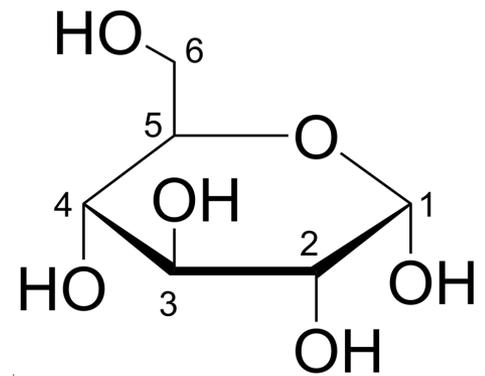
Propriétés d'un ose cyclique

- La fonction aldéhyde (ou cétone) devient une fonction hydroxyle, qui se positionne :
 - ✓ Au dessous du plan : anomère alpha
 - ✓ Au dessus du plan : anomère bêta

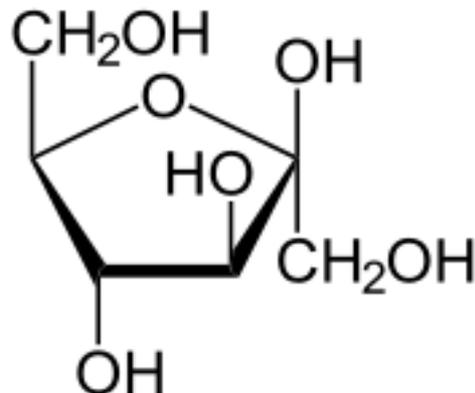


Les principaux monosaccharides

- Glucose : aldohexose, carburant essentiel de l'organisme. Ose le plus abondant dans la nature

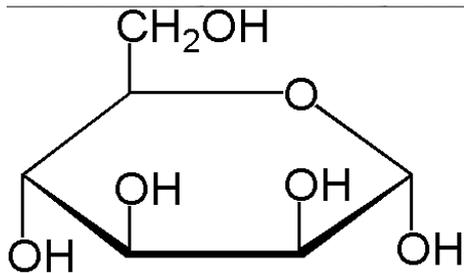
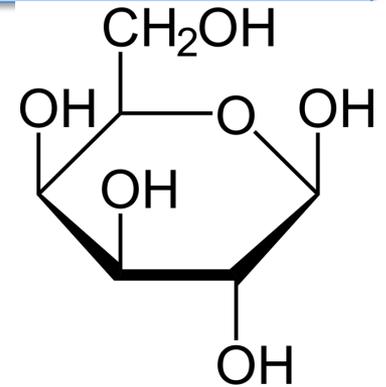


- Fructose : cétohexose, isomère du glucose.



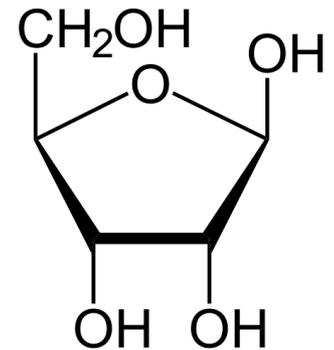
Les principaux monosaccharides

Galactose : aldohexose présent dans le lait (lactose)



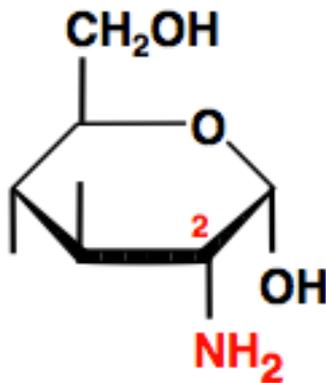
Mannose : aldohexose retrouvé dans les glycoprotéines

Ribose : aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN

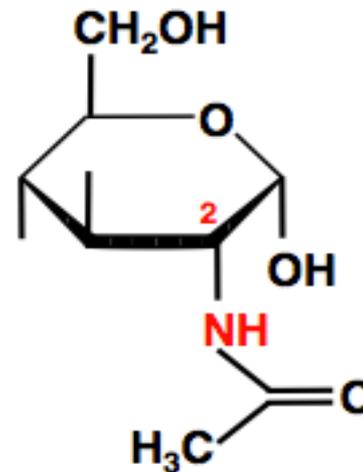


Propriétés réactionnelles

- Réaction avec un groupement amine : sur C1 des aldoses, C2 des cétooses, mais surtout C2 des aldoses. Liaison de type N-glycosidique avec possibilité d'acétylation



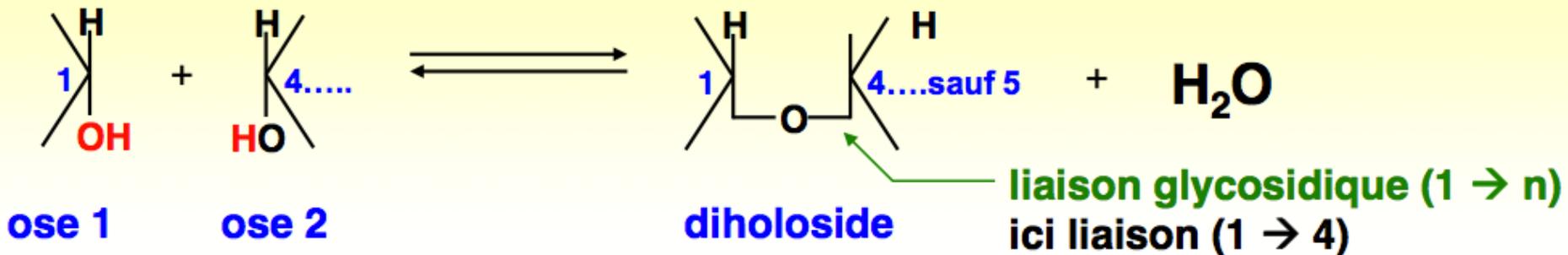
Glucosamine



N-acétyl-glucosamine

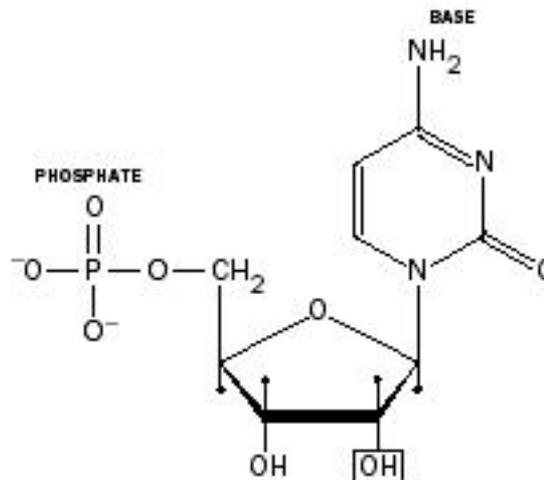
Propriétés réactionnelles

- Réaction avec un groupement hydroxyle entre un carbone anomérique et un groupement $-OH$ d'un autre. C'est ce qui permet la mise en place d'une liaison osidique : liaison O-glycosidique



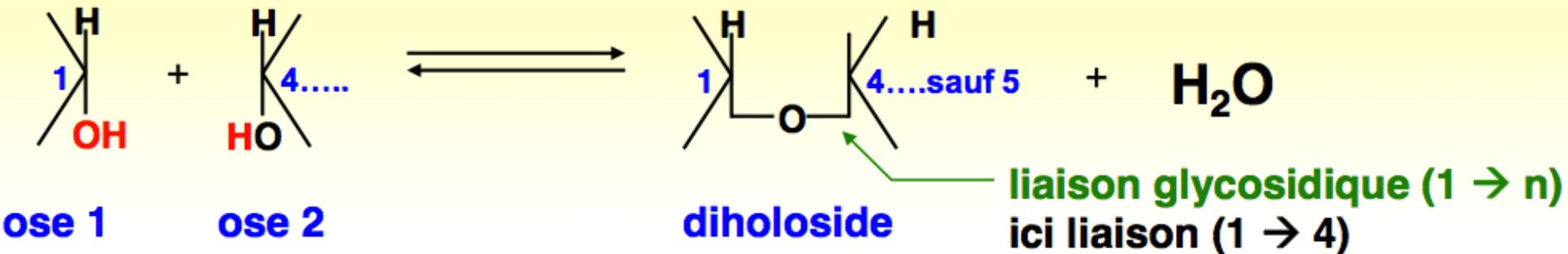
Propriétés réactionnelles

- Réaction avec un groupement acide phosphorique. Élève le niveau énergétique du sucre
- Si le ribose est phosphorylé, on aura un phosphoribose, structure de base des acides nucléiques



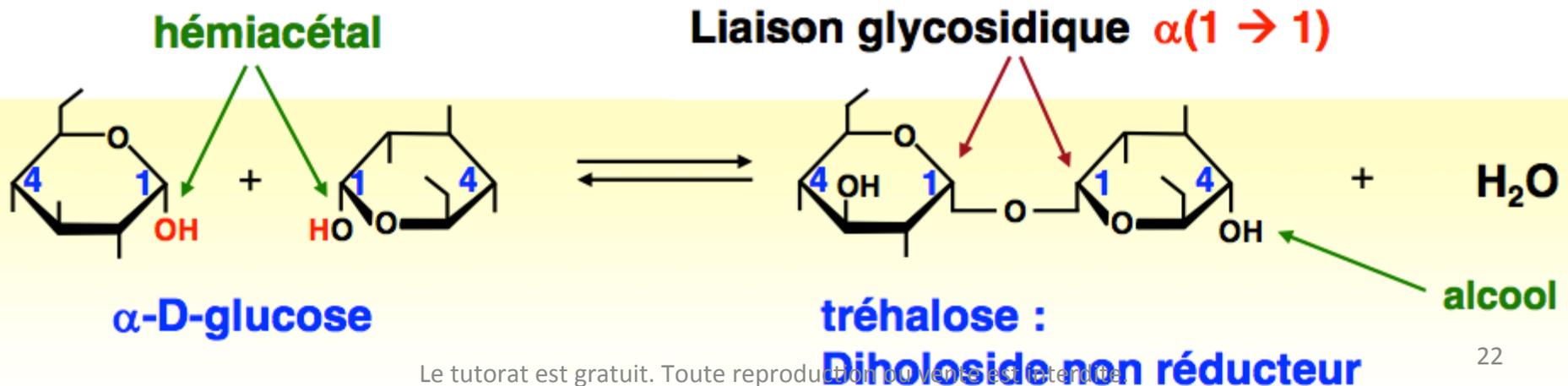
La liaison osidique

- Implique le carbone anomérique du premier ose et une fonction hydroxyle du second (mais pas celle impliquée dans la cyclisation)
- Implique la perte d'une molécule d'eau



Propriétés associées au carbone anomérique

- Le pouvoir réducteur est porté par le carbone anomérique
- Il ne peut s'exprimer que si le sucre est sous forme linéaire
- Le carbone anomérique doit être libre



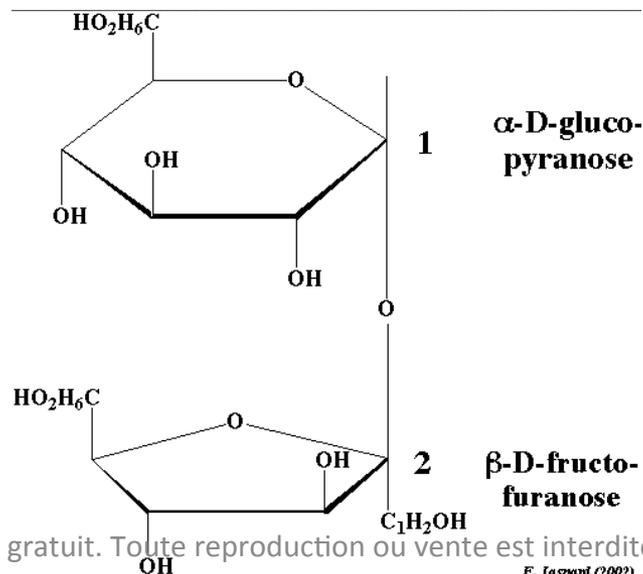
Principaux diholosides

➤ Le saccharose :

α D-glucopyranosyl (1→2) β D-fructofuranose

Non réducteur, c'est le sucre alimentaire.

Hydrolysé par la sucrase (= saccharase)



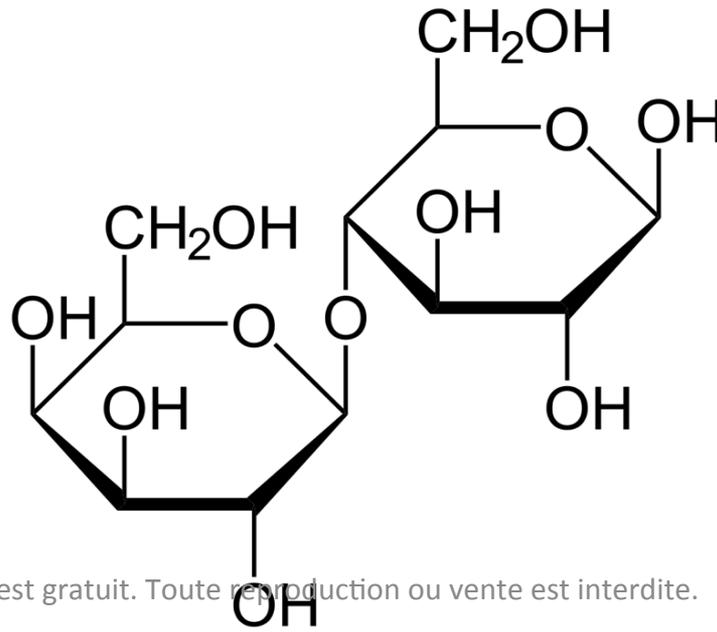
Principaux diholosides

➤ Le lactose:

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

Sucre réducteur présent dans le lait.

Hydrolysé par la lactase

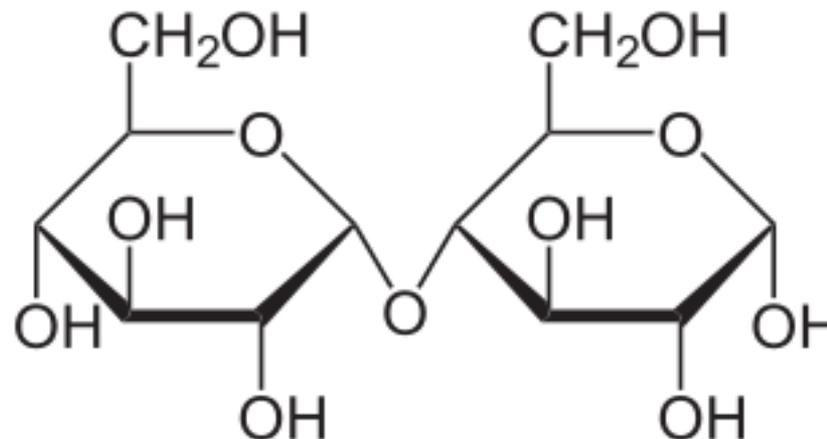


Principaux disholosides

➤ Le maltose :

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

Sucre réducteur obtenu par digestion de l'amidon par l'amylase



QCM 1

- A) Les holosides ont comme formule brute générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- B) Un octose possède 7 fonctions hydroxyle
- C) La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D
- D) Glucose et galactose sont épimères en C4
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Les holosides ont comme formule brute générale $(CH_2O)_n$
- B) Un octose possède 7 fonctions hydroxyle
- C) La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D
- D) Glucose et galactose sont épimères en C4
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Les holosides ont comme formule brute générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- B) Un octose possède 7 fonctions hydroxyle
- C) La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D
- D) Glucose et galactose sont épimères en C4
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Les holosides ont comme formule brute générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- B) Un octose possède 7 fonctions hydroxyle
- C) La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D
- D) Glucose et galactose sont épimères en C4
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Les holosides ont comme formule brute générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- B) Un octose possède 7 fonctions hydroxyle
- C) La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D
- D) Glucose et galactose sont épimères en C4
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Les holosides ont comme formule brute générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- B) Un octose possède 7 fonctions hydroxyle
- C) La majorité des sucres de l'organisme sont de la série D
- D) Glucose et galactose sont épimères en C4
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) Le pyranose correspond à un cycle à 6 sommets
- B) Le ribose est un aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN
- C) La réaction d'un groupement amine avec le C2 d'un aldose crée une liaison de type N-glycosidique
- D) Les sucres n'expriment leur pouvoir réducteur que sous forme linéaire
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) Le pyranose correspond à un cycle à 6 sommets
- B) Le ribose est un aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN
- C) La réaction d'un groupement amine avec le C2 d'un aldose crée une liaison de type N-glycosidique
- D) Les sucres n'expriment leur pouvoir réducteur que sous forme linéaire
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) Le pyranose correspond à un cycle à 6 sommets
- B) Le ribose est un aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN
- C) La réaction d'un groupement amine avec le C2 d'un aldose crée une liaison de type N-glycosidique
- D) Les sucres n'expriment leur pouvoir réducteur que sous forme linéaire
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) Le pyranose correspond à un cycle à 6 sommets
- B) Le ribose est un aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN
- C) La réaction d'un groupement amine avec le C2 d'un aldose crée une liaison de type N-glycosidique
- D) Les sucres n'expriment leur pouvoir réducteur que sous forme linéaire
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) Le pyranose correspond à un cycle à 6 sommets
- B) Le ribose est un aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN
- C) La réaction d'un groupement amine avec le C2 d'un aldose crée une liaison de type N-glycosidique
- D) Les sucres n'expriment leur pouvoir réducteur que sous forme linéaire
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) Le pyranose correspond à un cycle à 6 sommets
- B) Le ribose est un aldopentose rentrant dans la composition de l'ARN
- C) La réaction d'un groupement amine avec le C2 d'un aldose crée une liaison de type N-glycosidique
- D) Les sucres n'expriment leur pouvoir réducteur que sous forme linéaire
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

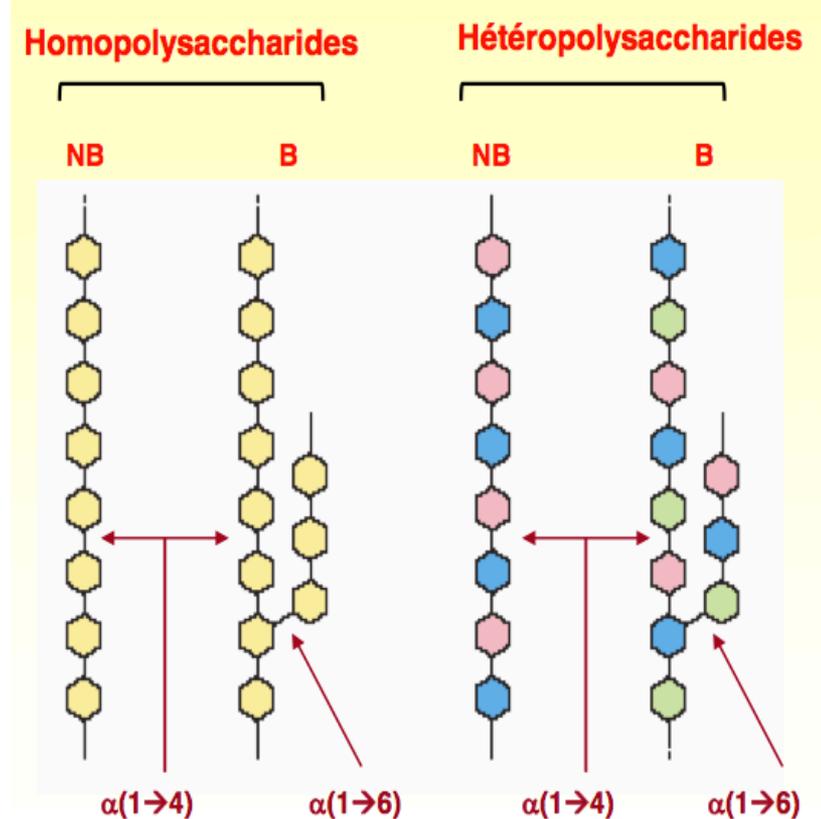
Les polysaccharides

Plupart des glucides dans l'organisme = polyS

- L'organisation du polymère est **indépendante** du code génétique
- **régulée** par des enzymes

Les polysaccharides

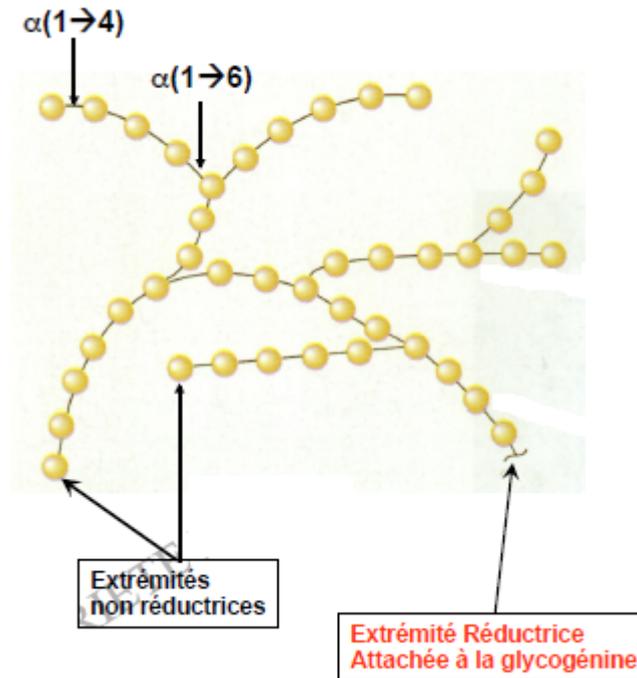
- Homopolysaccharides : contient **un seul** monomère répété n fois
 - Hétéropolysaccharides : contient **deux ou plusieurs** sortes de monomères différents
- Molécules strictement Osidiques!



Les polysaccharides

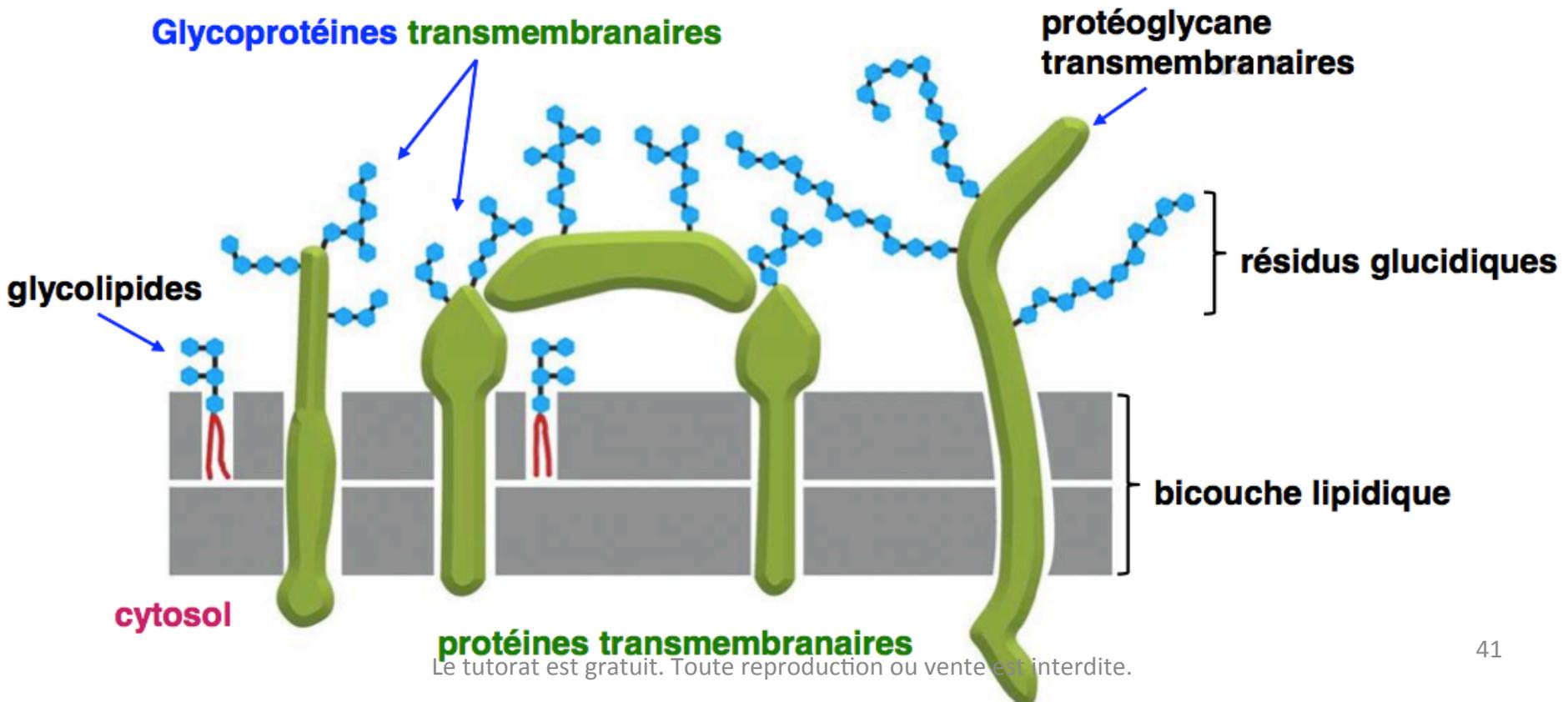
Exemple d'homopolysaccharide :

Le glycogène



Les hétérosides

- Polymérisation d'unités monosaccharidiques associées à une entité **non glucidique**



Glycoprotéines

- Mise en place de façon **covalente et régulée**
- Toujours à l'**extérieur** du cytosol
- Implique : **glucose, galactose, mannose** principalement
- La cupule glucidique ne s'associera que sur 3 acides aminés : **Asn, Ser, Thr**

Glycoprotéines

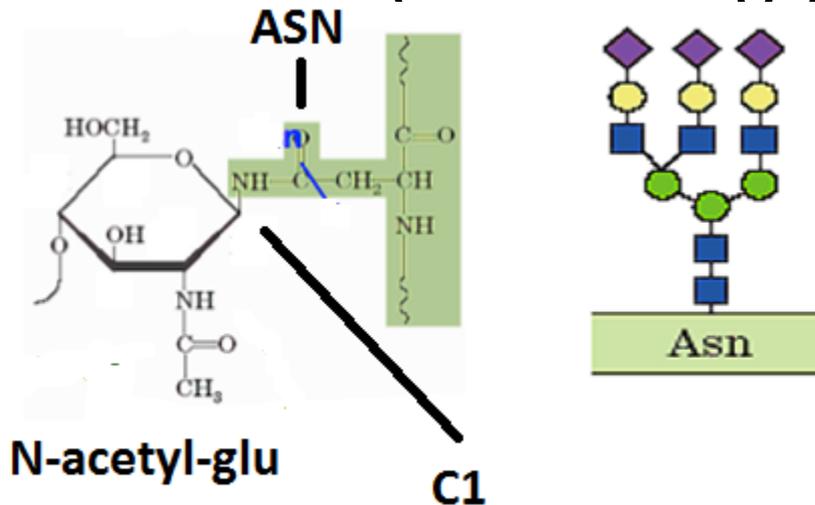
➤ 2 types de structures glycoprotéiques:

1. N-glycosylée

2. O-glycosylée

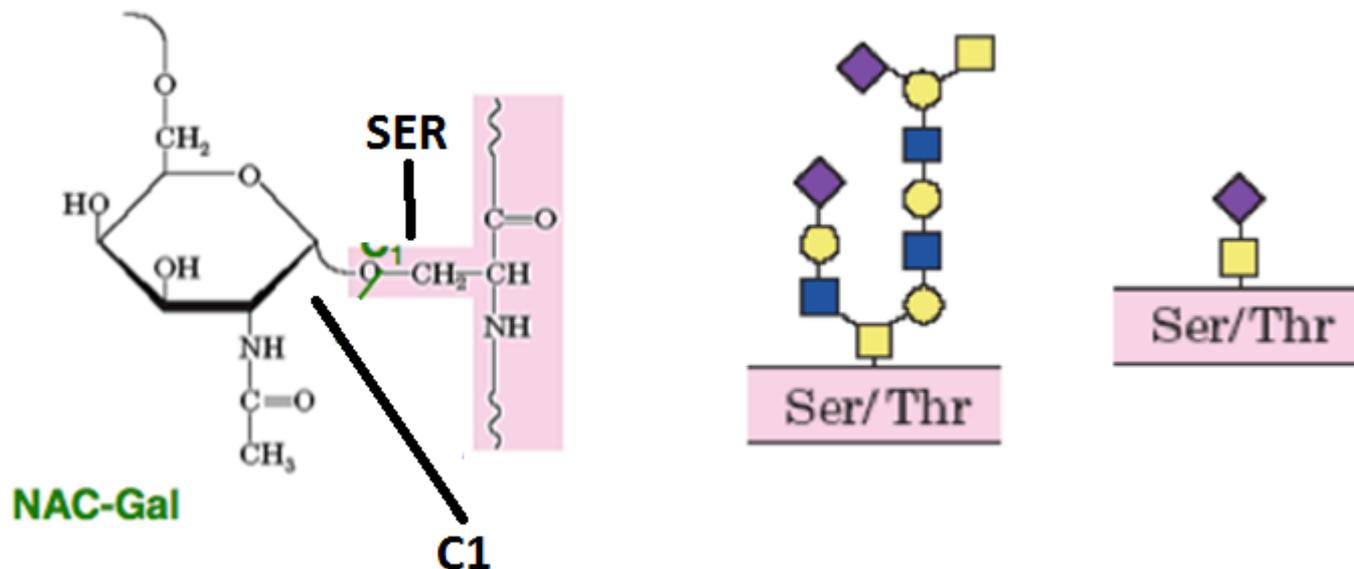
Structure N-glycosylée

- Le sucre qui se fixe est un **N-acétylglucosamine**, suivi d'un autre N-acétylglucosamine puis une première ramification portée par 3 mannoses
- Implique TOUJOURS une **asparagine dans une séquence consensus** (liaison N-glycosidique)

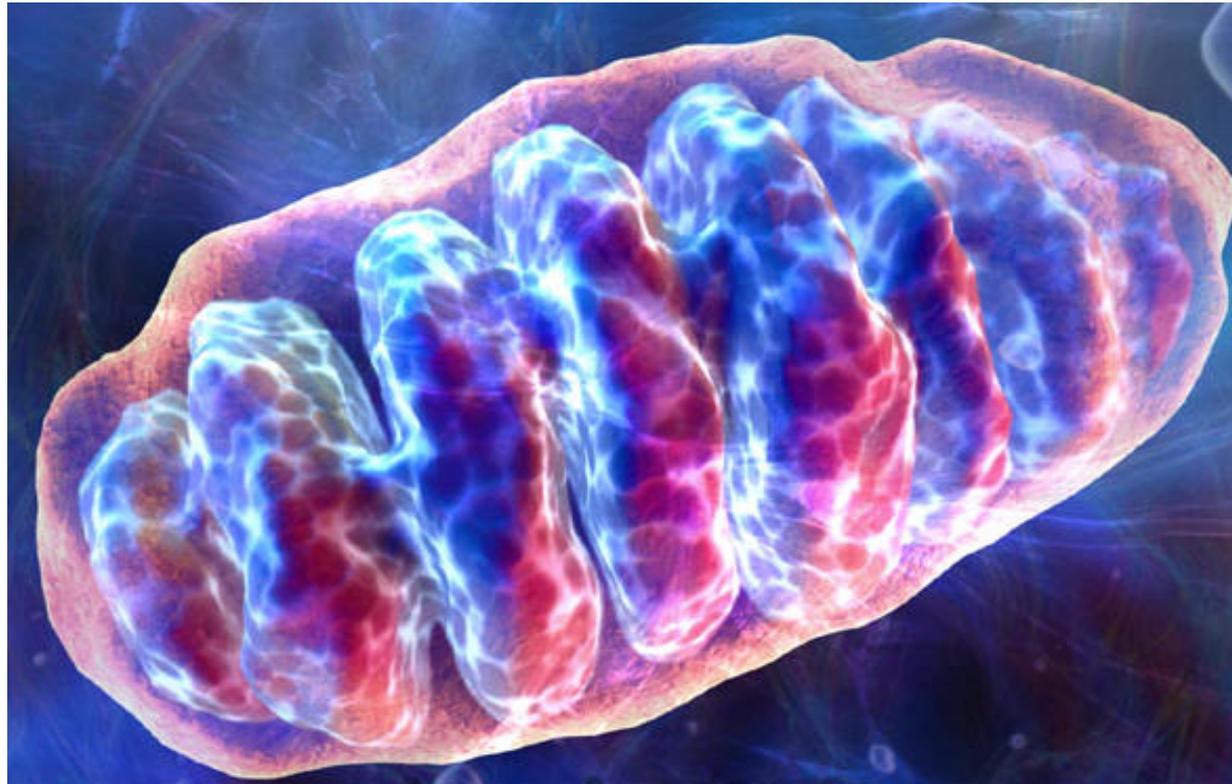


Structure O-glycosylée

- Implique une **sérine ou une thréonine**
- Liaison **O-glycosidique** (= osidique)
- Le sucre qui se fixe est un **N-acétylgalactosamine**

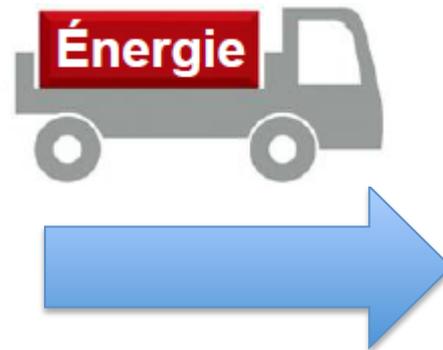


LA BIOENERGETIQUE



INTRODUCTION

- La cellule a un besoin perpétuel d'énergie
- Prise alimentaire : **Extraire + Stocker**



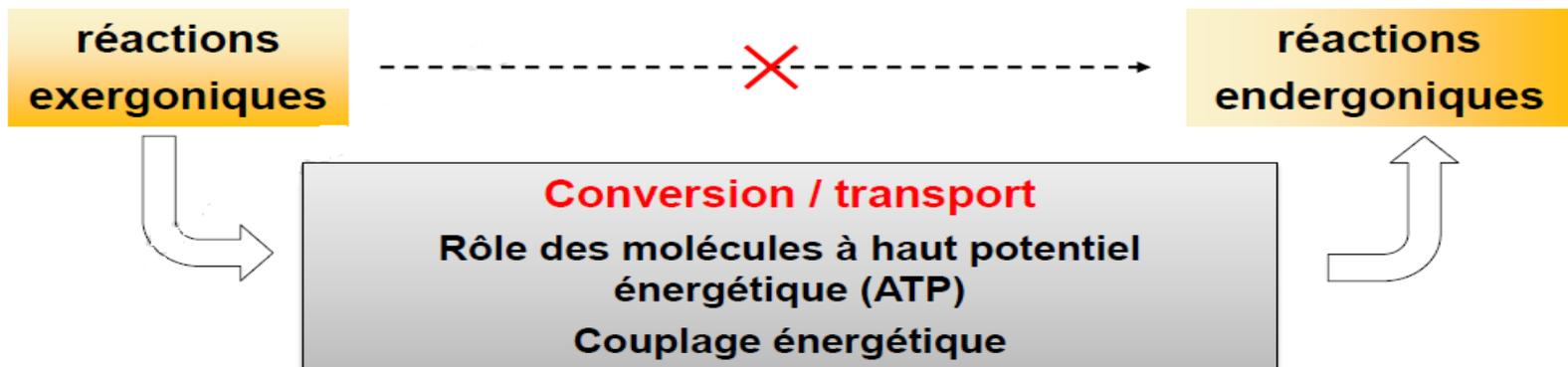
DEFINITION

Bioénergétique

- Etude de l'**extraction**, du **stockage** et de l'**utilisation** de l'énergie
 1. **Dégradation** des aliments
 2. **Conversion** de l'énergie et **stockage** (ATP)
 3. **Utilisation** de l'énergie

DEFINITION

- Réactions **exergoniques** = Libère énergie
 - Catabolisme
- Réactions **endergoniques** = Absorbent énergie
 - Anabolisme



DEFINITION

Soumise aux lois de la thermodynamique →



Skøll, tuteur de chimie G

Premier Principe

L'énergie totale de l'univers demeure constante

Equation de Gibbs

$$G = H - T * S$$

H = Enthalpie totale = énergie totale du composé

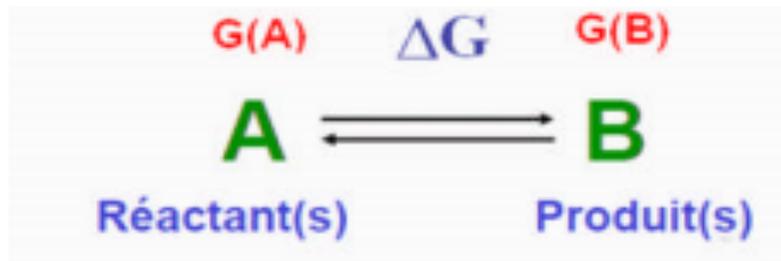
S = Entropie = Energie perdue en chaleur

G = **Enthalpie libre** = Energie utilisable !

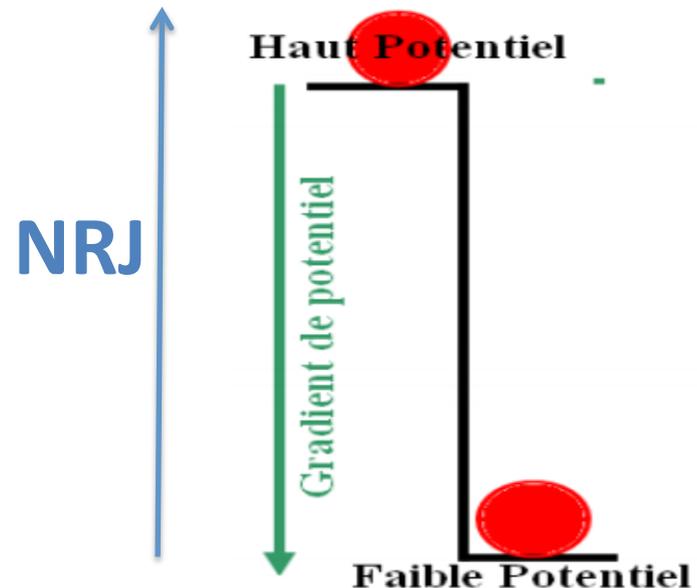
Variation d'Energie Libre (ΔG)

Réactif $G(A)$ évolue vers un produit $G(B)$

➤ Variation d'Energie Libre $G(B) - G(A)$ notée ΔG



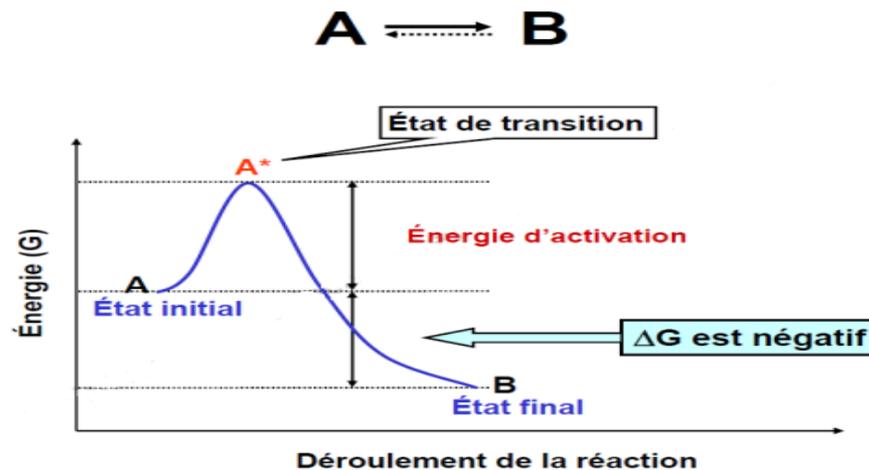
G élevé \rightarrow G faible
Différence des deux = ΔG



Variation d'Énergie Libre (ΔG)

1. $\Delta G < 0$: réaction EXERGONIQUE

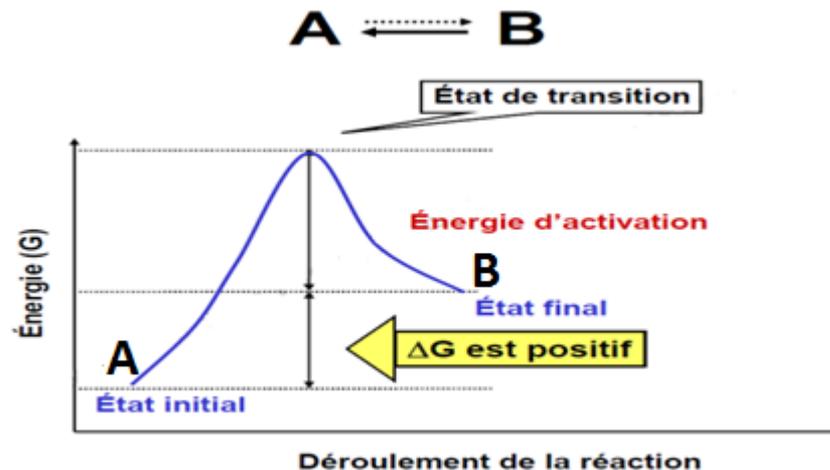
- $G(B) < G(A)$  libération d'énergie
- $A \rightarrow B$ sera donc spontanée: elle est thermodynamiquement favorable



Variation d'Énergie Libre (ΔG)

2. $\Delta G > 0$: réaction **ENDERGONIQUE**

- $G(B) > G(A)$ \longrightarrow absorption d'énergie
- $A \rightarrow B$ ne se fait pas de manière spontanée, elle est **thermodynamiquement défavorable**



Variation d'Energie Libre (ΔG)

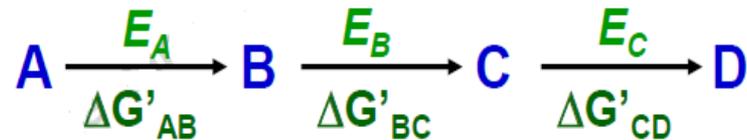
- Le **signe** de ΔG permet de prédire le **sens** d'une réaction chimique
- La **valeur** du ΔG permet de prédire si la réaction sera **réversible**
 - $|\Delta G|$ faible \rightarrow réaction réversible
 - $|\Delta G|$ élevé \rightarrow réaction irréversible

Variation d'Energie Libre (ΔG)

- En Chimie: réaction **sans intermédiaires réactionnels**



- En Biochimie: **découplage réactionnel**

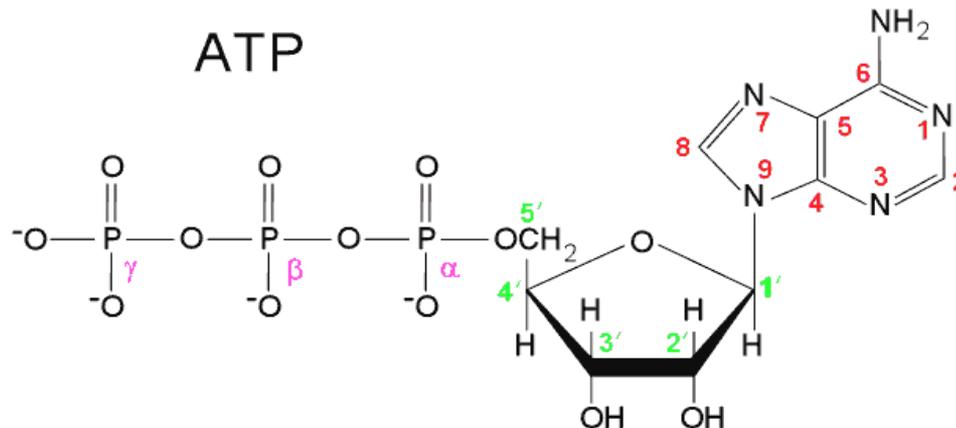


- Seule contrainte : le bilan doit être exergonique!

Mais comment stocker cette énergie ?

L'ATP, transporteur universel d'énergie

➤ ATP = Forme universelle de stockage de l'NRJ



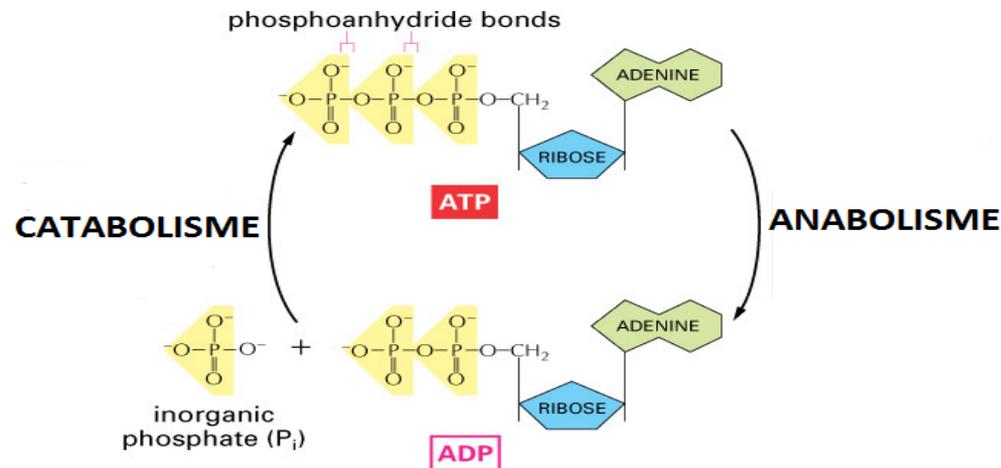
Liaisons à haut potentiel énergétique type phospho-anhydride (β et γ) : **31 kJ** -> définit HPE

L'ATP, transporteur universel d'énergie

- Présent dans **toutes les cellules** de tous les êtres vivants.
- C'est **l'unique fournisseur** d'énergie !
- 75g d'**ATP** dans l'organisme, alors qu'il en nécessite 45kg par jour → **TURN OVER**
- Le but de la cellule sera d'avoir 10 **ATP** pour 1 **ADP**

Réactions couplées

- Le **catabolisme** → réactions **exergoniques** libérant de l'énergie stockée sous forme d'**ATP**.
- L'**anabolisme** → réactions **endergoniques** nécessitent



Réactions couplées

Exemple: 1^{ère} réaction de la Glycolyse

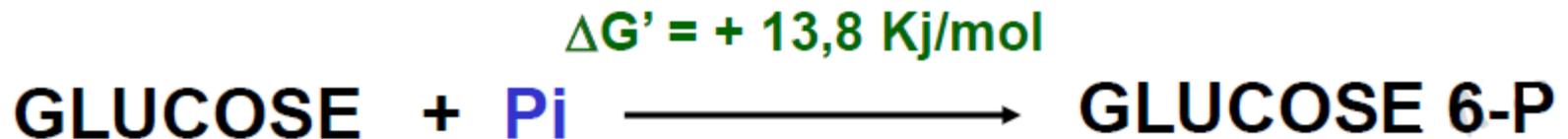


Réactions couplées

Exemple: 1^{ère} réaction de la Glycolyse



Décomposons:

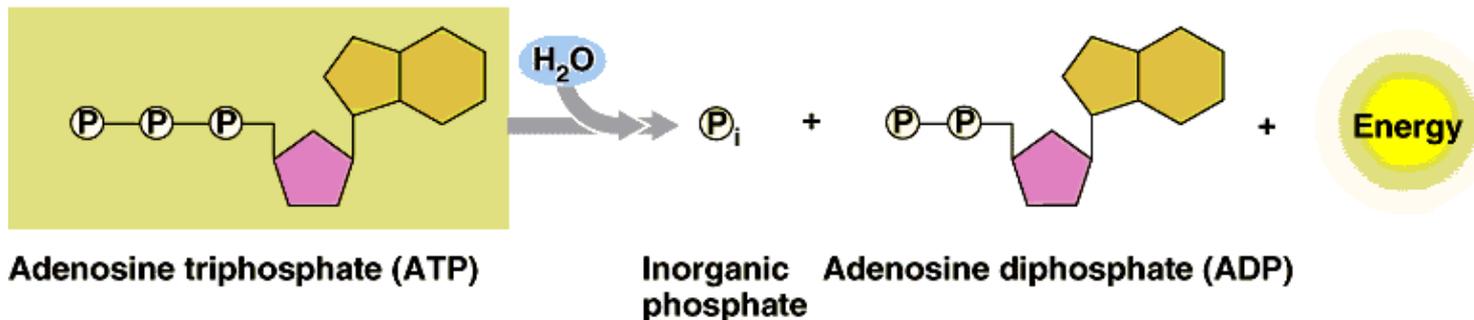


$\Delta G > 0$ = Réaction **endergonique** = impossible

Réactions couplées

Exemple: 1^{ère} réaction de la Glycolyse

Glucose + ATP  Glucose-6-Phosphate + ADP

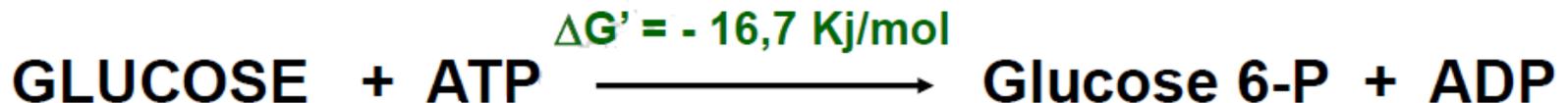
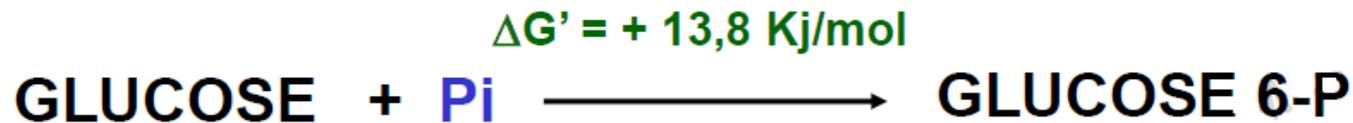


Or $\Delta G < 0$ = Réaction très **exergonique**

Réactions couplées

Exemple: 1^{ère} réaction de la Glycolyse

Si on couple



QCM 1

- A) Le Glycogène est un bon exemple d'hétéroside
- B) Les glycoprotéines ont un rôle majeur à l'intérieur du cytosol des cellules
- C) La liaison N-glycosidique impliquera toujours un Aspartate présent dans une séquence consensus
- D) La liaison O-glycosidique impliquera uniquement des A.A à chaîne latérale polaire et non chargée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Le Glycogène est un bon exemple d'hétéroside
- B) Les glycoprotéines ont un rôle majeur à l'intérieur du cytosol des cellules
- C) La liaison N-glycosidique impliquera toujours un Aspartate présent dans une séquence consensus
- D) La liaison O-glycosidique impliquera uniquement des A.A à chaîne latérale polaire et non chargée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Le Glycogène est un bon exemple d'hétéroside
- B) Les glycoprotéines ont un rôle majeur à l'intérieur du cytosol des cellules
- C) La liaison N-glycosidique impliquera toujours un Aspartate présent dans une séquence consensus
- D) La liaison O-glycosidique impliquera uniquement des A.A à chaîne latérale polaire et non chargée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Le Glycogène est un bon exemple d'hétéroside
- B) Les glycoprotéines ont un rôle majeur à l'intérieur du cytosol des cellules
- C) La liaison N-glycosidique impliquera toujours un Aspartate présent dans une séquence consensus
- D) La liaison O-glycosidique impliquera uniquement des A.A à chaîne latérale polaire et non chargée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Le Glycogène est un bon exemple d'hétéroside
- B) Les glycoprotéines ont un rôle majeur à l'intérieur du cytosol des cellules
- C) La liaison N-glycosidique impliquera toujours un Aspartate présent dans une séquence consensus
- D) La liaison O-glycosidique impliquera uniquement des A.A à chaîne latérale polaire et non chargée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 1

- A) Le Glycogène est un bon exemple d'hétéroside
- B) Les glycoprotéines ont un rôle majeur à l'intérieur du cytosol des cellules
- C) La liaison N-glycosidique impliquera toujours un Aspartate présent dans une séquence consensus
- D) La liaison O-glycosidique impliquera uniquement des A.A à chaîne latérale polaire et non chargée
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) G représente l'enthalpie libre, c'est-à-dire l'énergie utilisable d'une molécule
- B) Si $\Delta G < 0$: la réaction sera exergonique et thermodynamiquement favorable
- C) L'ATP possède 3 liaisons à haut potentiel énergétique
- D) La première étape de la glycolyse n'est possible que grâce au couplage énergétique
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) G représente l'enthalpie libre, c'est-à-dire l'énergie utilisable d'une molécule
- B) Si $\Delta G < 0$: la réaction sera exergonique et thermodynamiquement favorable
- C) L'ATP possède 3 liaisons à haut potentiel énergétique
- D) La première étape de la glycolyse n'est possible que grâce au couplage énergétique
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) G représente l'enthalpie libre, c'est-à-dire l'énergie utilisable d'une molécule
- B) Si $\Delta G < 0$: la réaction sera exergonique et thermodynamiquement favorable
- C) L'ATP possède 3 liaisons à haut potentiel énergétique
- D) La première étape de la glycolyse n'est possible que grâce au couplage énergétique
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) G représente l'enthalpie libre, c'est-à-dire l'énergie utilisable d'une molécule
- B) Si $\Delta G < 0$: la réaction sera exergonique et thermodynamiquement favorable
- C) L'ATP possède 3 liaisons à haut potentiel énergétique
- D) La première étape de la glycolyse n'est possible que grâce au couplage énergétique
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) G représente l'enthalpie libre, c'est-à-dire l'énergie utilisable d'une molécule
- B) Si $\Delta G < 0$: la réaction sera exergonique et thermodynamiquement favorable
- C) L' ATP possède 3 liaisons à haut potentiel énergétique
- D) La première étape de la glycolyse n'est possible que grâce au couplage énergétique
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

QCM 2

- A) G représente l'enthalpie libre, c'est-à-dire l'énergie utilisable d'une molécule
- B) Si $\Delta G < 0$: la réaction sera exergonique et thermodynamiquement favorable
- C) L'ATP possède 3 liaisons à haut potentiel énergétique
- D) La première étape de la glycolyse n'est possible que grâce au couplage énergétique
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses