

PASS

LICENCE SANTÉ

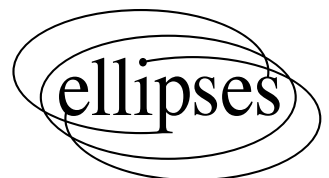


Biochimie structurale

Cours, fiches et QCM

- ▶ Tout le programme en fiches synthétiques
- ▶ Exercices et QCM corrigés
- ▶ Schémas et illustrations

Dr. Lydie Bret
Dr. Clément Delcamp



PASS

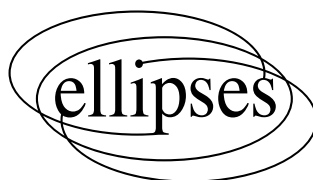
LICENCE SANTÉ



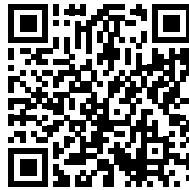
Biochimie structurale

Cours, fiches et QCM

Lydie Bret
Clément Delcamp



Retrouvez tous les titres de la collection « PASS – Licence santé »
sur <http://www.editions-ellipses.fr>



ISBN 9782340-040465
©Ellipses Édition Marketing S.A., 2020
32, rue Bague 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

A Samuel

A Monique DUCOS de LAHITTE

AVANT-PROPOS

Cet ouvrage se propose d'accompagner les étudiants inscrits dans une filière de formation en santé humaine et animale (PASS, Santé médecine/pharmacie 2^{ème} et 3^{ème} année, Classes préparatoires BCPST et CPI, cursus vétérinaire) ou en Sciences de la Vie et de la Terre (licence) dans leur apprentissage du programme de Biochimie / Biomolécules.

L'intégralité des thèmes est développée au travers de 4 chapitres, chacun composé de fiches synthétiques illustrées par de nombreux schémas permettant une compréhension aisée et facilitant les révisions des étudiants.

Au total, plus d'une centaine d'exercices d'applications intégralement corrigés concluent chaque thème abordé.

Le Docteur Lydie BRET (Docteur Vétérinaire, Maître de Conférences agrégé en Biochimie et Biophysique médicales) et le Docteur Clément DELCAMP (Docteur en Pharmacie) ont cherché à faciliter l'apprentissage de cette matière tant redoutée par les étudiants au travers de ce livre en la rendant la plus ludique et logique possible.

L'expérience acquise depuis de nombreuses années auprès de jeunes étudiants en formation leur a permis de trouver des techniques pédagogiques simples et efficaces dans la hiérarchisation, la compréhension et la mémorisation des données présentées. C'est dans cette optique que cet ouvrage a été conçu et qu'il espère réconcilier le lecteur avec les aspects moléculaires de la vie.

SOMMAIRE

PREFACE	11
SECTION I – GLUCIDES.....	13
I. OSES	
I.1. DONNÉES STRUCTURALES GÉNÉRALES	
I.1.1. Classification structurale	16
I.1.2. Stéréochimie / Représentation de Fisher / Filiation structurale des oses.....	17
I.1.3. Cyclisation et anomérie / Mutarotation / Conformations	22
I.2. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET DÉRIVÉS D’OSES	
I.2.1. Propriétés d’Oxydoréduction / Dérivés acides et polyols	
1.1. <i>Oxydation et dérivés acides</i>	29
1.2. <i>Réduction et dérivés réduits</i>	34
1.3. <i>Cas particulier de l’acide L Ascorbique (ou Vitamine C)</i>	36
I.2.2. Oses aminés	
2.1. <i>Hexosamines</i>	38
2.2. <i>Autres oses aminés</i>	39
I.3. EXERCICES ET QCM	
I.3.1. Textes	
1.1. <i>Exercices et QCM d’apprentissage</i>	41
1.2. <i>Exercices et QCM de révisions</i>	50
I.3.2. Corrigés	
2.1. <i>Exercices et QCM d’apprentissage</i>	57
2.2. <i>Exercices et QCM de révisions</i>	71
II. OSIDES	
II.1. LA LIAISON OSIDIQUE	75
II.2. HOLOSIDES REMARQUABLES	
II.2.1. Diholosides	76
II.2.2. Polyhosides	
2.1. <i>Homopolyhosides</i>	
2.1.1. Homopolyhosides de structure : cellulose et chitine	78
2.1.2. Homopolyhosides de réserve : Glucanes et Fructanes	81
2.2. <i>Hétéropolyhosides</i>	
2.2.1. Glycosaminoglycane	89
2.2.2. Cas particulier des glycosaminoglycane bactériens	92
II.3. HÉTÉROSIDES	
II.3.1. Protéoglycane	93
II.3.2. Glycoconjugués	
2.1. <i>Glycoprotéines</i>	100
2.2. <i>Glycolipides</i>	101

II.4. PRINCIPES DE DÉTERMINATION D'UNE STRUCTURE	
OLIGOSACCHARIDIQUE	101
II.5. EXERCICES ET QCM	
II.5.1. Textes	
1.1. <i>Exercices et QCM d'apprentissage</i>	103
1.2. <i>Exercices et QCM de révisions</i>	115
II.5.2. Corrigés	
2.1. <i>Exercices et QCM d'apprentissage</i>	117
2.2. <i>Exercices et QCM de révisions</i>	129
SECTION II – LIPIDES	131
I. ACIDES GRAS	
I.1. DONNÉES STRUCTURALES	
I.1.1. Structure et nomenclature des acides gras	
1.1. <i>Cas des acides gras saturés</i>	134
1.2. <i>Cas des acides gras insaturés</i>	135
I.1.2. Propriétés physiques et chimiques	139
I.2. DÉRIVÉS D'INTÉRÊT : ÉICOSANOÏDES	
I.2.1. Généralités et Classification	143
I.2.2. Prostanoïdes	
2.1. <i>Prostaglandines</i>	143
2.2. <i>Autres prostanoïdes (Prostacyclines et Thromboxanes)</i>	147
I.2.3. Leucotriènes, Lipoxines et Hépoxilines	
3.1. <i>Leucotriènes</i>	148
3.2. <i>Lipoxines et Hépoxilines</i>	150
I.2.4. Éicosaènes (éicosatriènes)	151
I.2.5. Implications biologiques	
5.1. <i>Dérivés cycliques (prostanoïdes)</i>	152
5.2. <i>Autres éicosanoïdes (dérivés linéaires)</i>	154
I.3. EXERCICES ET QCM	
I.3.1. Textes	
1.1. <i>Exercices et QCM d'apprentissage</i>	155
1.2. <i>Exercices et QCM de révisions</i>	165
I.3.2. Corrigés	
2.1. <i>Exercices et QCM d'apprentissage</i>	171
2.2. <i>Exercices et QCM de révisions</i>	182
II. GLYCÉRIDES	
II.1. GLYCÉRIDES SIMPLES	
II.1.1. Glycérol	186
II.1.2. Cas des glycérides simples	186

II.2. GLYCÉROPHOSPHOLIPIDES

II.2.1. Glycérol phosphate	189
II.2.2. Structures générales	190
II.2.3. Cas particuliers	195

II.3. EXERCICES ET QCM

II.3.1. Textes	198
II.3.2. Corrigés	212

III. SPHINGOLIPIDES**III.1. SPHINGOSINE** 231**III.2. CÉRAMIDES** 232**III.3. SPHINGOMYÉLINES ET SPHINGOLIPIDES**

III.3.1. Sphingomyélines	233
III.3.2. Sphingoglycolipides ou Glycosphingolipides	
2.1. <i>Cas des cérébrosides</i>	234
2.2. <i>Cas des gangliosides</i>	236

III.4. EXERCICES ET QCM

III.4.1. Textes	238
III.4.2. Corrigés	245

IV. DERIVES TERPENES**IV.1. UNITÉS ISOPRÈNES** 252**IV.2. STÉROLS ET DÉRIVÉS**

IV.2.1. Stérols naturels	253
IV.2.2. Dérivés stéroïdes	
2.1. <i>Acides biliaires</i>	258
2.2. <i>Hormones stéroïdes</i>	
2.2.1. Hormones stéroïdes à 21 C	261
2.2.2. Hormones stéroïdes sexuelles : Androgènes et Oestrogènes...	264
2.2.3. Vitamines D	267

IV.3. VITAMINES LIPOSOLUBLES A, E, K

IV.3.1. Vitamines A	269
IV.3.2. Vitamines E	273
IV.3.3. Vitamines K	276

IV.4. EXERCICES ET QCM

IV.4.1. Textes	278
IV.4.2. Corrigés	289

V. CIRCULATION DES LIPIDES : LES LIPOPROTÉINES

V.1. ORGANISATION GÉNÉRALE – CLASSIFICATION 303

V.2. DEVENIR DES LIPOPROTÉINES – ÉCHANGES MOLÉCULAIRES

V.2.1. Cas des Chylomicrons	308
V.2.2. Cas des VLDL, IDL et LDL	312
V.2.3. Cas des HDL	319

V.3. EXERCICES ET QCM

V.3.1. Textes	322
V.3.2. Corrigés	340

SECTION III – PROTIDES 357

I. ACIDES α -AMINÉS

I.1. GÉNÉRALITÉS

I.1.1. Définition	359
I.1.2. Propriétés générales	
2.1. <i>Propriétés physiques</i>	360
2.2. <i>Réactivité chimique</i>	361

I.2. ÉTUDES SPÉCIFIQUES DES ACIDES α -AMINÉS

I.2.1. Groupe des hydrophobes et assimilés	
1.1. <i>Acides α-aminés aliphatiques : Gly, Ala, Val, Leu, Ile</i>	367
1.2. <i>Acides α-aminés aromatiques : Phe, Tyr, Trp</i>	368
1.3. <i>Autres acides α-aminés (relativement) hydrophobes : Met, Pro</i>	373
I.2.2. Groupe des polaires	
2.1. <i>Acides α-aminés hydroxylés : Ser, Thr</i>	374
2.2. <i>Acide α-aminé thiolé : Cys</i>	376
2.3. <i>Acides α-aminés carboxylés (diacides) : Asp, Glu</i>	377
2.4. <i>Acides α-aminés diazotés : Asn, Gln / Lys, Arg, Orn / His</i>	381

I.3. EXERCICES ET QCM

I.3.1. Textes	388
I.3.2. Corrigés	398

II. PEPTIDES – POLYPEPTIDES - PROTEINES

II.1. ORGANISATION STRUCTURALE GÉNÉRALE

II.1.1. Liaison peptidique et séquence (structure primaire)	412
II.1.2. Structures secondaires : hélice α , feuilletts plissés β , coudes et boucles	416
II.1.3. Structures supersecondaires	
3.1. <i>Structures supersecondaires à brins β</i>	418
3.2. <i>Structures supersecondaires à hélices α</i>	419
3.3. <i>Structures supersecondaires mixtes (brin β et hélice α)</i>	420

II.1.4. Structures tertiaires et quaternaires / Domaines fonctionnels	
4.1. Définitions	421
4.2. Domaines fonctionnels	423
II.2. MÉTHODES D'ÉTUDE	
II.2.1. Techniques de séparation	
1.1. <i>Techniques de séparation en fonction de la solubilité, de la charge, du pHi</i>	
1.1.1. Chromatographie de partage	424
1.1.2. Chromatographie échangeuse d'ions	425
1.1.3. Electrophorèse en conditions non dénaturantes	425
1.1.4. Focalisation isoélectrique	426
1.2. <i>Techniques de séparation en fonction du poids moléculaire</i>	
1.2.1. Gel filtration (chromatographie d'exclusion)	428
1.2.2. Electrophorèse en conditions dénaturantes (SDS PAGE) ..	428
II.2.2. Techniques d'identification	
2.1. <i>Western blot</i>	429
2.2. <i>Chromatographie d'affinité</i>	430
2.3. <i>Séquençage</i>	430
II.2.3. Techniques de détermination de la structure 3D	
3.1. <i>Méthodes physiques</i>	434
3.2. <i>Méthodes prédictives</i>	434
II.3. ETUDES SPÉCIFIQUES DE QUELQUES PEPTIDES / PROTÉINES	
II.3.1. Peptides	
1.1. <i>Peptides de synthèse non ribosomiale</i>	435
1.2. <i>Peptides de synthèse ribosomiale</i>	438
II.3.2. Protéines	
2.1. <i>Collagènes</i>	441
2.2. <i>Myoglobine et Hémoglobine</i>	442
2.3. <i>Immunoglobulines</i>	445
2.4. <i>Exemples de récepteurs membranaires</i>	
2.4.1. Récepteurs à activité intrinsèque tyrosine kinase	445
2.4.2. Récepteurs couplés à des protéines G	447
2.5. <i>Prions</i>	448
II.4. EXERCICES ET QCM	
II.4.1. Textes	449
II.4.2. Corrigés	466
SECTION IV – ENZYMES ET COENZYMES	489
<u>I. PRINCIPES STRUCTURAUX ET FONCTIONNELS</u>	
I.1. ORGANISATION GÉNÉRALE	491
I.1.1. Classification des enzymes	495
I.1.2. Principales coenzymes	
2.1. <i>Coenzymes d'oxydoréduction</i>	496

2.2. <i>Coenzymes des transférases</i>	
2.1. Cas des carboxylations : biotine et vitamines K	501
2.2. Cas des méthylation : SAM, folates et cobalamine	503
2.3. Cas des décarboxylations des acéto-acides : Thiamine pyrophosphate	508
2.4. Cas des transferts des acyles : Coenzyme A	509
2.5. Cas particulier des acides α-aminés : Pyridoxal phosphate	510

I.2. DONNÉES CINÉTIQUES

I.2.1. Généralités, définitions	515
I.2.2. Application aux réactions enzymatiques	516
I.2.3. Cas de la cinétique michaelienne	519
I.2.4. Réactions à plusieurs substrats	524

I.3. EXERCICES ET QCM

I.3.1. Textes	525
I.3.2. Corrigés	547

II. REGULATION DE LA FONCTION ENZYMATIQUE

II.1. INFLUENCE DES PARAMÈTRES PHYSIQUES : TEMPÉRATURE ET PH

II.1.1. Cas de la température	577
II.2.2. Cas du pH	579

II.2. OCCUPATION DU SITE CATALYTIQUE

II.2.1. Inhibition par excès de substrat	580
II.2.2. Inhibition compétitive.....	581

II.3. REGULATION ALLOSTÉRIQUE

II.3.1. Allostérie hétérotrope	
1.1. <i>Cas général</i>	584
1.2. <i>Cas particulier de l'inhibition incompétitive</i>	587
1.3. <i>Cas particulier de l'inhibition non compétitive</i>	590
II.3.2. Cas des enzymes « allostériques »	
2.1. <i>Définition et organisation structurale</i>	594
2.2. Coopérativité et allostérie homotrope	595
2.3. Allostérie hétérotrope	596

II.4. AUTRES MÉCANISMES DE RÉGULATION

II.4.1. Modifications chimiques	
1.1. <i>Phosphorylation / déphosphorylation</i>	598
1.2. <i>Protéolyse</i>	602
1.3. <i>Autres modifications chimiques</i>	603
II.4.2. Régulation de l'expression enzymatique	604

II.5. EXERCICES ET QCM

II.5.1. Textes	605
II.5.2. Corrigés	631

PREFACE

Cet ouvrage allie des cours détaillés, des fiches de synthèse et des exercices intégralement corrigés qui assurent la compréhension et l'assimilation des structures des Biomolécules. La maîtrise de telles notions fondamentales est indispensable à tout étudiant se destinant à une carrière scientifique et médicale.

Il a été conçu par :

- Le Docteur Lydie BRET
 - Docteur Vétérinaire,
 - Maître de Conférences agrégée de Biophysique et Biochimie Médicales
 - Enseignante à l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse et au sein de la Prépa Privée Sciences Plus à Toulouse
- Le Docteur Clément DELCAMP
 - Docteur en Pharmacie,
 - Enseignant et Associé au sein de la Prépa Privée Cours DUCOS à Toulouse.

Leurs parcours universitaires respectifs et leurs expériences pédagogiques acquises depuis de nombreuses années leur ont permis d'identifier les problèmes spécifiques rencontrés dans l'apprentissage de cette matière réputée difficile, mais passionnante, qui exige de la rigueur, de la logique et une grande curiosité.

La connaissance des Biomolécules reste un prérequis incontestable dans le cursus des futurs professionnels des secteurs de Santé (Médecine, Pharmacie, Vétérinaire), ce qui explique qu'elle garde, malgré les réformes successives, une place centrale.

Ce livre est complémentaire des cours magistraux de Biomolécules et de Biochimie. Il permettra aux étudiants de revoir, de maîtriser l'ensemble des notions avec plus de finesse et d'assurance, mais également d'acquérir de la rapidité dans la résolution d'exercices de difficulté croissante, répondant aux diverses exigences des professeurs universitaires.

« Ce n'est que par un travail régulier et un entraînement assidu puisque ludique que les étudiants prendront un réel plaisir à appréhender les aspects moléculaires du vivant, clé indispensable à toute réussite professionnelle. Intégré dans une hygiène de vie réfléchie et adaptée, le travail personnel couplé à une curiosité insatiable joue un rôle prépondérant dans leur formation en décuplant une des plus belles qualités humaines, la persévérance. Croire en soi et se donner les moyens d'accomplir ses objectifs au quotidien sont deux clés pour un épanouissement intellectuel et professionnel.

« Je suis maître de mon destin et capitaine de mon âme » Invictus William Ernest Henley

Bon courage, prenez de la peine, et que les succès jalonnent vos parcours ! »

Drs BRET et DELCAMP

SECTION I : GLUCIDES

INTRODUCTION GENERALE – CLASSIFICATION

Les glucides ou saccharides sont des composés organiques essentiels des cellules ayant des rôles structuraux et métaboliques (figure 1). En effet, à titre structural, ils entrent dans la **composition de métabolites fondamentaux** tels que les acides nucléiques, certaines vitamines et coenzymes et assurent des rôles de **soutien de la structure cellulaire** comme, par exemple, la cellulose des parois des cellules végétales. D'un point de vue métabolique, ils jouent un **rôle énergétique** très important quantitativement et qualitativement. Les glucides apportent 40 à 50% des apports caloriques de l'alimentation d'un omnivore (20 à 30% chez un carnivore) et la valeur calorique de 1 g de glucides est de 4 kcal (17 kJ). Certains d'entre eux, tels que le glycogène, constituent des **réserves énergétiques** majeures. Puisque, d'une part, tous les glucides peuvent être synthétisés à partir du glucose, que d'autre part, tous les glucides finissent convertis en glucose dans l'organisme, et enfin que le glucose constitue le seul carburant énergétique chez le fœtus, le glucose est le glucide énergétique essentiel. Enfin, les glucides contribuent à la mise en place de signaux de **reconnaissance cellulaire** et à la formation des **déterminants antigéniques**.

FIGURE 1 : IMPORTANCE DES GLUCIDES (SACCHARIDES):

Rôles structuraux :

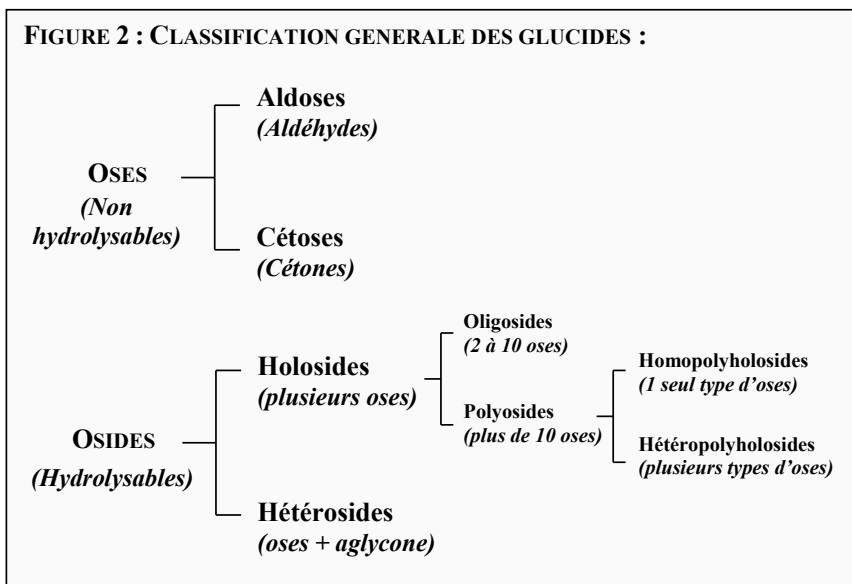
- Métabolites fondamentaux (acides nucléiques, vitamines et coenzymes)
- Soutien cellulaire (cellulose)

Rôles métaboliques :

- Substrats énergétiques (4 kcal/g – 40 à 50% de la ration chez un omnivore)
 - Utilisation directe (glucose)
 - Réserve énergétique (glycogène)
- Signalisation cellulaire / déterminant antigénique

Les glucides sont répartis en deux groupes, les **oses** et les **osides** (figure 2). Les oses ou glucides simples ou monosaccharides sont les unités de base des glucides et sont donc non hydrolysables. Anciennement dénommés hydrates de carbone, leur formule chimique brute est $(\text{CH}_2\text{O})_n$ où $n \geq 3$ car ils comportent une chaîne carbonée polyhydroxylée dont l'extrémité est porteuse soit d'une fonction aldéhyde très réductrice dans le cas des **aldoses**, soit d'une fonction cétone moins réductrice dans le cas des **cétooses**. Les osides ou glucides complexes ou polysaccharides sont des polymères de plusieurs oses ou dérivés d'oses. Les **holosides** ne sont constitués que par des oses et, en fonction du nombre d'unités osidiques, on distingue les **oligosides** (constitués de 2 à 10 oses) et les **polyosides** (constitués de plus de 10 oses). Lorsqu'un seul type d'ose est représenté, le polyoside est qualifié d'**homopolyholoside** et lorsque plusieurs types d'oses coexistent, on parle d'**hétéropolyholoside**. Les **hétérosides** sont des glucides complexes dont l'hydrolyse libère des oses et une fraction non glucidique appelée **groupement aglycone**.

FIGURE 2 : CLASSIFICATION GENERALE DES GLUCIDES :



I. OSES

I.1. DONNEES STRUCTURALES GENERALES

I.1.1. Classification structurale

De formule chimique brute générale $(\text{CH}_2\text{O})_n$ avec $n \geq 3$, on classe les oses en fonction du nombre de carbones constitutifs et de la nature du groupement carbonyle de la chaîne carbonée (figure 3).

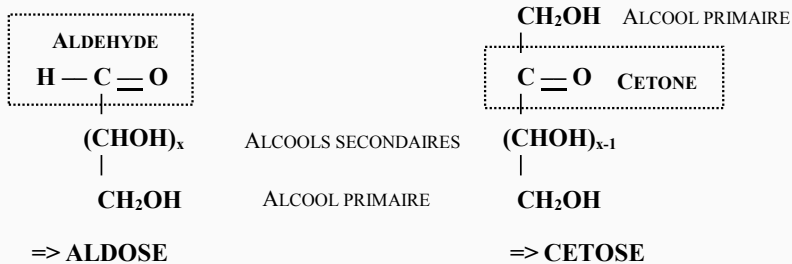
Les oses les plus petits possèdent 3 atomes de carbone et sont des trioses. Ceux avec 4, 5, 6, 7 etc... atomes de carbone sont respectivement des tétroses, des pentoses, des hexoses, des heptoses...

Lorsque le groupe carbonyle est un **aldéhyde**, l'ose est un **aldose**, et lorsque le carbonyle est une **cétone**, l'ose est un **cétose**. En ce qui concerne la dénomination des cétones, on insère très souvent « ul » entre le suffixe « ose » et le nom de l'ose ; par exemple, le ribulose est le cétose correspondant au ribose. Dans tous les cas, le dernier carbone de la chaîne carbonée est impliqué dans une fonction alcool primaire. Dans le cas des aldoses, le **carbone n°1 (C1)** est inclus dans la fonction **aldéhyde**, tandis que dans le cas des **cétones**, le C1 se retrouve dans une fonction alcool primaire et le **carbone n°2 (C2) est une cétone**. Enfin, tous les autres carbones de la chaîne carbonée hydroxylée sont impliqués dans des fonctions alcools secondaires et sont donc des carbones asymétriques possédant 4 substituants différents. Lorsque seule la position du groupement carbonyle diffère entre 2 oses, ces derniers sont des **isomères de position ou de fonction**.

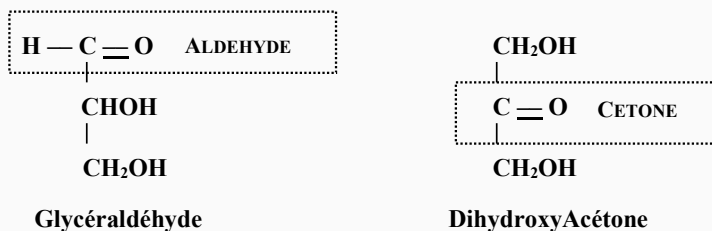
Il est à noter que l'on peut combiner dans la dénomination de l'ose, les 2 critères de classification : ainsi, un **cétopentose** est un cétose à 5 carbones, un **aldohexose** un aldose à 6 carbones....

FIGURE 3 : CLASSIFICATION STRUCTURALE DES OSES :

Formule générale : $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $n \geq 3$



TRIOSE : $n = 3$



TÉTROSE : $n = 4$ / PENTOSE : $n = 5$ / HEXOSE : $n = 6$

I.1.2. Stéréochimie – Représentation de Fisher – Filiation structurale des oses

Pour un carbone asymétrique, il existe 2 possibilités de projection des substituants latéraux de part et d'autre de la chaîne polycarbonée entraînant la formation de 2 stéréoisomères (ou isomères optiques). Soit x le **nombre de carbones asymétriques** pour un ose donné, il existe donc **2^x stéréoisomères**. L'**activité optique totale de l'ose correspond à la somme des activités optiques de chacun des carbones asymétriques**.

Parmi les stéréoisomères (figure 4), on distingue les **énantiomères** et les **diastéréoisomères**.

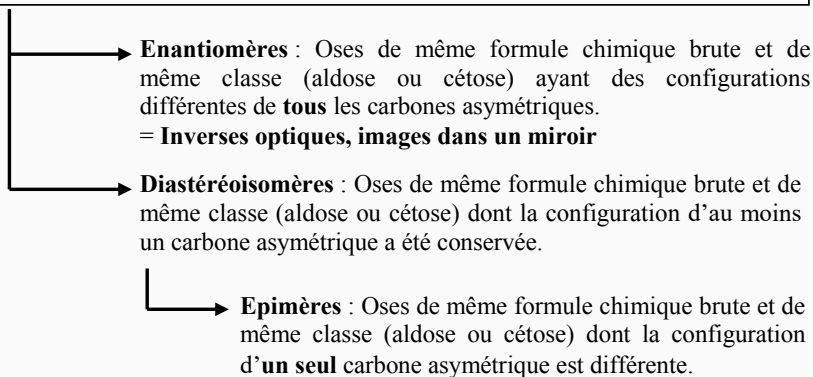
Un **énantiomère** est obtenu lorsque **les configurations de tous les carbones asymétriques** ont été simultanément **modifiées**. Par conséquent, l'activité optique totale de l'énantiomère présente la même valeur absolue que celle de l'ose initial mais est de signe opposé, ce qui vaut à l'énantiomère l'appellation d'**inverse optique**. On l'obtient en prenant l'image de l'ose initial dans un miroir.

Tous les autres stéréoisomères sont des **diastéréoisomères** pour lesquels la configuration d'au moins un carbone asymétrique a été conservée. Lorsque 2 oses ne diffèrent l'un de l'autre que par la configuration d'un seul carbone asymétrique, ils sont qualifiés d'**épimères** : par exemple, le mannose est l'épimère en 2 du glucose (seule la configuration du carbone n°2 a été permutée) et le galactose est l'épimère en 4 du glucose. A titre d'exemple, en milieu alcalin à froid, le D-glucose peut être isomérisé en D-fructose et épimérisé en 2 en D-mannose, ces réactions étant réversibles.

FIGURE 4 : STEREOCHIMIE DES OSES :

Stéréoisomères (isomères optiques) : Oses de même formule chimique brute et de même classe (aldose ou cétose) ayant des configurations différentes de leurs carbones asymétriques.

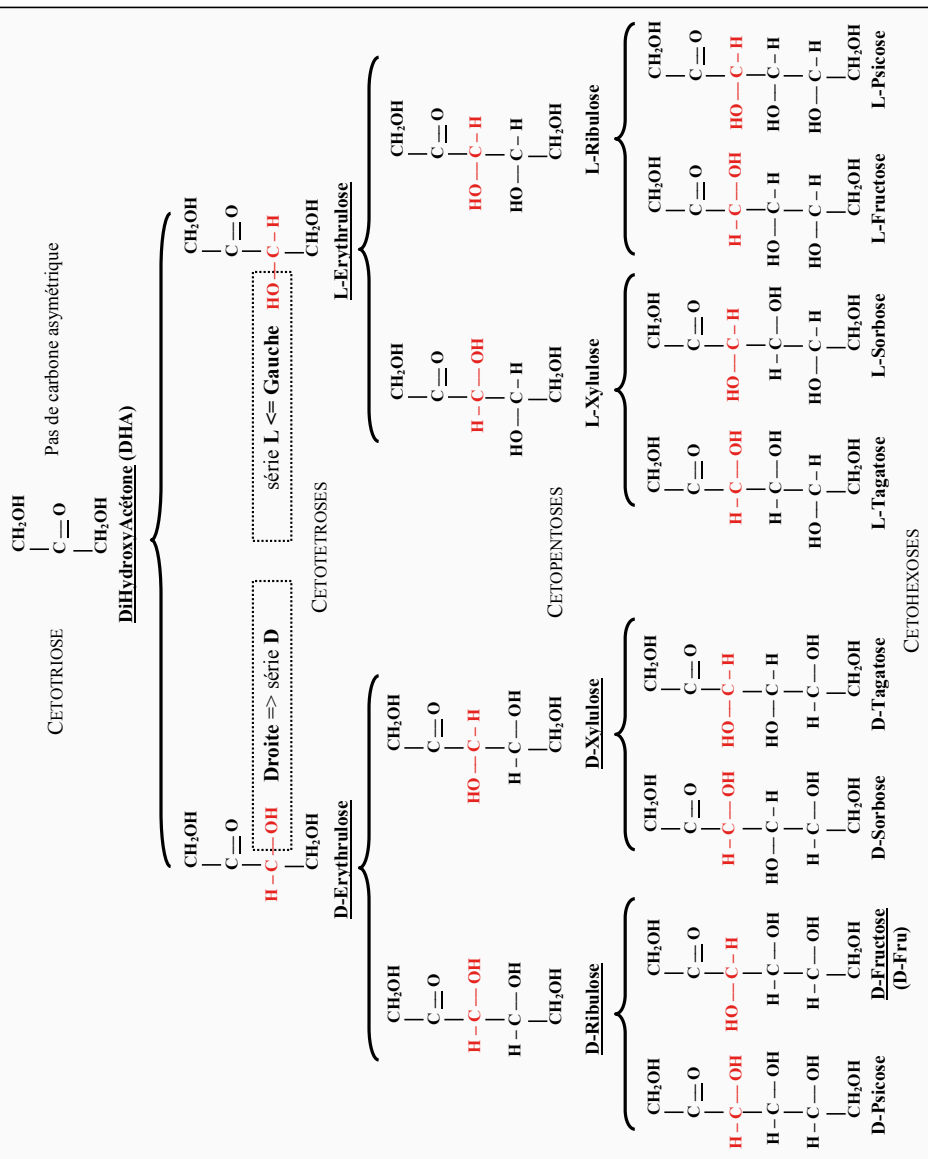
Soit x le nombre de carbones asymétriques, 2^x stéréoisomères



En ce qui concerne le glycéraldéhyde (aldotriose), il n'existe que 2 stéréoisomères possibles, le D (pour lequel l'hydroxyle porté par le carbone asymétrique est projeté à droite dans la représentation linéaire de Fisher) et le L (lorsque l'hydroxyle est projeté à gauche). **Kiliani et Fisher** ont montré qu'il était chimiquement possible de synthétiser des aldoses à partir du D-glycéraldéhyde (ou du L) en **insérant successivement un carbone asymétrique** (motif H – C – OH) **à partir du groupement aldéhyde** si bien que la configuration du carbone asymétrique le plus éloigné du carbonyle est conservée dans tous les aldoses ainsi obtenus. Les aldoses issus du D-glycéraldéhyde appartiennent donc à la série D (figure 5) et ceux issus du L-glycéraldéhyde appartiennent à la série L. Cependant, dans la nature, les oses de la série D sont les plus abondants. Néanmoins, **l'appartenance à la série D ou à la série L d'un ose est indépendante du signe de l'activité optique** de l'ose ; à titre d'exemple, le D-fructose est lévogyre alors que le L-idose est dextrogyre. Les structures des oses dont les noms sont soulignés sont à connaître.

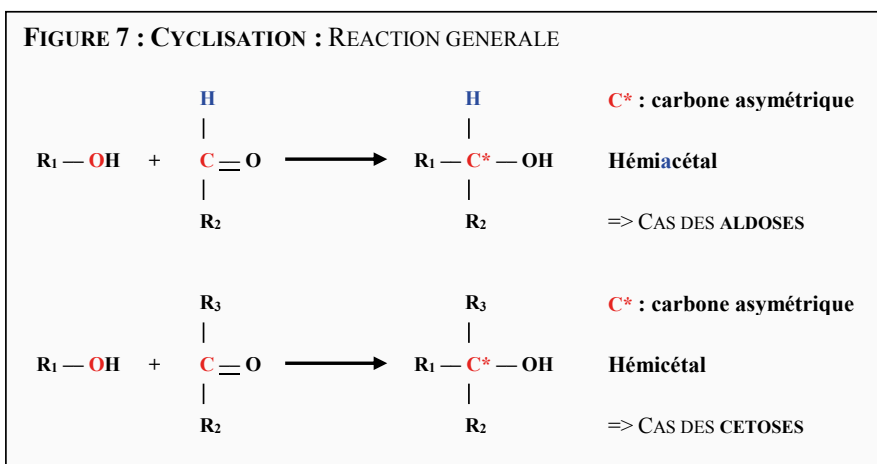
Par analogie avec les aldoses, on considère qu'il existe le même type de **filiation structurale des cétooses**, ceux de la série D résultant de l'allongement de la chaîne carbonée du D-érythrose et ceux de la série L de l'allongement du L-érythrose (figure 6).

FIGURE 6 : FILLATION STRUCTURALE DES CETOSES :



I.1.3. Cyclisation et anomérie – Mutarotation – Conformations

Les groupements alcools peuvent réaliser une attaque nucléophile sur le C du groupement carbonyle et conduire à la formation d'un **hémiacétal** si le carbonyle est inclus dans une fonction **aldéhyde** ou d'un **hémicétal** si le carbonyle est celui d'une fonction **cétone** (figure 7). Dans le cas des oses, cette réaction conduit à une cyclisation de la structure qui doit être suffisamment stable pour être pérenne (peu de forces de tension sur les liaisons covalentes) et à l'asymétrie du carbone du groupement carbonyle initial (soit le C1 pour les aldoses, soit le C2 pour les cétooses) liée à la formation d'un groupement hydroxyle.



Les formes cycliques suffisamment stables sont les cycles **furanne** (cycle à 5 chaînons comprenant 1 atome d'oxygène) et surtout les cycles **pyranne** (cycle à 6 chaînons comprenant 1 atome d'oxygène). Lorsque l'ose est sous forme furanne, on affecte le suffixe « furanose » à sa dénomination initiale et lorsqu'il est sous forme pyranne, le suffixe employé est « pyranose ». Les formes **furannes** sont obtenues lors de l'attaque par l'hydroxyle porté par le 4^{ème} **carbone** à partir du carbone du groupement carbonyle et les formes **pyrannes** lors de l'attaque par l'hydroxyle porté

par le **5^{ème} carbone** à partir du carbone du groupement carbonyle. Pour un même ose, les formes pyranes sont plus stables que les formes furannes. La formation de cycles à 7 carbones (ou plus) est possible pour des oses de plus de 6 carbones mais ils sont moins stables que les cycles furanne et pyranne.

Comme à l'issue de la réaction de cyclisation, le carbone du carbonyle initial est devenu asymétrique en raison de la formation du groupement hydroxyle, il en résulte la formation de 2 diastéréoisomères appelés spécifiquement des **anomères** (désignés par **α** ou **β**) et le carbone du carbonyle initial est qualifié de **carbone anomérique**.

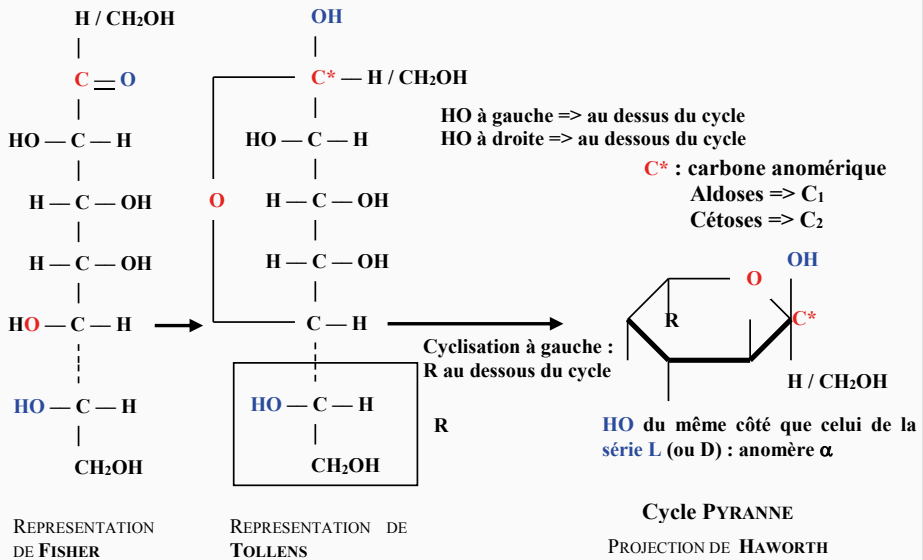
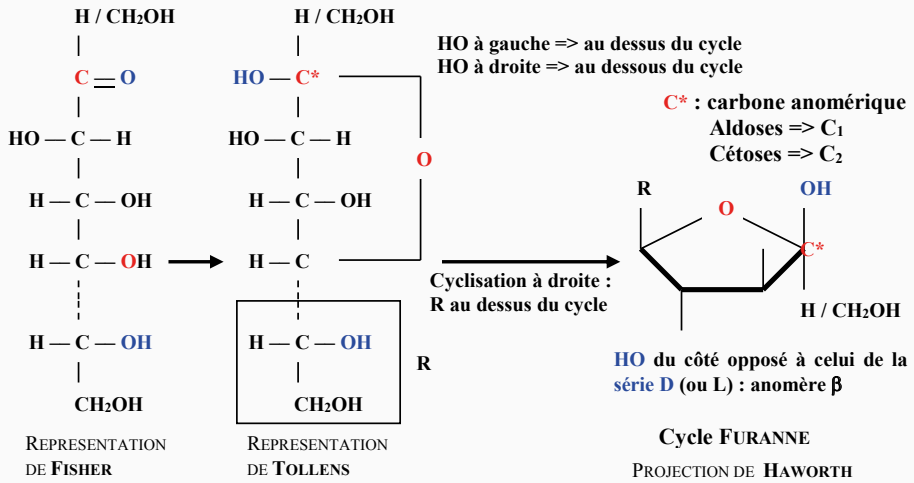
L'étape de cyclisation peut être schématisée à partir de la forme linéaire de l'ose (représentation de Fisher) par la **représentation de Tollens** et les formes cyclisées sont données par la **projection de Haworth**. Il existe plusieurs règles de conversion entre la représentation de Tollens et la projection de Haworth (figure 8) :

i) le reste de la chaîne carbonée reliée au carbone portant l'hydroxyle impliqué dans la cyclisation se retrouve **projeté au-dessus du cycle** formé si la **cyclisation se fait par la droite** sur la représentation de Tollens et **au-dessous** si la **cyclisation s'effectue par la gauche**.

ii) les hydroxyles des carbones intermédiaires (situés entre le carbone portant l'hydroxyle réactif et le carbone anomérique) placés **à droite** se projettent **au-dessous du cycle** de la projection de Haworth et ceux placés **à gauche** se retrouvent **au-dessus du cycle**

iii) l'anomère α est obtenu lorsque l'**hydroxyle formé** sur le carbone anomérique se projette du **même côté** que l'**hydroxyle porté par le dernier carbone asymétrique** définissant l'appartenance à la série D ou L et l'**anomère β** est obtenu lorsque l'**hydroxyle formé** se projette du **côté opposé**.

FIGURE 8 : CYCLISATION : REPRESENTATION DE TOLLENS ET PROJECTIONS DE HAWORTH



A titre d'exemple, les formes cycliques du D-glucose et du D-fructose sont présentées dans la figure 9.

