



Dr BAOU

BIOCHIMIE GENERALE
METABLITES PRIMAIRES

CHAPITRE I: GLUCIDES

- I. Introduction
- II. Importance biologique
- III. Monosaccharides
 - 1. Définition et nomenclature
 - 2. Fonctions chimiques
 - 3. Structure
- IV. Oligosaccharides
 - 1. Définition et nomenclature
 - 2. Structure
- V. Polysaccharides
 - 1. Définition
 - 2. Nomenclature et structure

CHAPITRE II: LIPIDES

- I. Acides gras (AG)
 - 1. Définition et importance
 - 2. Structure et nomenclature
- II. Triacylglycérols (TAG)
 - 1. Définition
 - 2. Nomenclature et structure
 - 3. Acides gras essentiels
- III. Autres constituants des lipides
 - 1. Insaponifiable
 - 2. Phospholipides

CHAPITRE III: PROTEINES

- I. Acides aminés
 - 1. Fonctions chimiques
 - 2. Nomenclature
 - 3. Structure
 - 4. Acides aminés essentiels
- II. Peptides
 - 1. Structure et notation
 - 2. Propriétés
- III. Protéines
 - 1. Définition
 - 2. Structure
 - 3. Rôle dans l'alimentation humaine

Chapitre1 : Glucides

I- Introduction :

Les glucides forment un groupe des composés très répandus de la surface du globe chez les végétaux et les animaux ou ils assurent le rôle structuraux et métaboliques. Certains représentent une sources d'énergie soit immédiatement utilisable (glucose), soit sous forme de réserves (amidon chez les végétaux et glycogènes chez les animaux).

D'autres ont un rôle structural ; polymères (cellulose, chitine...) sont aussi trouvés dans les parois cellulaires (rôle de protection). Certain sont des constituants des molécules fondamentales (acides nucléiques, coenzymes, vitamines...). D'autres sont enfin associés à des lipides membranaires ou à des protéines de reconnaissance. D'un point de vue chimiques les glucides sont des polyhydroxyaldehydes et des polyhydroxycetones ; ou des polymères capables de libérer les oses ou les osides.

II. Importance Biologique

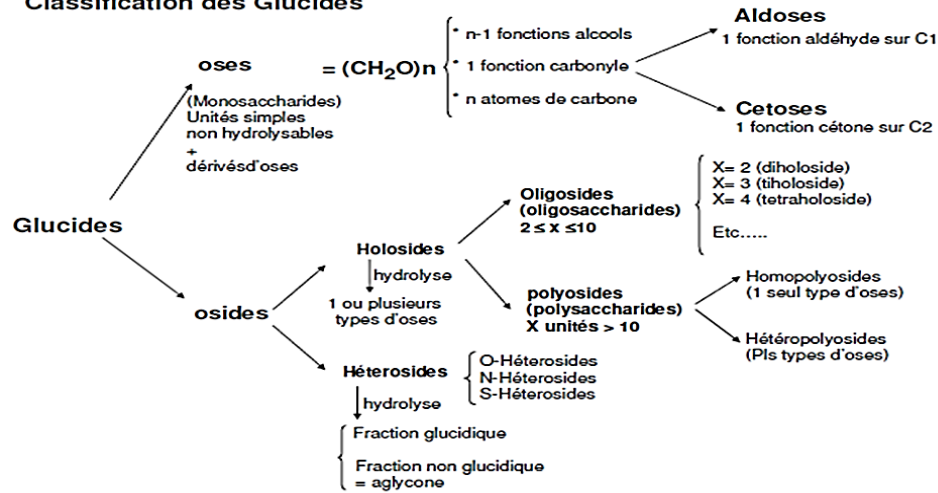
1. Rôle énergétique

- 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).

2. La place du glucose

- Principal carburant des tissus
- Seul carburant du fœtus
- Rôle fondamental car tous les glucides alimentaires sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie.
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.

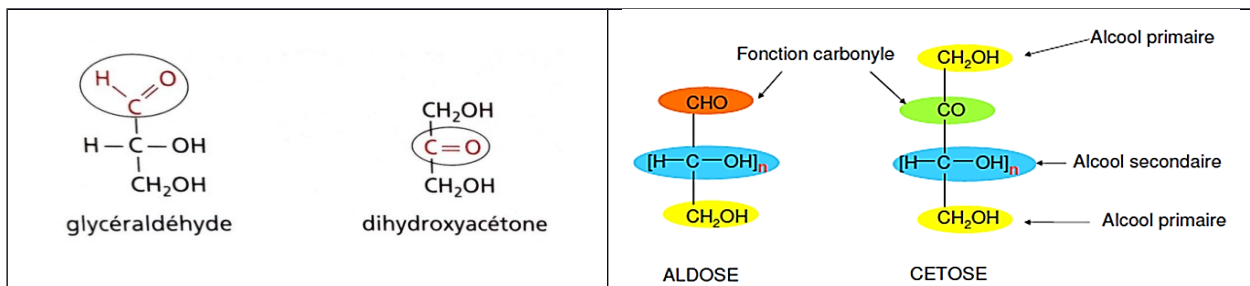
Classification des Glucides



III- Les Oses :

1 - Plan de base des oses

Les **oses**, ou encore **sucres simples (ou monosaccharides)** sont des molécules comportant à la fois plusieurs fonctions alcooliques et une fonction réductrice, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 carbones). Les oses les plus simple ont trois atomes de carbone et l'on distingue un aldotriose –le glycéraldéhyde et un cétotriose- la dihydroxyacétone.



Les deux fonctions carbonyles définies les deux familles d'oses un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un **cétose**.

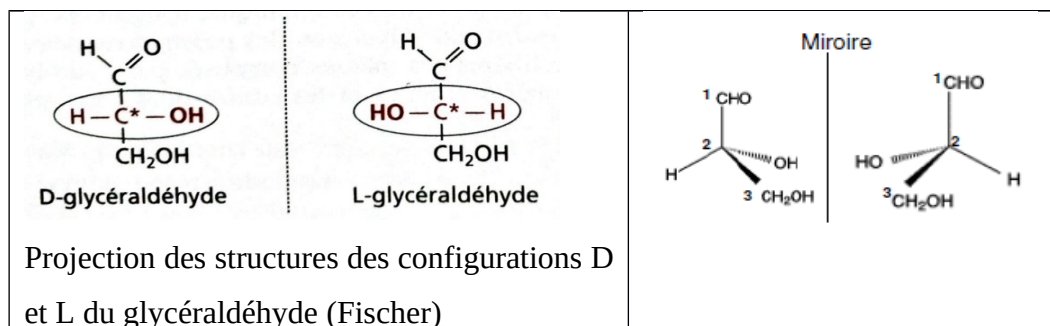
Appellation des oses le nombre de carbones de leur squelette (3 : **trioses**, 4 : **tétroses**, 5 pentoses, 6 hexoses etc....)

2. Isomérisie des oses

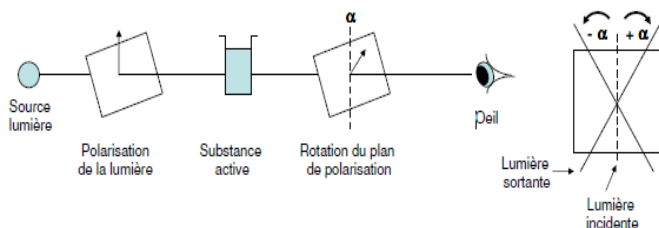
2.1. Chiralité : Exemple du glycéraldéhyde

Le carbone 2 du glycéraldéhyde est un carbone asymétrique (C*) puisqu'il porte quatre substituants différents, C'est un **centre de chiralité**. Donc il existe deux stéréo-isomères de

configuration le D-glyceraldehyde et le L-glyceraldehyde. L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C_{n-1}.

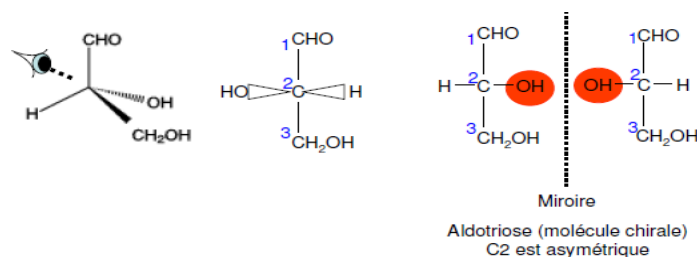


Ces deux formes sont l'image l'une de l'autre dans un miroir. Elles représentent un couple d'isomères optiques (ou d'énantiomères) dont les propriétés physiques et chimiques sont pratiquement toutes identiques sauf à l'exception de leur activité optique. Lorsque l'un dévie le plan de la lumière polarisée à droite, il est dextrogyre noté (+). L'autre le dévie à gauche, il est lévogyre noté (-)

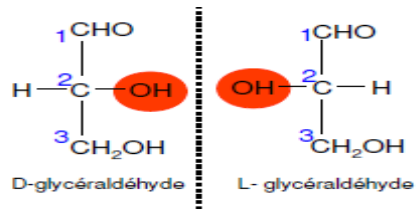


Convention de FISCHER- Projection de FISCHER

Cas du glycéraldéhyde



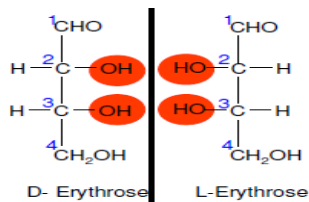
Les carbones C1, C2 et C3 sont dans le plan vertical et l'angle C1 C2 C3 a le sommet pointé vers l'observateur



C.2 Erythrose

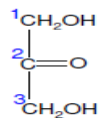
Aldotetrose (molécule chirale)

C2 et C3 sont asymétriques



Les carbones C2 et C3 sont
asymétriques
-> **2 centres de chiralité**

C.3. Cas de la dihydroxyacétone



Cétotriose (molécule achirale)
Aucun carbone asymétrique

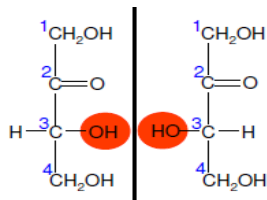
La dihydroxyacétone n'a pas d'activité optique

Pas de pouvoir rotatoire donc son image dans un miroir est-elle-même

C.4. L'érythrulose

Cétotetrose (molécule chirale)

C3 carbone asymétrique



Le carbone C3 est **asymétrique**
-> **1 centre de chiralité**

4- Diversité des oses

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques

a - Configuration absolue

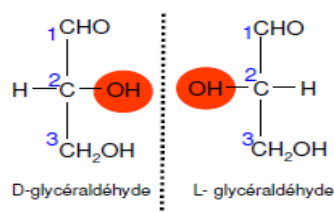
Tout carbone asymétrique (C*) est défini par sa **configuration absolue** qui décrit l'**arrangement dans l'espace** des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

Pour le glycéraldéhyde, deux configurations absolues sont possibles (1C*).

On a deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre.

Ce sont deux formes **stéréoisomères** du glycéraldéhyde cette stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation**.

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



NB : Un mélange équi-moléculaire des deux énantiomères d'une même molécule est appelé : **mélange racémique** (n'a pas d'activité optique).

* Chaque carbone asymétrique peut exister sous **deux états structuraux** distincts (deux **configurations absolues**),

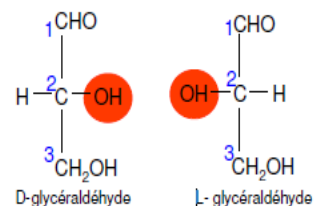
* Le nombre **n** des structures moléculaires possibles avec x carbones asymétriques suit une progression géométrique telle que : **n = 2^x**

* Ces structures moléculaires sont appelées **stéréoisomères**.

a.1 - Nomenclature R/S

La configuration absolue, R ou S, de chacun des carbones asymétriques est déterminée selon la convention de Cahn, Ingold et Prelog.

(Cf. cours chimie organique)



Dans cette nomenclature, le D-glycéraldéhyde est le 2R-triose, et le L-glycéraldéhyde est le 2S-triose.

Le D-(+)-glucose est le 2R,3S,4R,5R -hexose.

La nomenclature R/S est très précise mais peu parlante, surtout lorsqu'on en arrive à un nombre élevé de carbones. C'est pourquoi elle est assez peu utilisée en biochimie.

a.2 – Filiation et série de Fischer

La grande majorité des oses naturels appartient à la série D de Fischer, mais des oses de série L existent également.

Tout aldose dérive théoriquement d'un glycéraldéhyde par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique H-C-OH, selon le principe dit de la **filiation des oses** (voir **Synthèse de Kiliani-Fischer**).

* L'ose appartient à la **série D** de Fischer si sur le carbone **n-1** le OH est à droite sur la projection de Fischer.

* L'ose appartient à la **série L** si sur le carbone **n-1** OH est à gauche sur la projection de Fischer.
la série de Fischer est indiquée par un **D-** ou un **L-** placé devant le nom de l'ose.

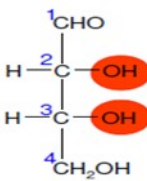
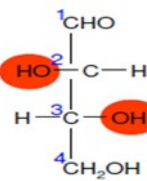
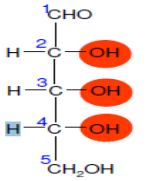
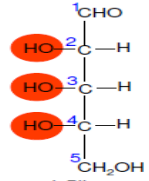
Remarque

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 ($= -92,4^\circ$). C'est d'ailleurs de là que leur viennent leurs anciens noms de dextrose et de lévulose, respectivement.

L'activité optique d'une molécule est la somme algébrique des activités optiques des C* qui la composent.

b – Configuration relative des oses

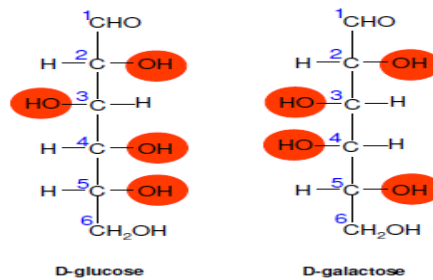
La configuration relative d'une molécule décrit globalement les configurations absolues des C*. Elle permet d'attribuer un nom commun à la molécule.

Deux carbones asymétriques adjacents ayant la même configuration absolue, R ou S, forment un couple érythro, tandis qu'ils forment un couple thréo si leurs configurations absolues sont opposées.  D-érythrose  D-thréose	Il existe un nom commun pour chaque combinaison de configurations. Ex : le ribose est un aldopentose dont les trois carbones asymétriques ont la même configuration absolue: ils sont érythro deux à deux.  D-Ribose  L-Ribose
---	---

C. Cas d'isomérisie

Epimérie : Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.

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



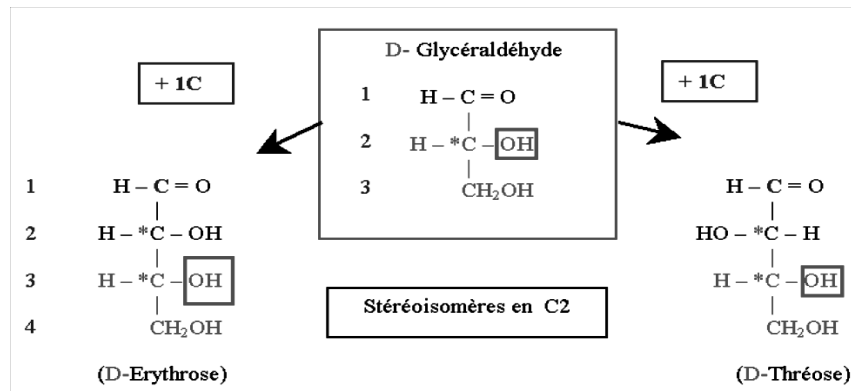
5. Filiation chimique des oses selon Fischer

1. Formation à partir du D-Glycéraldéhyde (par addition de C successifs)

Triose → Tétrose → Pentose → Hexose

3C 4C 5C 6C

Un Triose → Deux Tétroses



2. Série D et L des oses

2.1. Oses de la série D

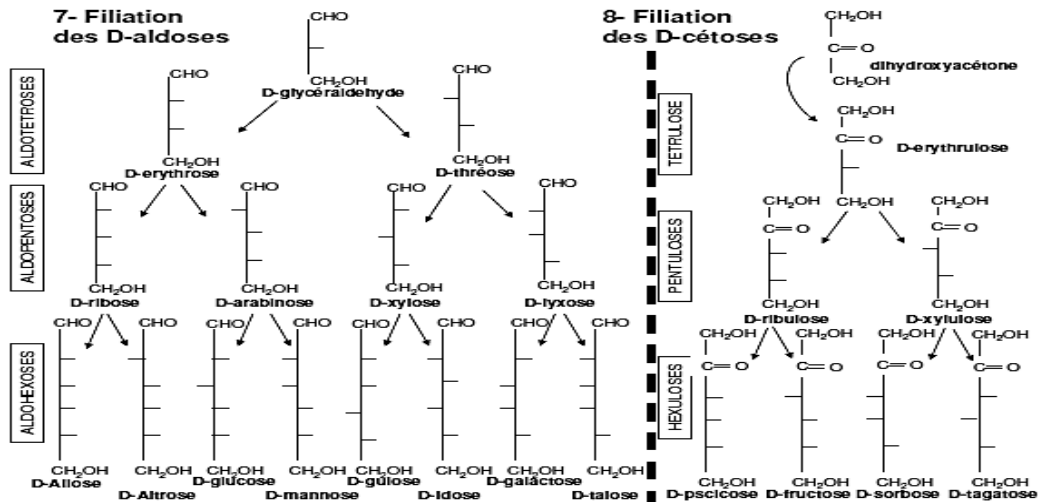
- Ils sont rattachés au D-Glycéraldéhyde : la configuration spatiale de l'hydroxyle porté par le C subterminal de l'ose (ou Carbone n-1) est identique à celle du D-Glycéraldéhyde.
- La plus grande majorité des oses naturels sont de la série D.

2.2. Oses de la série L

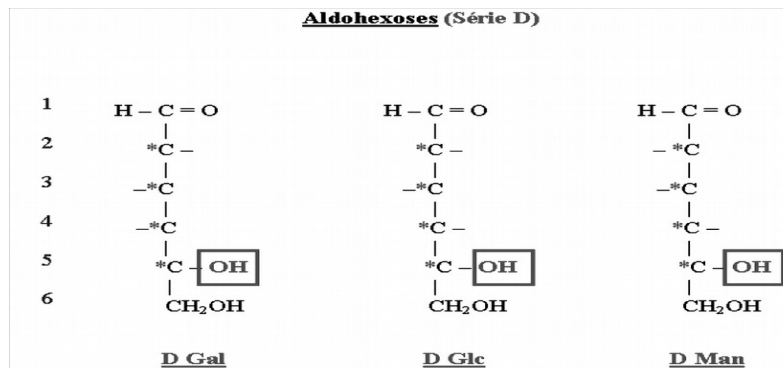
Ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde.

6. Filiation des oses selon Fischer (série D)

Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères (1 triose → 2 tétroses → 4 pentoses → 8 hexoses).

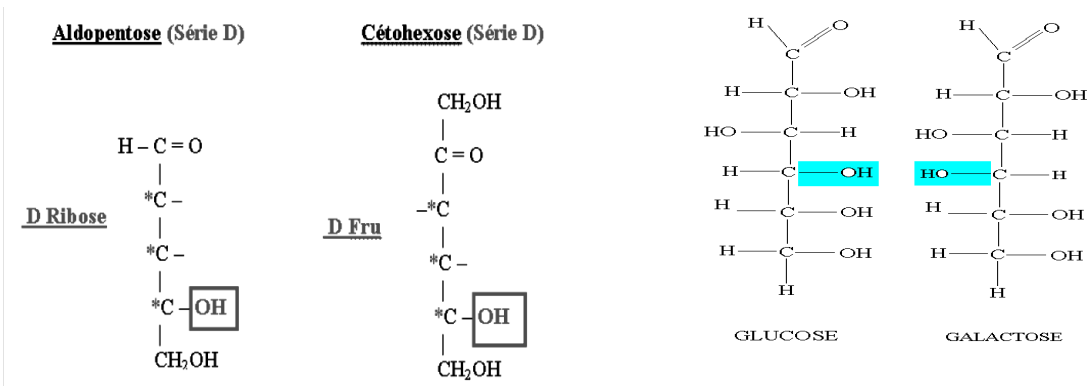


7. Principaux oses naturels selon Fischer



8. Epimères

- L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase).
- Le Galactose est épimère en 4 du Glucose. 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).

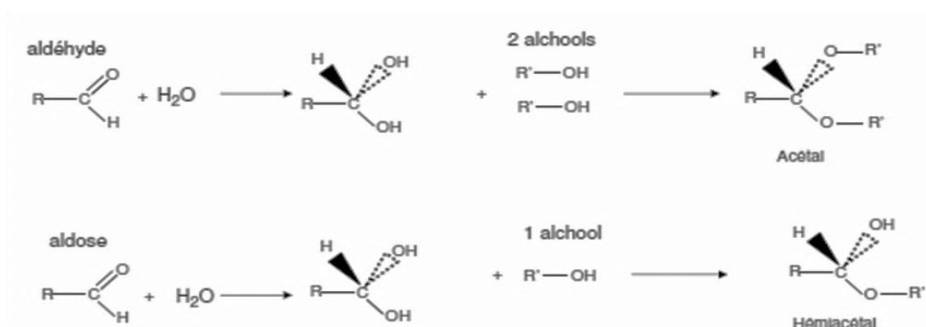


9 – Structure cyclique des oses :

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

a – Objection à la forme linéaire

Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des **Acétals** alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un **Hémiacétal**.



L'objection à l'obtention d'un acétal indique l'existence d'un nouveau C* au niveau du carbonyle.

L'hémiacétal obtenu se présente sous 2 formes ayant un pouvoir rotatoire différent

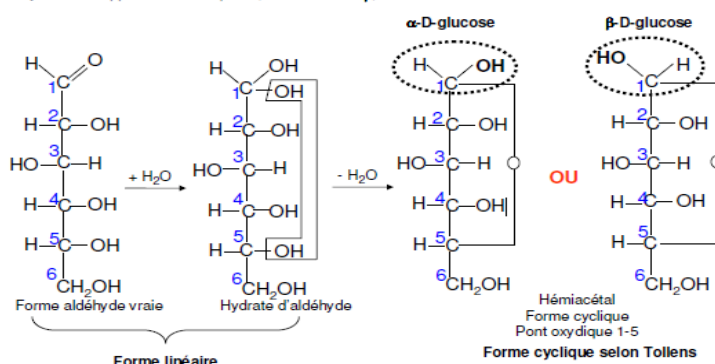
Une forme a méthyl oside et une forme b méthyl oside

b – structure cyclique

b-1. selon Tollens :

C'est une représentation cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxydique intramoléculaire avec un OH alcoolique (**hémiacétalisation**), créant un nouveau C*.

Ce nouveau cas de stéréoisomérie s'appelle **anomérie**. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérie α ou β)



b-2 . Principaux cycles des oses

Compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les cycles les plus répandus dans la nature comportent :

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



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



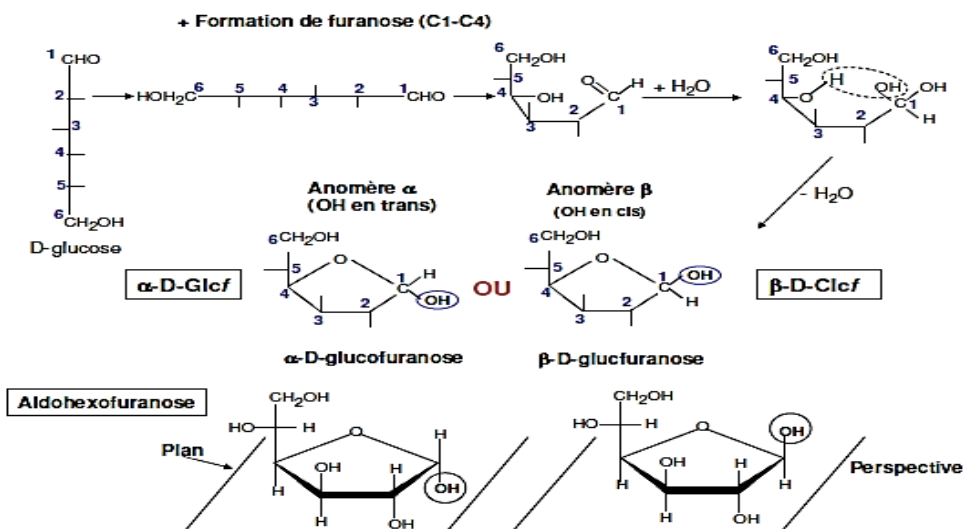
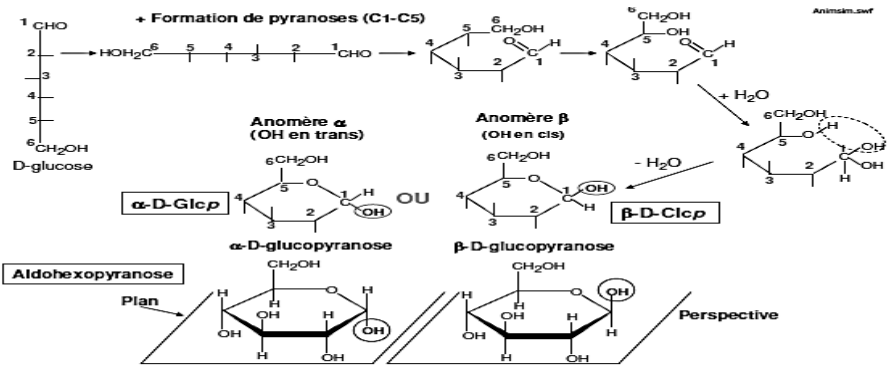
Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.

•Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.

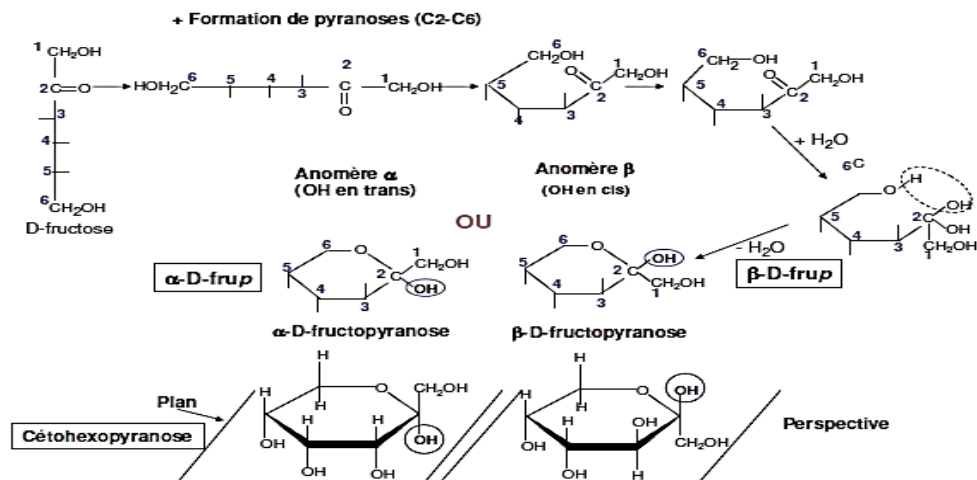
b-3 – Selon Haworth

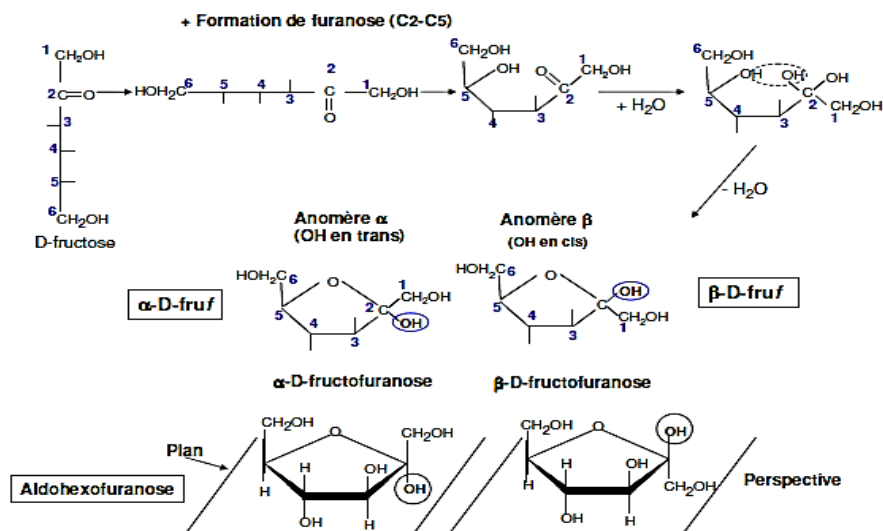
C'est une représentation cyclique en perspective. On a des cycles à 6 sommets (**pyranoses**) ou 5 sommets (**furanoses**)

b-3-1 Cyclisation des aldoses:



Cyclisation des cétooses





Conclusions sur la structure cyclique :

Règle 1 : passage de la Représentation de Ficscher (RF) à la Représentation de Haworth (RH)

Les groupes OH qui se trouvent à droite dans la RF sont en dessous du plan horizontal formé par le cycle dans la RH

Les groupes qui se trouvent à gauche dans la RF sont au-dessus du plan du cycle dans la RH.

Règle 2 : Règle d'Hudson

L'anomère α d'un D ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé.

Ceci correspond à la position « trans » de l'OH en C1 pour les aldoses et C2 pour les cétones par rapport au CH₂OH porté par le Cn-1.

L'anomère β correspond à la position « cis »

En conclusion, l'anomère α a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'anomère β .

Règle 3 :

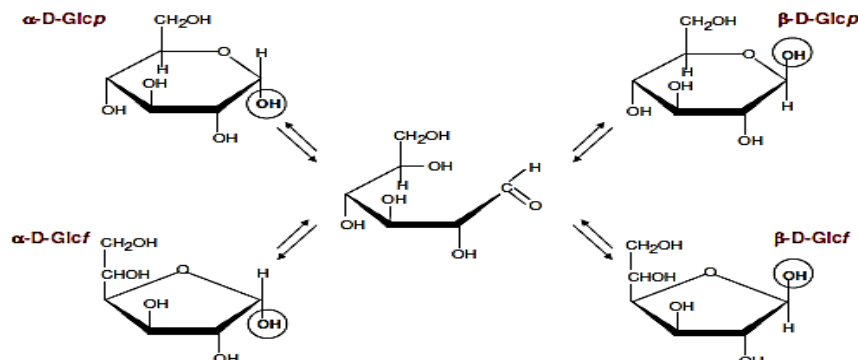
Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxydique est situé à droite, le CH₂OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH₂OH sera en dessous du plan.

Cette règle est valable quel que soit le OH entrant dans le cycle.

C – Mutarotation (cas du D-Glucose)

Le glucose (glucopyranose ou glucofuranose) peut se présenter sous 2 formes avec des pouvoirs rotatoires différents : α -D-Glc, β -D-Glc. La modification du pouvoir rotatoire s'appelle la mutarotation.

Ces transformations entre cycles pyranes et furane et entre l'anomère α et β se font dans des conditions de douce acidité.



10 – Conformation spatiale des oses :

La structure plane impliquerait des tensions considérables

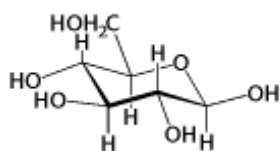
Elle est incompatible avec les données cristallographiques du cycle pyrane.

a – Formes chaise et bateau. Conformères :

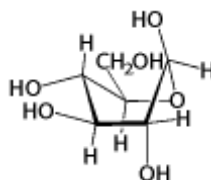
L'étude cristallographique a montré que le cycle pyrane n'est pas plan.

Il peut adopter 2 principales positions dans l'espace :

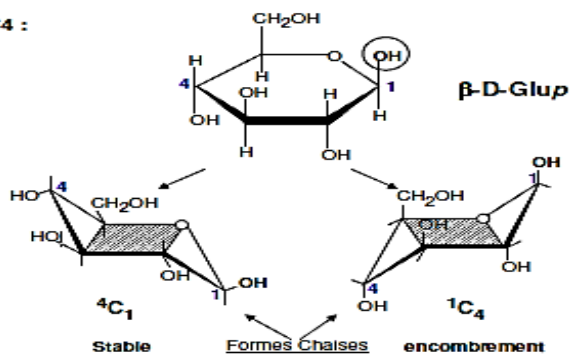
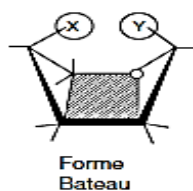
* La forme chaise qui est la plus stable



*La forme bateau qui est moins stable car elle implique des encombrements stériques importants.



b- Formes C1 et C4 :



11 – Propriété des oses :

a- Propriétés physiques :

a-1- Solubilité et cristallisation

- * Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH
- * Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirops (cristallisation difficile)
- * La cristallisation est facilitée* par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.
- * Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther

a-2- Pouvoir rotatoire

Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier

a-3- caractéristiques spectrales

- * Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infra rouge

b – Propriétés chimiques des oses :

b-1 – Propriétés dues à la fonction carbonyle :

b.1.1– Réduction des oses : obtention d'alditols (ositol) :

Les aldoses et les cétooses sont **irréversiblement** réduits en alditols par addition d'hydruure.

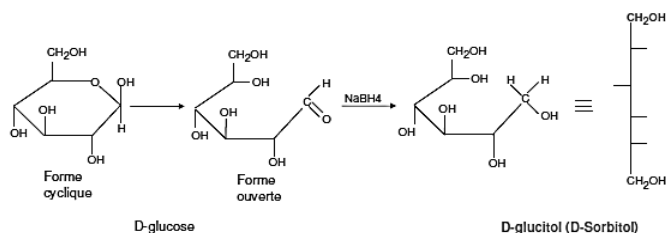
Agents alcalins : Borohydrures alcalins (NaBH_4 , LiBH_4)

Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.

Par exemple le D-glucose donne le **D-glucitol (D-sorbitol)** et le D-mannose donne le **D-mannitol**, etc...

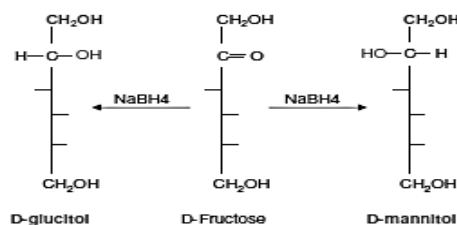
- Formation d'alditol à partir d'un aldose

La réaction implique exclusivement la forme ouverte de l'aldose



- Formation d'alditols épimères à partir d'un cétoose

La réduction du D-fructose par NaBH₄ donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, alditoles épimères en C2.



La réduction d'un cétose produit deux alditoles épimères

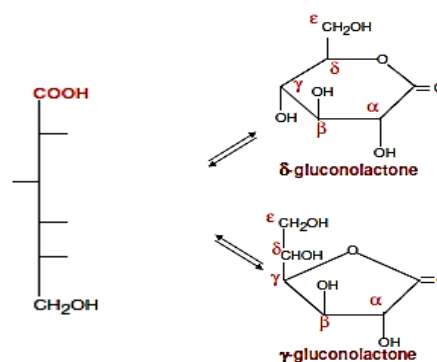
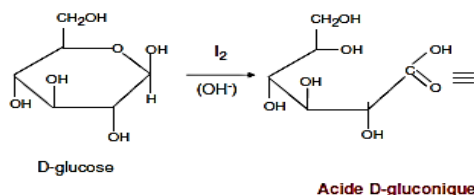
b.1.2 – Oxydation des oses :

– Oxydation douce en milieu alcalin :

l'aldose R-CHO s'oxyde en acide aldonique R-COOH.

Les cétooses ne sont pas oxydés.

Agents oxydants : I₂, Br₂, HNO₃ dilué

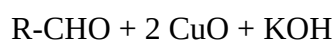


– Oxydation par les sels de métaux lourds :

Le pouvoir réducteur des aldoses

Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling : à chaud en milieu alcalin, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique.

Exp : Action de la liqueur de Fehling avec les sels cuivriques (à chaud en présence d'un ose réducteur)

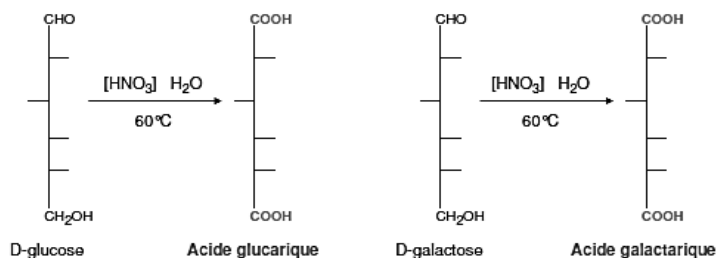


Acide aldonique

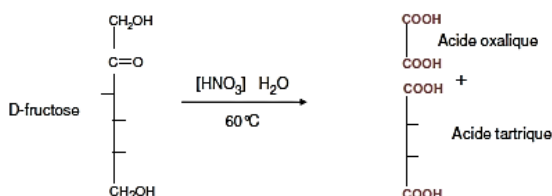
– Oxydation forte = oxydation nitrique :

L'oxydation forte d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde.

On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.

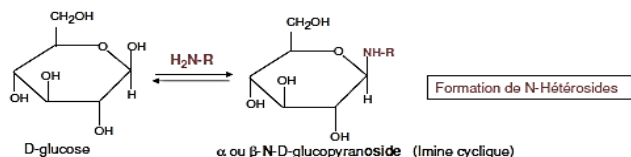


* La même réaction d'oxydation provoque la **coupure oxydante** du squelette carboné des cétooses.



Action des amines (substitutions)

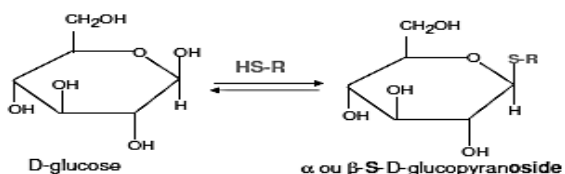
Les aldoses et les cétooses se condensent avec les amines primaires pour donner des imines cycliques



Les imines formées par les oses tendent vers un **équilibre anomérique** (mutarotation), avec des formes α et β .

Les imines cycliques ou glycosylamines N-substituées, ou encore **N-glycosides**. Comme les O-glycosides, les N-glycosides entrent dans la composition de nombreuses molécules biologiques, dont les plus connues sont les **nucléosides** et les **nucléotides**, constitutifs des acides nucléiques (Cf. cours AN).

– Action des thiols (substitution)



Les aldoses donnent des S-Hétérosides

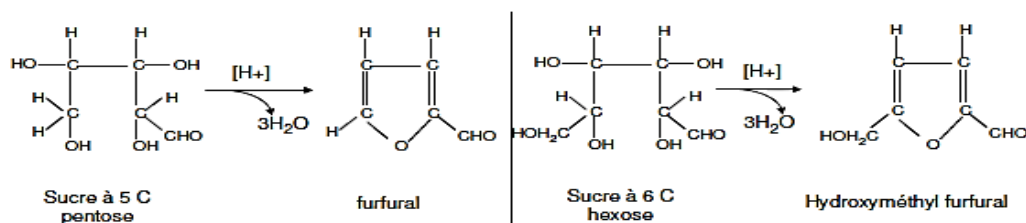
Les cétooses ne se combinent pas

Formation de S-Hétérosides

b.2 – Propriétés dues à la fonction alcool :

b.2.1 – déshydratation en milieu acide :

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural

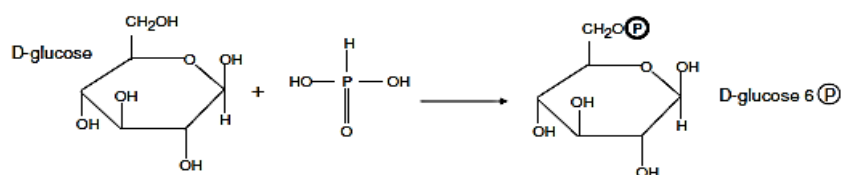


Les Furfurals et dérivés se condensent avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.

b.2.2. Formation d'esters

Des esters d'oses existent à l'état naturel.

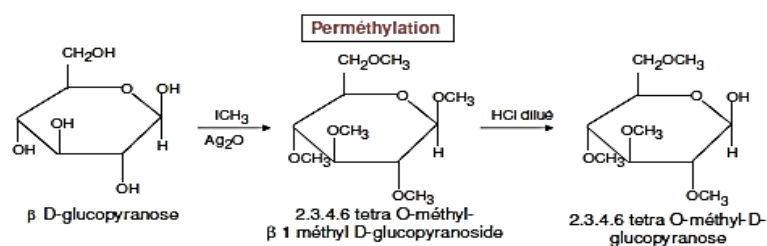
Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.



b.2.3 – Formation d'éthers :

Les plus utilisés sont les éthers méthyliques pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînements des holosides

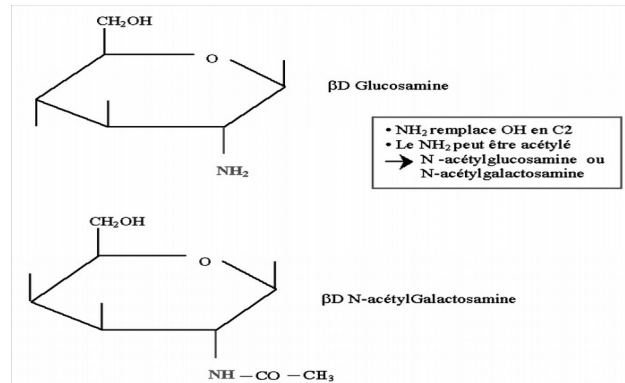
Agents méthylants : ICH_3/Ag_2O ou $SO_4(CH_3)_2/NaOH$



C. Dérivés amines d'oses biologiques

- Deux osamines ont un intérêt biologique : la Glucosamine et la Galactosamine [-OH en 2 remplacé par $-NH_2$]
- Le $-NH_2$ est souvent acétylé pour donner une N-acétylglucosamine ou une N-acétylgalactosamine

- Les osamines sont des constituants des glycolipides, des glycosaminoglycanes et des glycoprotéines.



d. Dérivés acides d'oses biologiques

Acides aldoniques

On les obtient par oxydation de la fonction hémiacétalique des aldoses par les halogènes (les cétooses ne réagissent pas).

IV. Les oligosaccharides (osides)

1. Définition

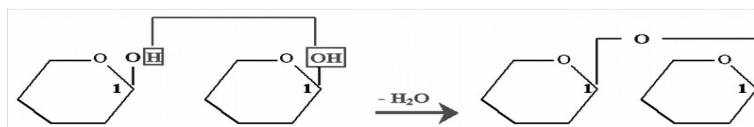
Les osides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses peuvent être identiques ou différents.

2. Mode de liaison des oses

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.

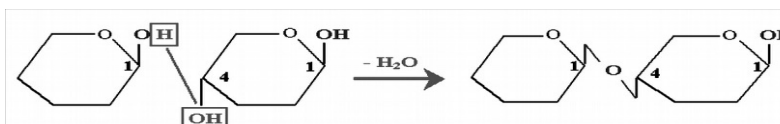
2.1. Diholoside non réducteur : liaison osido-oside

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



2.2. 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.

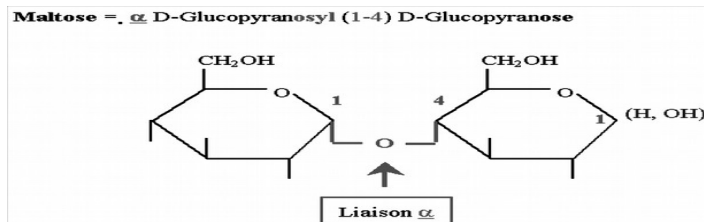


- L'association de 2 oses donne un diholoside, de 3 oses donne un triholoside, etc.

3. Les principaux diholosides

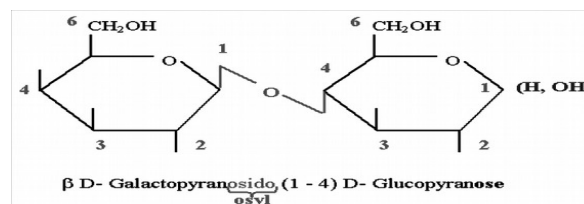
3.1. Le Maltose

- C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases.
- Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-4. C'est un oside réducteur.
- Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, la maltase.



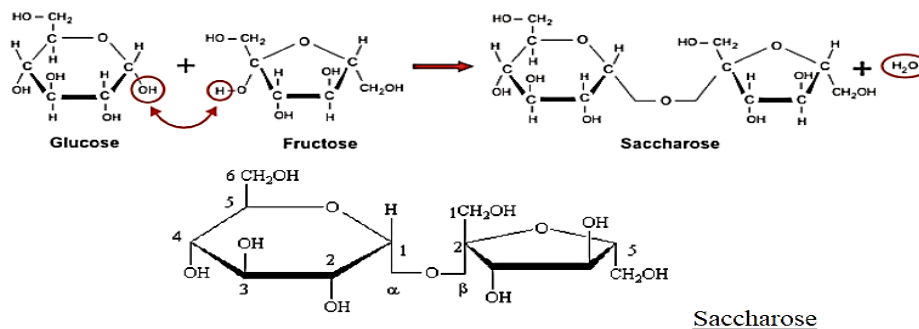
3.2. Le Lactose

- Il est présent dans le lait de tous les mammifères.
- C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Gal et d'une molécule de Glc unies par une liaison β 1-4 osidique.



3.3. Le Saccharose

- C'est un diholoside non réducteur, très répandu dans les végétaux. C'est le sucre de table.



α D-glucopyranosyl (1-2) β D-fructofuranoside

Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre. Par hydrolyse il donne naissance à un mélange lévogyre. Ceci s'explique car, dans le mélange, le pouvoir rotatoire lévogyre du fructose (- 92°)

est supérieur au pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose (+ 52°). Cette propriété a valu au mélange le nom de sucre interverti.

- Le saccharose est hydrolysable par voie enzymatique avec une α glucosidase ou une β fructosidase.

V. Les polysides

A- les homopolysaccharides : polymères d'un même ose

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

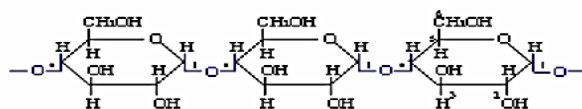
Contrairement aux protéines et aux acides nucléiques, le poids moléculaire des polysides n'est pas défini car leur programme de synthèse est déterminé par les enzymes.

A.1. L'Amidon

- C'est le polyside 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 α 1-4 et de ramifications (ou branchements) faites de glucoses unis en α 1-6.

- Structure de l'amidon

L'hydrolyse enzymatique de l'amidon par une amylase conduit à la formation du maltose : l'amidon est donc un polymère d' α - glucose en liaisons 1 ® 4.

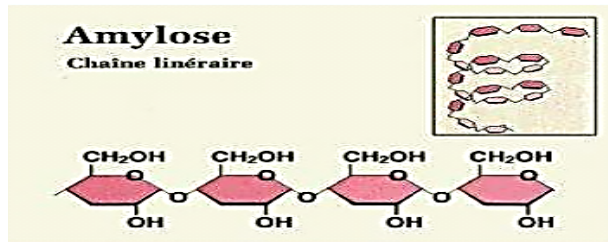


Liaisons glycosidiques d' α - glucose

Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

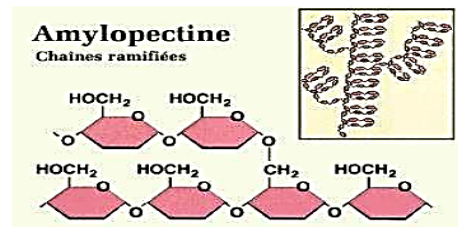
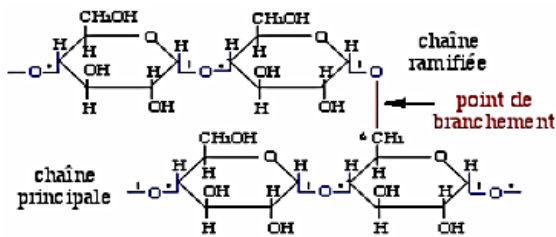
- **l'amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

De structure



Représentation schématique de l'amylose

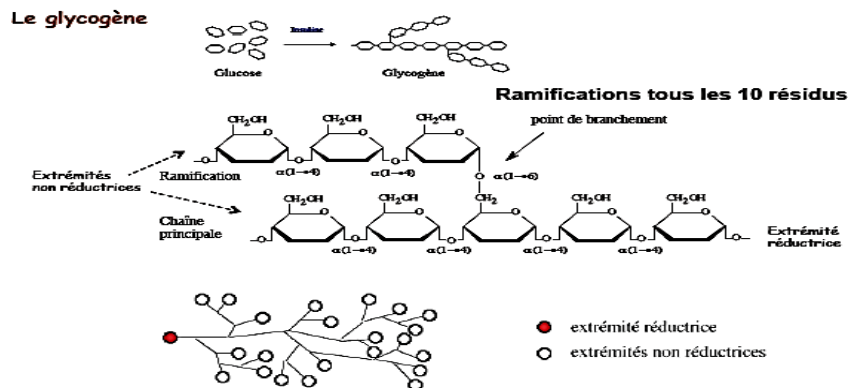
L'amylopectine présente une structure ramifiée comportant environ 1000 à 2500 résidus de glucose groupés en chaînes de 20 à 25 résidus d' α -glucose reliés par des liaisons 1 $\rightarrow$ 4. Les chaînes sont unies les unes aux autres par des liaisons 1 $\rightarrow$ 6. Enfin, la spiralisation des chaînes fournit à la macromolécule un aspect général buissonnant.



A.2. Le glycogène

C'est le correspondant animal de l'amidon. Il représente la principale forme de réserve glucidique des animaux. Abondant chez les Vertébrés (muscles et foie), le glycogène se rencontre également chez certaines bactéries, des algues et les levures.

La structure chimique du glycogène est analogue à celle de l'amylopectine, mais sa masse moléculaire est généralement plus élevée.

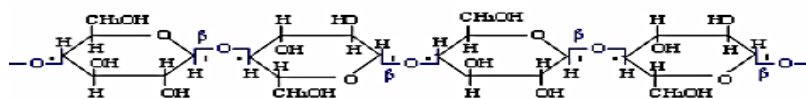


A.3. La cellulose

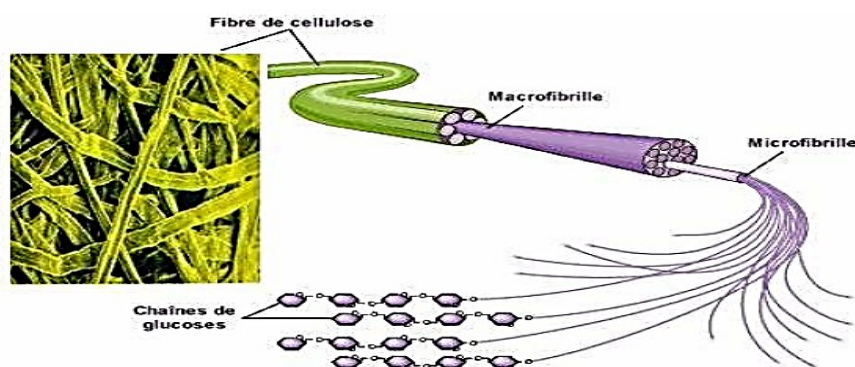
C'est un constituant uniquement végétal qui ne représente pas une substance de réserve mais un matériel structural ayant un rôle de soutien. La cellulose, associée à des substances variées, organiques (cires, lignine ...) ou minérales (carbonate de calcium, silice) entre pour une part importante dans la composition des membranes végétales, véritables parois squelettiques rigides. La cellulose, substance blanche et fibreuse est insoluble dans les solvants usuels y compris l'eau, bien qu'elle soit hydrophile. Elle fixe de façon non spécifique de nombreux colorants (rouge Congo, bleu de toluidine ...).

A.3.1. Structure de la cellulose

La cellulose est un polyglucose formé par un enchaînement de β -glucose par des liaisons (1-4). C'est une chaîne droite résultant de l'union de 1500 à 10000 résidus de β -glucose selon l'origine.



Structure de la cellulose : liaisons glycosidiques de β -glucose



Organisation structurale d'une fibre de cellulose

A.4. L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de β -D-fructofuranose de 30 à 100 unités liés par des liaisons (β -2 $\rightarrow$ 1) que l'on trouve chez certains végétaux. C'est le seul composé de configuration β connu.

A.5. Les dextrans

Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères d' α -D-glucose liés par des liaisons (α -1 $\rightarrow$ 6), avec d'occasionnels branchements sur les C3 ou C4.

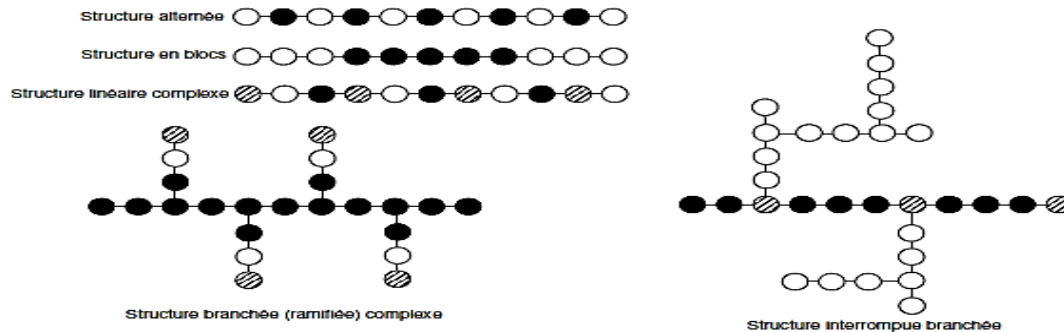
B- les hétéropolysaccharides : polymères de 2 ou plusieurs types d'oses

Les **araboxylyanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose.

Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

Les hétéropolysaccharides sont généralement formés de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif.

Les ramifications sont communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.



Exemples de polysaccharides

Les gommes, des acacias sont des galactorabanes très ramifiés.

- **L'agar-agar ou gélose** des algues rouges est un polyoside de D et L-galactose irrégulièrement sulfaté.

- **Les carraghénates**, gélifiants employés dans l'industrie alimentaire : ce sont des polymères linéaires d'unités diosidiques de galactose sulfaté (carrabiose) lié au galactose.

Exemples de polysaccharides

- les algues brunes fournissent **les alginates**, faits d'acides α -D-mannuronique et α -L-guluronique

VI- Héterosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- Les **Glycolipides**.: polyosides liés à des lipides

-les **protéoglycannes** (PG) : polyosides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)

- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)

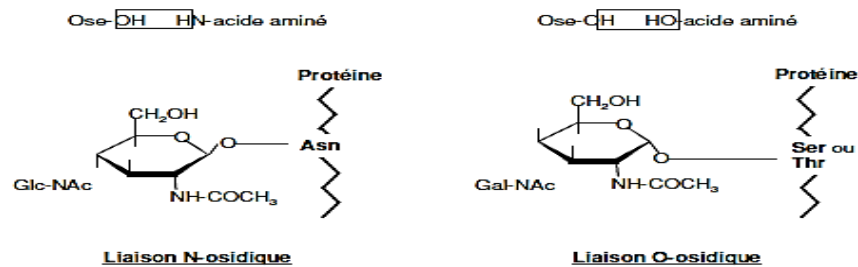
-les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides

- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

1. Les glycoprotéines

Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation :

- la liaison **N-osidique** qui s'établit en général entre le dérivé N-acétylglucosamine et la fonction amide de l'**asparagine (acide aminé)**
- la liaison **O-osidique** est plus diverse. Elle s'établit par le dérivé N-acétylgalactosamine et la fonction alcool de la **sérine** ou de la **thréonine**.



Les N-glycoprotéines

Les résidus d'asparagine ne sont pas tous glycosylés. Seuls ceux inclus dans la séquence consensus Asn-XSer/ Thr, où X représente un quelconque acide aminé.

Ex : les récepteurs membranaires, les molécules d'adhérence, les immunoglobulines...

Les O-glycoprotéines

Tous les résidus de sérine ou de thréonine ne sont pas glycosylés, contrairement au cas des N-glycoprotéines, on ne connaît pas de séquence consensus.

On les trouve dans :

- les mucines, sécrétions de muqueuse (salivaire, bronchiale, intestinale)
- les globulines plasmatiques
- les glycoprotéines des groupes sanguins ABO (voir TP immunologie)

2. Les protéoglycannes

Ce sont des molécules en général très volumineuses, composées par l'association covalente de protéines et de polymères glucidiques appartenant à la famille des glycosaminoglycannes (GAG).

Les GAG résultent de la polycondensation linéaire d'unités d'osamines et d'acides uroniques qui peuvent être sulfatés.

La majorité de ces composés se trouvent dans la matrice extracellulaire (tissu conjonctif), dans les membranes plasmiques et quelques-uns sont intracellulaires.

Les peptidoglycannes

Les peptidoglycannes forment la paroi des bactéries qui leur donne leur forme et les protège.

Les lectines

Ces protéines reconnaissent de manière spécifique une séquence de résidus glucidiques. On les trouve dans les végétaux, les cellules animales, les bactéries et les virus.

+ Les agglutinines des plantes (la ricine de grain de blé provoque l'agglutination létale des hématies).

+ Dans les cellules animales, elles peuvent avoir des fonctions :

- d'adressage glycosidique de molécules (ex : les enzymes glycoprotéiques destinés aux lysosomes sont reconnues par des récepteurs membranaires)

- de reconnaissance cellulaire : la reconnaissance de l'ovule par le spermatozoïde réside dans des O-GP de l'ovule reconnue par un récepteur du spermatozoïde qui est une lectine.

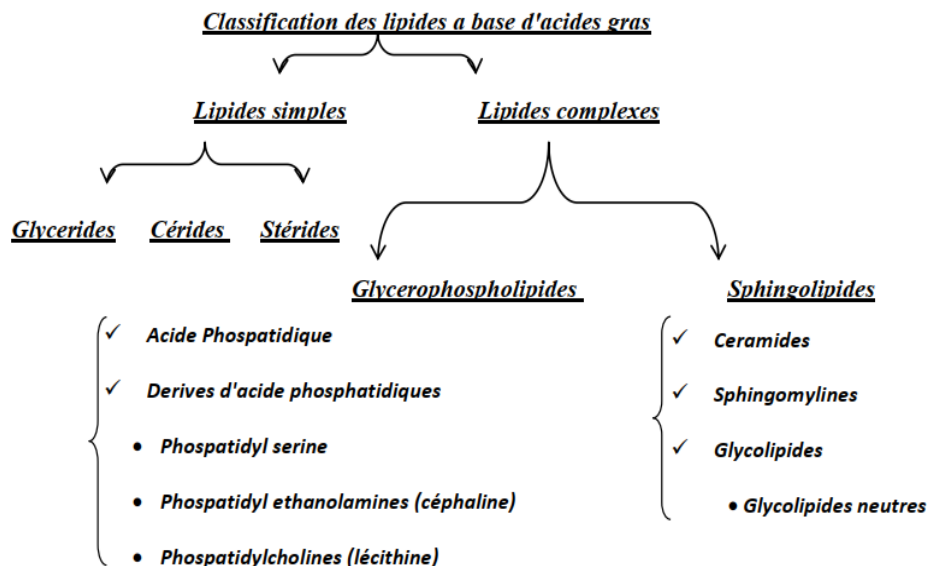
- le pouvoir infectieux de bactéries et virus repose sur l'adhérence à la cellule hôte qui est réalisé par la reconnaissance des GP de l'hôte.

CHAPITRE II : LES LIPIDES

Les lipides sont des molécules organiques insolubles dans l'eau (lipos) et solubles dans les solvants organiques apolaires comme l'alcool, le benzène et le chloroforme.

Ce sont les graisses et huiles, également appelées aussi corps gras jouent un rôle important dans l'alimentation de l'homme. On les tire des végétaux et des animaux.

Chevreuil a montré en 1815 qu'ils étaient principalement constitués des acides gras et du glycérol ; 97% de corps gras sont des triacylglycérols, triester du glycérol et des AG. Ceci explique de l'étude des TAG constitue la partie la plus importante de l'étude des lipides.



I- ACIDES GRAS (AG)

1. Définition et importance

Les acides gras sont de monoacides carboxyliques à longue chaîne aliphatiques linéaires de 4 à 24 atomes de carbones. Ils contribuent pour 94 et 96 % à la masse du triacylglycérols, ils déterminent ainsi de manière très importante les comportements chimiques et physiques de ces derniers. On connaît actuellement 70 acides gras. Les acides gras sont des substances partiellement liquides ou solides.

2. Structure

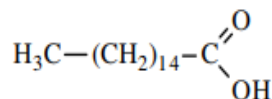
2.1. Les acides gras saturés

Les acides gras saturés, une série continue des molécules de nombre de carbones pair (4 à plus de 30) a été isolée des lipides de source animale, végétale et microbienne

De formule générale $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ ou $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n$ représente R

Exemple

acide palmitique (n-hexadécanoïque) $C_{16}H_{32}O_2$



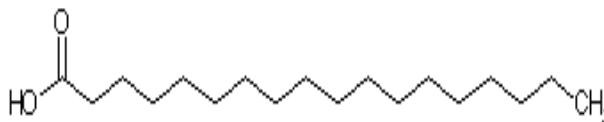
Les acides gras saturés sont nommés en considérant leur nombre d'atomes de carbones. Le nom systématique se termine par oïque

Tableau 1 : un tableau récapitulatif des acides gras naturels

longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	n-octanoïque	caprylique	...
	10	n-décanoïque	caprique	...
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	<i>animales et</i>
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	<i>végétales</i>
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>graines</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	<i>cires des plantes bactéries insectes</i>
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	
	28	n-octacosanoïque	montanique	
	30	n-triacontanoïque	mélistique	
	32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque	

Les formules développées se présentent sous forme de chaînes en zig-zag ; ceci découle de la tétravalence du carbone ;

Exemple : acide stéarique (C 18 : 0).



2.2 Acides gras insaturés

La chaîne hydrocarbonée des acides gras peut comporter 1, 2, ou 3 doubles liaisons. Ces derniers sont dits insaturés. Leur nom systématique se construit en considérant le nombre de carbone C et le nombre d'insaturation.

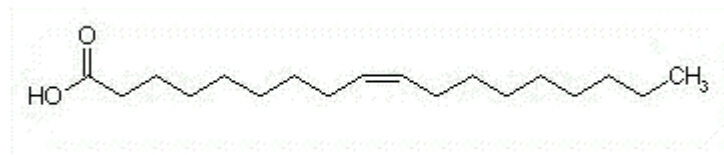
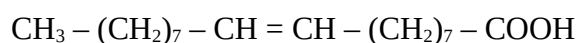
Tableau... : Exemple d'acides gras insaturés (n = famille)

Nom d'usage	Formule semi-développée	Δ^x	<u>C:D</u>	<u>n-x</u>
Acide myristoléique	$CH_3(-CH_2)_3-CH=CH(-CH_2)_7-COOH$	<i>cis</i> - Δ^9	14:1	<i>n</i> -5
Acide palmitoléique	$CH_3(-CH_2)_5-CH=CH(-CH_2)_7-COOH$	<i>cis</i> - Δ^9	16:1	<i>n</i> -7
Acide sapiénique	$CH_3(-CH_2)_8-CH=CH(-CH_2)_4-COOH$	<i>cis</i> - Δ^6	16:1	<i>n</i> -10
Acide oléique	$CH_3(-CH_2)_7-CH=CH(-CH_2)_7-COOH$	<i>cis</i> - Δ^9	18:1	<u><i>n</i>-9</u>

Acide élaïdique	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_7\text{--CH=CH--CH}_2\text{--COOH}$	<i>trans</i> - Δ^9	18:1	$n-9$
Acide <i>trans</i> -vaccénique	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_5\text{--CH=CH--CH}_2\text{--COOH}$	<i>trans</i> - Δ^{11}	18:1	$n-7$
Acide linoléique (LA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_2(\text{--CH}_2)_7\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{9,12}$	18:2	$n-6$
Acide linolélaïdique	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_2(\text{--CH}_2)_7\text{--COOH}$	tout- <i>trans</i> - $\Delta^{9,12}$	18:2	$n-6$
Acide α -linoléique (ALA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_3(\text{--CH}_2)_7\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{9,12,15}$	18:3	$n-3$
Acide γ -linoléique (GLA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_3(\text{--CH}_2)_4\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{6,9,12}$	18:3	$n-6$
Acide dihomo- γ -linoléique (DGLA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_3(\text{--CH}_2)_6\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{8,11,14}$	20:3	$n-6$
Acide arachidonique (AA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2)_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_4(\text{--CH}_2)_3\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{5,8,11,14}$	20:4	$n-6$
Acide eicosapentaénoïque (EPA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_5(\text{--CH}_2)_3\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{5,8,11,14,17}$	20:5	$n-3$
Acide docosahexaénoïque (DHA)	$\text{CH}_3(\text{--CH}_2\text{--CH=CH})_6(\text{--CH}_2)_2\text{--COOH}$	tout- <i>cis</i> - $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$	22:6	$n-3$

Acides gras monoinsaturés

- C 18 : 1 : représente l'acide octodéc – en – oïque (octodécanoïque) communément appelé acide oléique et noté O en abrégé. Sa formule semi-développée se note :



Acide oléique (18:1 Δ^9 ou $\omega 9$) : C'est un acide gras très abondant dans les graisses végétales et animales.

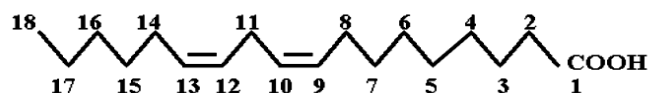
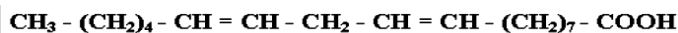
La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérisie cis-trans.

Les acides gras naturels sont cis :



Acides gras polyinsaturés

- C 18 : 2 : représente l'acide octodeca – dien – oïque (octadécadiénoïque) communément appelé acide linoléique et noté O en abrégé : L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : 3-4 g). C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons ($\omega 6, 9$). Sa formule chimique est :

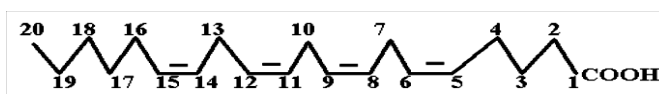


Il conduit par voie enzymatique à l'acide arachidonique dans l'organisme

Acide arachidonique C20 : 4 ω6

Il possède 4 doubles liaisons en ω6, 9, 12, 15

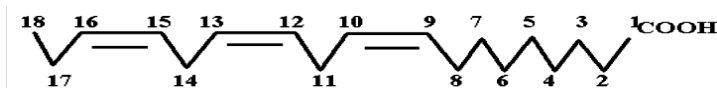
L'acide linoléique donne naissance dans l'organisme à l'acide arachidonique à 20 C et 4 doubles liaisons. En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide arachidonique devient indispensable.



• Famille linolénique (ω3)

Acide α linolénique C18 : 3 ω3

Il possède 3 doubles liaisons en ω3, 6, 9. Représenté



Les acides gras courants ont des noms usuels qu'il est important de connaître.

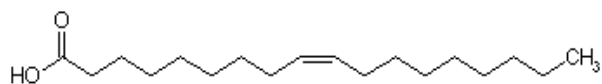
2.3. Différentes nomenclatures

Le carbone du groupe carboxylique est noté 1 et les autres portent leurs numéros d'ordre.

2.3.1. Notation 1

Le carbone 2 se note α et le dernier carbone se note ω.

Par exemple : C 18 : ω9 veut dire : acide gras à 18 atomes de carbone avec 1 double liaison sur le carbone 9 à partir du dernier carbone.



Acide oléique (18:1 Δ⁹ ou ω9)

2.3.2. Notation 2

Les carbones sont notés 1 à n et la position de la double liaison est signalé par Δ^N , avec N le numéro du premier carbone impliqué dans la double liaison à partir de C1.

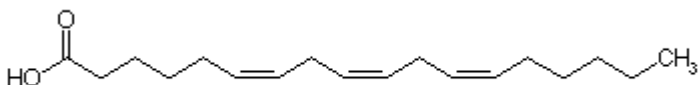
Les notations Δ et ω sont identiques, seul l'origine du décompte de carbone change.

2.3.3. Notation 3

Les carbones sont notés : 1 à n à partir de -COOH et la position de la double liaison est notée n - x, avec x le premier carbone impliqué dans la double liaison à partir

Le tableau 3 récapitule les données relatives aux acides gras les plus courants.

CH ₃	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH=CH-	CH ₂	-CH=CH-	CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₂	-COOH	
18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Δ
ω 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	

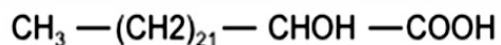


Acide gamma-linolénique (18 : 3 $\Delta^{6,9,12}$ ou ω 6, 9, 12

1. AG spéciaux

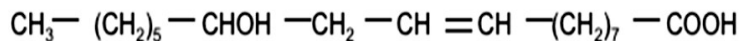
AG ramifiés (saturés et insaturés)

Acides gras hydroxylés



L'acide cérébronique, se trouve en quantité notable dans les lipides du cerveau. Le groupement hydroxyle est porté par le C2.

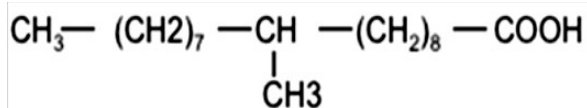
L'acide ricinoléique isolé dans l'huile de ricin :



Acides gras méthylés

ils existent dans de nombreuses espèces bactériennes. Ils sont responsables des propriétés très particulières de certaines bactéries, comme la résistance chimique et physiologique.

Exemple : l'acide tuberculostéarique = acide méthyl-10 stéarique



2. Propriétés des acides gras

2.1. Propriétés physiques

1- Point de fusion

Il augmente avec la longueur de la chaîne carbonée et diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente. Ils sont liquides à 20°C si $n < 10$ C et solide si $n > 10$ C.

★ Effet du nombre de carbones: Le point de fusion augmente avec le nombre de carbones

C4 butyrique -8
 (C6 caproïque -3)
 (C8 +17)
 (C10 +31)
 (C12 laurique +44)
 (C14 myristique +54)
 C16 palmitique +63
 C18 stéarique +70
 (C20 arachidique +75)

★ Effet du nombre de doubles liaisons: Le point de fusion diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente

C18 : 0 stéarique +70
 C18 : 1 oléique +13.4
 C18 : 2 linoléique - 9
 C18 : 3 linoléénique - 17
 C20 : 0 arachidique +75.4
 C20 : 4 arachidonique - 49.5

2- Solubilité

L'acide butyrique à 4C est soluble dans l'eau, puis la solubilité des acides gras baisse progressivement et ils sont insolubles à partir de 10C.

Ils sont solubles dans les solvants organiques apolaires : benzène, chloroforme,...

3- Rôle des lipides

Les lipides interviennent dans la structure des membranes, ce sont des réserves et transporteurs de métabolites. Ils jouent aussi un rôle de protection à la surface de la cellule de ce sens ils sont considérés comme un isolant thermique. Ils interviennent dans la reconnaissance cellulaire en déterminant la spécificité de l'espèce aux réponses immunitaires.

Certains lipides sont des vitamines A, E, K, D (cofacteur enzymatique, d'autres assurent des fonctions hormonales

2.2. PROPRIETES CHIMIQUES

1. Saponification

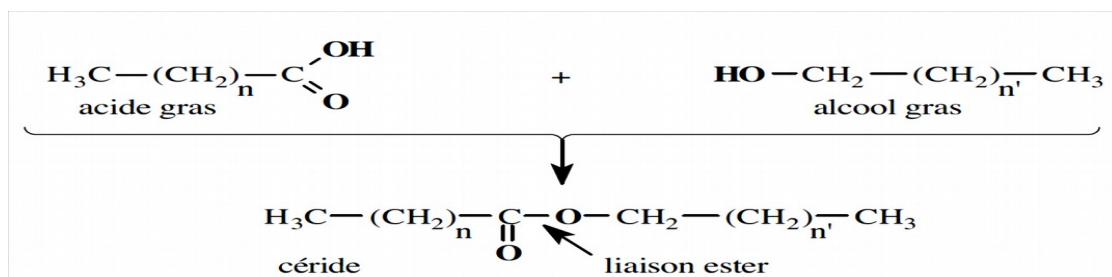


Les acides gras peuvent être salifiés pour donner du savon (on les obtient par le traitement alcalin des lipides).

On appelle indice de saponification la masse de potasse exprimé en mg pour neutraliser les acides gras provenant de l'hydrolyse d'1g de corps gras.

2.- Réaction d'estérification

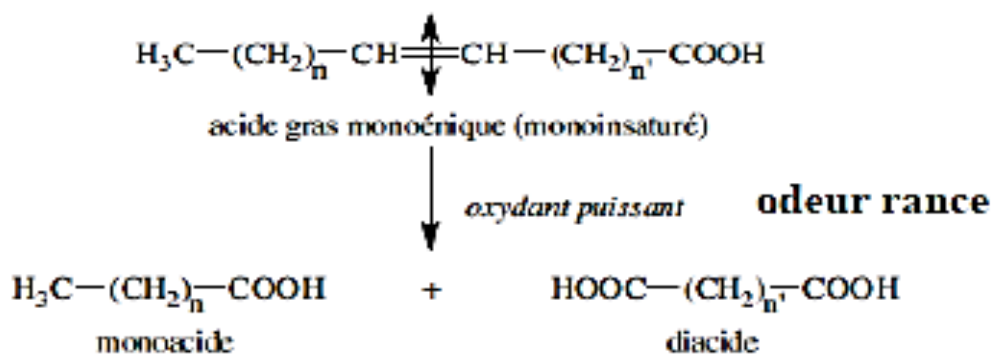
Elle transforme les acides gras en composés volatiles qui peuvent être séparés soit par distillation soit par la chromatographie en phase gazeuse. Les réactifs courants sont :



3 Réduction et oxydation

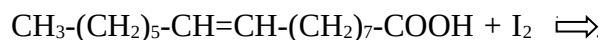
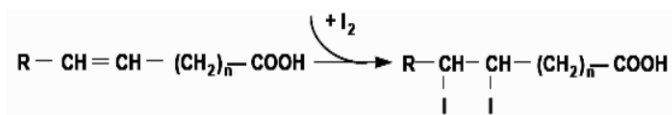
Pour éviter l'oxydation des doubles liaisons qui donne une odeur rance au beurre on réduit de façon catalytique les doubles liaisons, cette réduction augmente le point de fusion.

L'oxydation par l'oxygène de l'air conduit au rancissement des graisses donc rupture de la double liaison



4 Fixation d'halogènes ou hydrogénation

Réaction d'addition d'halogène tel que I_2 ou Br_2

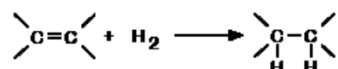


COOH

Cette réaction est utilisée pour évaluer le degré d'insaturation (= Indice d'iode)

Indice d'iode : Masse d'iode en g que l'on peut fixer par addition sur 100 g de matière grasse.

Reaction d'hydrogenation



acide gras insaturé

acide gras saturé

En industrie alimentaire : permet la fabrication des margarines après saturation (par hydrogénation) d'un mélange d'huiles végétales.

II – LES LIPIDES SIMPLES.

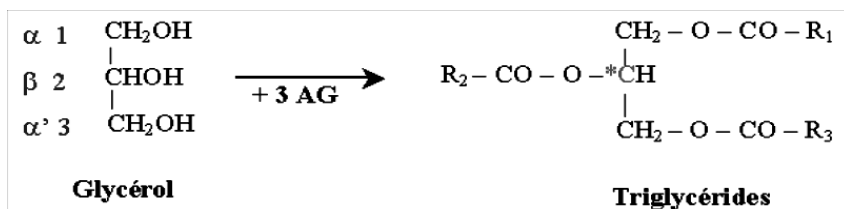
Les lipides simples appelé aussi homolipides, des composés ternaires constitués de C, H, O. Ce sont des esters d'acides gras + Alcool. Ils sont classés en fonction de l'alcool considéré :

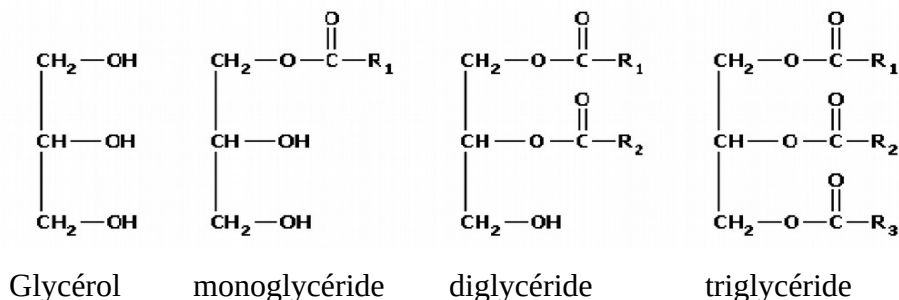
- Acylglycerols (ou glycerides) sont des ester du glycérol.
- Les cérides sont des esters d'alcool a longue chaine (dit alcool gras).
- Stérides sont des esters de stérols (alcool polycyclique)

A. GLYCERIDES

1. Définition et structure

Ce sont des esters d'Acides Gras et de Glycérol. Soient un, deux ou trois molécules d'AG estérifient le glycérol. (monoglycérides, diglycérides, et triglycérides).





Les triglycérides, appelés aussi des triacylglycérols (triacylglycérols)

si $R_1 = R_2 = R_3$, le TAG est homogène

si $R_1 \neq R_2 \neq R_3$

Le TAG est hétérogène ou

si $R_1 = R_2 \neq R_3$

mixte.

Le carbone 2 est asymétrique, on distingue ainsi une position externe (1 et 3 ou α et α') et une position interne (2 ou β) pour les acides gras.

Un TAG constitué de 3 acides différents admet 3 isomères ($R_1R_2R_3$, $R_1R_3R_2$, $R_2R_1R_3$), selon les positions du glycérol occupées par ces acides. Ce sont des isomères de position.

Un TAG contenant un ou plusieurs acides gras insaturés est dit insaturé, dans le cas contraire, il est dit saturé.

- TAG homogènes saturés présentant une série avec une augmentation régulière de groupement $-\text{CH}_2-$ ($m = 14$)

MMM, PPP, SSS

- TAG homogènes insaturés ayant le même nombre de carbone (ici 18) et différents uniquement par le nombre d'insaturation (0, 1, 2, 3, doubles liaisons)

SSS, OOO, LLL, LnLnLn

- TAG ayant le même nombre de carbone (18) et différent par leur degré d'insaturation

LLL, OLLn

- TAG mixtes ayant le même nombre de carbone, le même nombre de double liaison, avec des AG différemment repartis sur le glycérol

OLL et LOL ou OLLn et LLnO

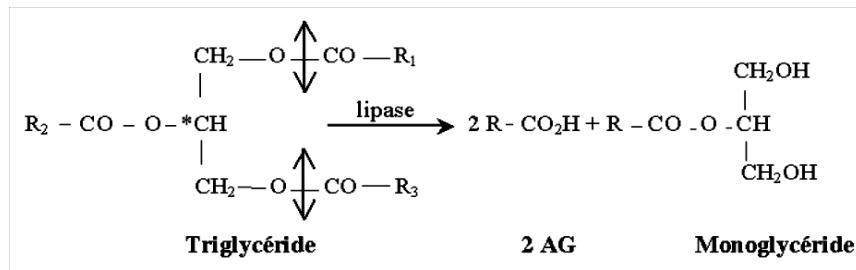
- TAG formés de 3 AG différents avec un carbone asymétrique en position 2, ce qui conduit es isomères D/L ou R/S.

Ce sont les lipides naturels les plus nombreux, présents dans le tissu adipeux (graisses de réserve) et dans de nombreuses huiles végétales. Ils représentent une réserve énergétique importante chez l'homme.

- Ils sont solubles dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides (ils sont très apolaires).

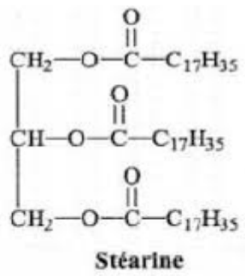
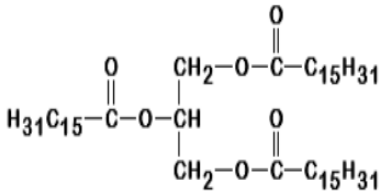
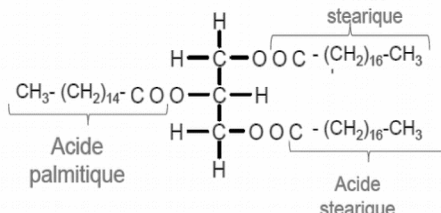
Hydrolyse des triglycérides

— La lipase, enzyme du suc pancréatique, hydrolyse les triglycérides alimentaires en monoglycéride + 2 acides gras :



— Dans le tissu adipeux, l'hydrolyse est complète car elle fait intervenir la lipase hormonosensible, puis une monoglycéride lipase pour donner : Glycérol + 3 AG

Exemple et nomenclature

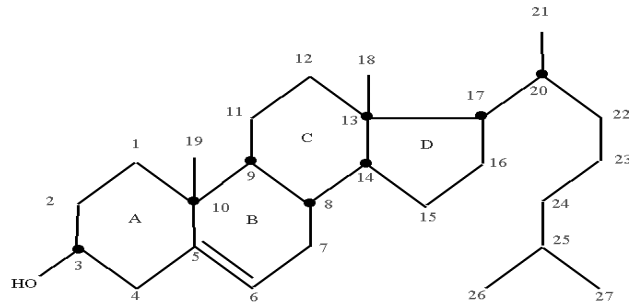
Tristéarine (TAG simple homo)		TAG mixte
 Stéarine	 Tripalmitine ou tripalmitylglycéride	1,3-distéaryl-2palmityl-sn-glycérol  Acide palmitique Acide stéarique Acide stéarique

On distingue 5 groupes de TAG :

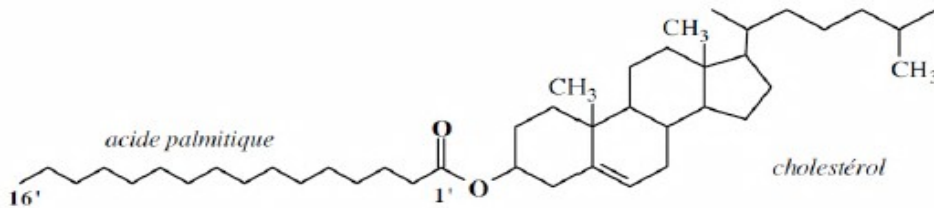
B. STERIDES

Ce sont des esters du cholestérol. Le cholestérol est une structure composée de 3 cycles hexagonaux + un cycle pentagonal correspondant au cyclopentanoperhydrophénanthène.

Il possède une fonction alcool secondaire en C3 et une double liaison en Δ^5 .



Le stéride est formé par estérification d'un AG sur la fonction alcool en 3 du cholestérol.



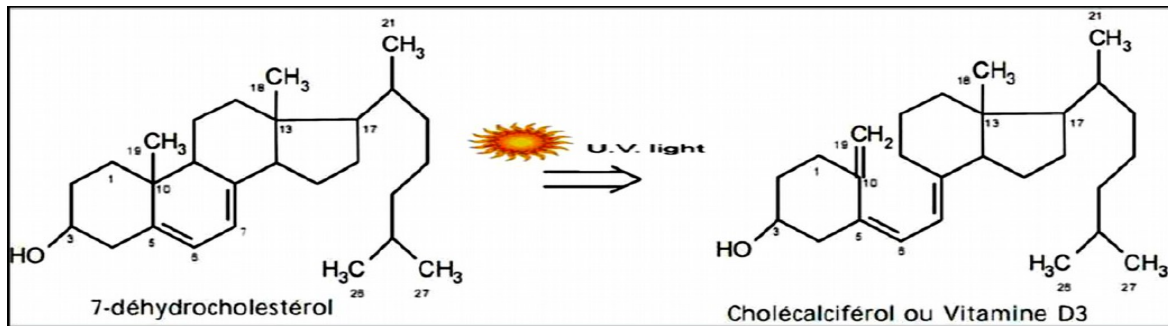
Le cholestérol est apporté dans l'alimentation et synthétisé par le foie ; il est transporté dans le sang dans les lipoprotéines. C'est un constituant des membranes (rôle dans la fluidité).

Le cholestérol sert dans l'organisme à la synthèse de 3 groupes de molécules :

- Les hormones stéroïdes (cortisol, testostérone...)
- La vitamine D3
- Les acides biliaires

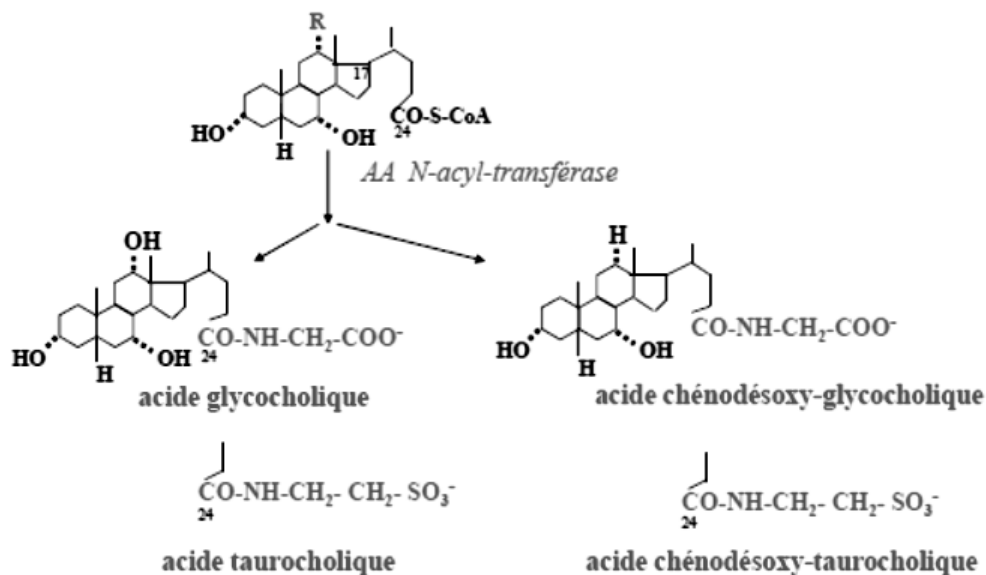
La vitamine D3 ou Cholécalférol

- Elle est synthétisée à partir d'un précurseur le 7-déhydrocholestérol, présent dans la peau, qui se transforme en vitamine D3 (qui est une prohormone), sous l'effet des UV.
- Elle est métabolisée dans le foie où une 25-hydroxylase la transforme en 25-OH-vitamine D3 puis cette dernière est hydroxylée dans le rein par une 1-hydroxylase pour donner la 1,25-dihydroxyvitamine D3 ou calcitriol qui est une hormone. Le calcitriol est responsable de toutes les propriétés de la vitamine D3.
- La vitamine D3 est une vitamine liposoluble qui prévient le rachitisme en favorisant la fixation du calcium sur l'os.



2. Catabolisme du cholestérol en acides biliaires

- Le cholestérol ne peut être dégradé, il est transformé en acides biliaires dans le foie (ou éliminé en l'état dans la bile ou après transformation en coprostérol dans les intestins)
- La molécule de cholestérol subit : une réduction de sa double liaison, un raccourcissement de sa chaîne latérale et des hydroxylations.
- Une fois dans la bile dont le pH alcalin, ils se transforment en sels biliaires



- Déversés par la suite dans l'intestin où ils jouent leur rôle d'agents émulsifiants
- Favorisent l'absorption et la digestion des lipides en les émulsionnant, ils activent aussi la lipase pancréatique

- 90% des acides biliaires subissent un recyclage entérohépatique: ils retournent au foie par la circulation portale pour être à nouveau excrétés dans la bile, puis vers l'intestin.
- Les 10% restants sont éliminés dans les selles, principalement sous la forme d'acide lithocholique.

3. Propriétés physiques et chimiques

- ✓ Solubilités : Ils sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants les plus apolaires comme l'acétone autrement dit organiques.
- ✓ Saponification : les bases (hydroxyde de sodium ou de potassium) en solution alcoolique, à chaud, coupent les liaisons esters des glycérides en libérant les acides gras sous forme de sels de sodium (savons durs) ou de potassium (savons mous)

III. LES LIPIDES COMPLEXES

Définition

- Ils renferment en plus des éléments C, H, O du phosphore (P), de l'azote (N) ou du soufre (S).
- Les lipides complexes sont des structures chimiques importantes de par leur rôle dans le métabolisme intermédiaire pour les cellules des organes nobles (cerveau, foie).
- Par contre, ils n'ont aucun rôle énergétique.
- On peut les classer en fonction de l'alcool utilisé :
- Soit le glycérol: ce sont des glycérolipides complexes, qui regroupent:
 - ✓ les glycérophospholipides (P)
 - ✓ les glycéroglycolipides(sucres),
 - ✓ soit une sphingosine, un alcool aminé à longue chaîne: ce sont les sphingolipides.

1. Glycérophospholipides

Le résidu phosphate à deux fonctions acides libres. Une des ces deux fonctions peut être estérifiée par un nouvel alcool.

- C'est l'élément de base des glycérophospholipides.

Acide phosphatidique = Glycérol + 2 Acides Gras + H₃PO₄

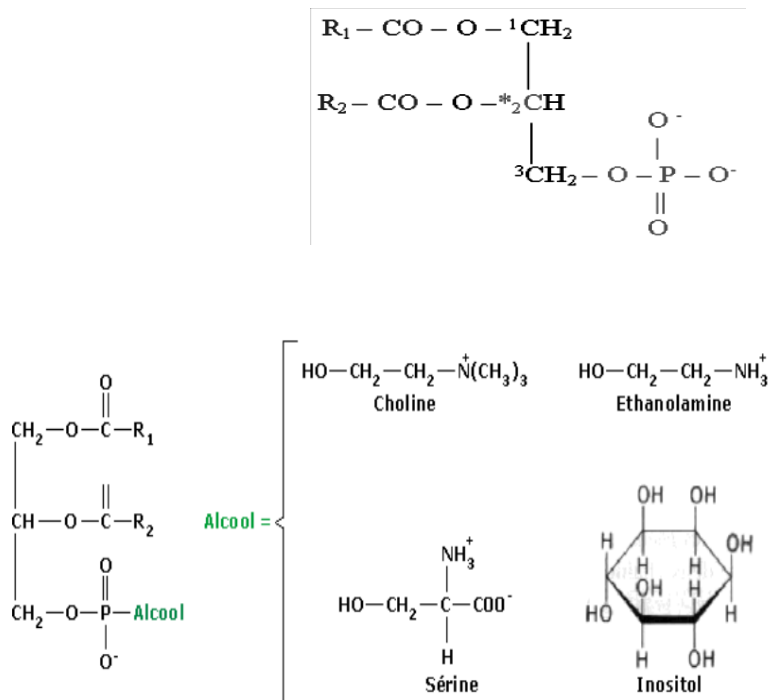


Figure 6 : Glycérophospholipides

- Les deux acides gras ont une chaîne longue ($\geq 14C$), l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.
- L'acidité de la molécule provient des 2 H mobiles libres de l'acide phosphorique.
- Au pH sanguin (7,35 - 7,45) les 2 fonctions acides sont ionisées.
- L'acide phosphatidique est un second messager intracellulaire.

Les acides phosphatidiques n'existent que très rarement à l'état naturel. Ce sont leurs dérivés, où une fonction acide de l'acide phosphorique est estérifiée par un alcool,

D'où on a : acide phosphatidique + alcool

a. Les différentes classes de glycérophospholipides

Le lipide se forme par fixation d'un alcool sur l'acide phosphatidique.

Selon l'alcool, on obtient des classes différentes de lipides.

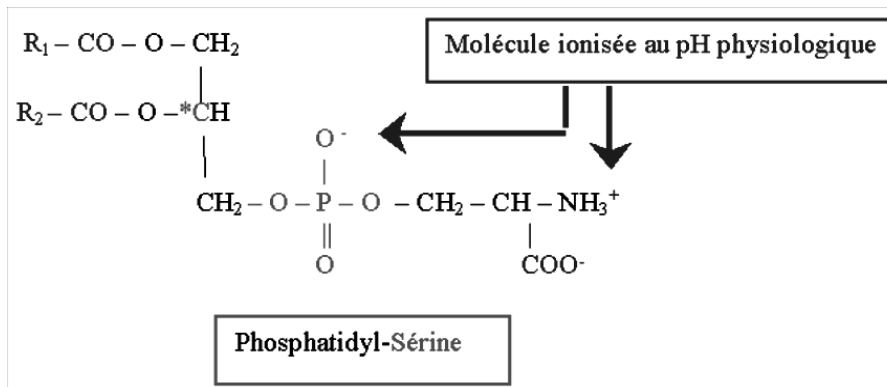
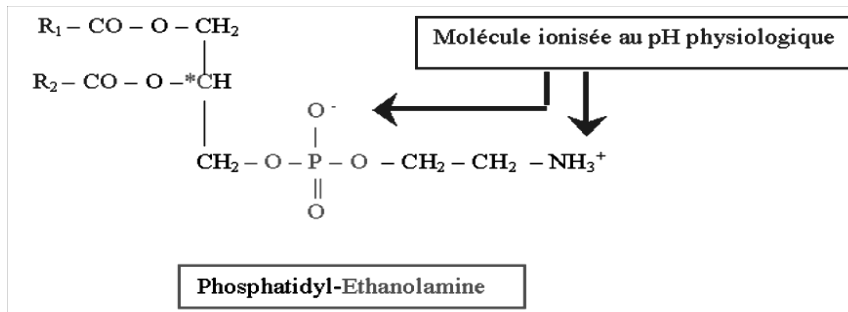
Phosphatidylsérines = Acides Phosphatidiques + Sérine

Phosphatidyléthanolamines = Acides Phosphatidiques + Ethanolamine

Phosphatidylcholines = Acides Phosphatidiques + Choline

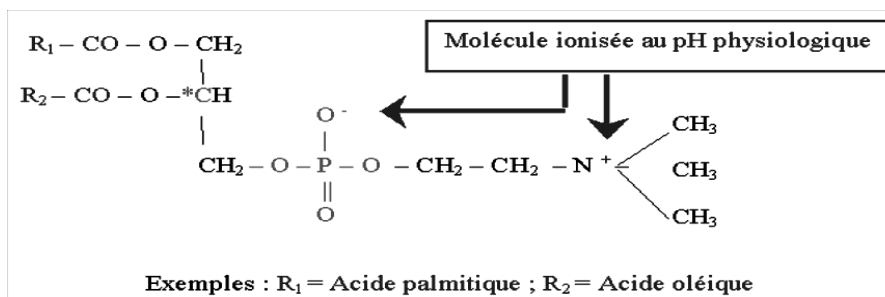
Phosphatidylinositols = Acides Phosphatidiques + Inositol

b.1. Les Phosphatidyléthanolamines et Phosphatidylsérines



Au pH du sang (7,35 - 7,45) les molécules sont ionisées.

b.2. Les Phosphatidylcholines ou Lécithines, Les Phosphatidylcholines ou Lécithines

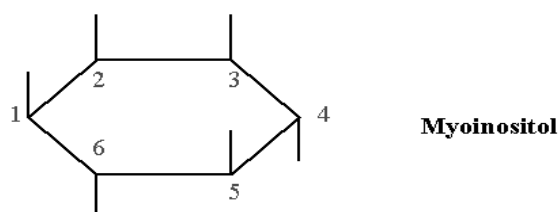


On les trouve dans le cerveau, le foie, le jaune d'oeuf.

b.3. Les Phosphatidylinositols

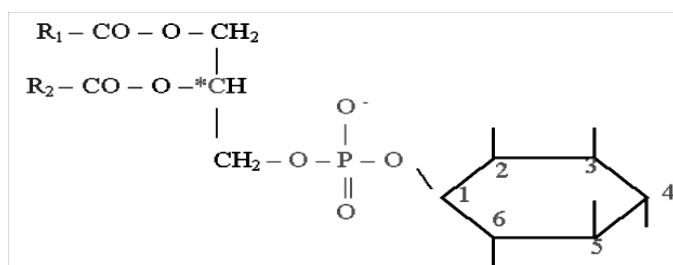
1. Structure de l'inositol

- L'inositol est un hexaalcool cyclique qui a 9 isomères possibles. Le myoinositol est le plus fréquent dans les lipides.



2. L'inositol 1, 4, 5 triphosphate ou IP3 est un second messenger

3. Structure du phosphatidylinositol

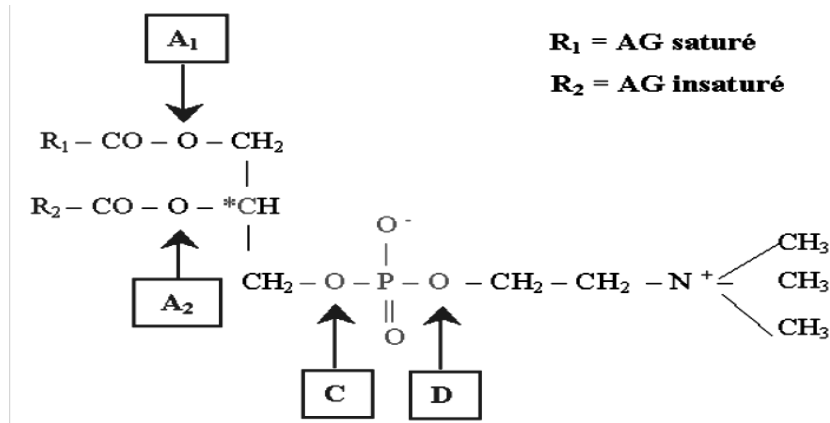


C. Propriétés des Glycérophospholipides

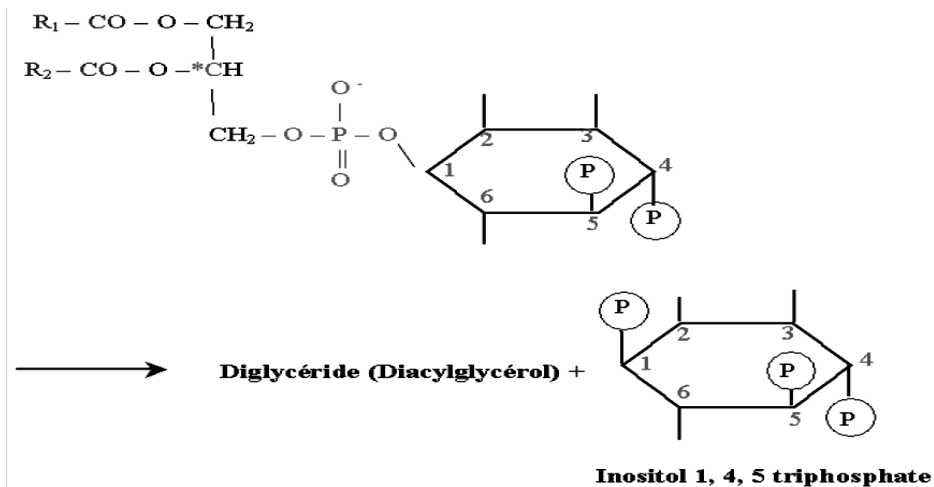
- Ce sont des molécules amphipathiques (ou amphiphiles) car elles présentent 2 pôles :
 - l'un hydrophobe dû aux AG ;
 - l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique.
- Elles ont donc des propriétés identiques à celles des savons (émulsionnants, ...).
- Ce sont des molécules amphotères car elles possèdent à la fois :
 - une fonction acide apportée par H₃PO₄
 - une fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine, thréonine) ou par la choline.

c.1. Hydrolyse des phospholipides par les phospholipases

Il existe 4 phospholipases spécifiques A1, A2, C et D :



- Si hydrolyse par la phospholipase A₁ : AG saturé + Lyso 1 phospholipide
- Si hydrolyse par la phospholipase A₂ : AG insaturé + Lyso 2 phospholipide
- Si hydrolyse du phosphatidylinositol 4, 5 diphosphate par une phospholipase C :



- Si hydrolyse par la phospholipase D :

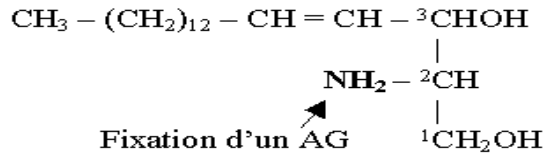
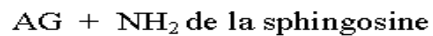
Acide phosphatidique + alcool (choline par exemple).

c.2. Rôle des phospholipases

- L'hydrolyse des phospholipides alimentaires lors de la digestion est réalisée par la phospholipase A₂ pancréatique.
- L'hydrolyse des phospholipides membranaires permet la synthèse de médiateurs lipidiques :
 - une phospholipase A₂ conduit aux prostaglandines, leucotriènes, lysophospholipides
 - une phospholipase C conduit aux DAG (Diacylglycérol), IP₃ (inositol 1, 4, 5 triphosphate)
 - une phospholipase D conduit à l'Acide phosphatidique.

3. Sphingolipides

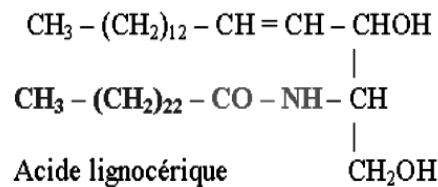
Ce sont des amides de la sphingosine qui se forment par liaison du carboxyle de l'AG sur le -NH₂ de la sphingosine :



Sphingosine

a. Acylsphingosine ou Céramide

Le plus simple des sphingolipides est la céramide ou acylsphingosine.

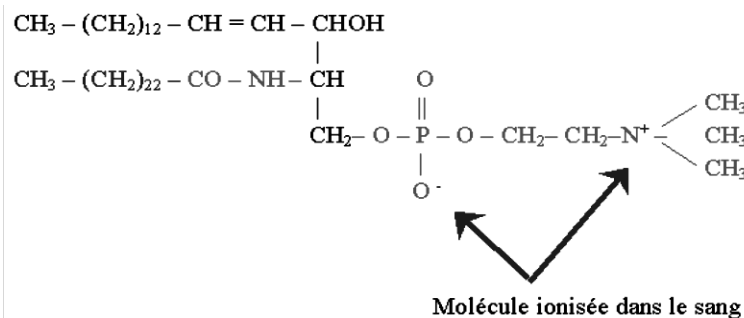


L'acide gras est saturé et à longue chaîne.

Le Céramide est un second messenger intracellulaire.

b. Les Sphingomyélines

- Elles sont constituées de l'association de : Sphingosine + AG + Phosphorylcholine



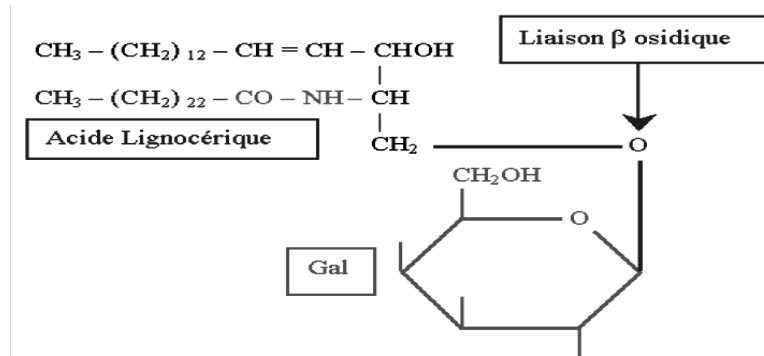
- L'acide gras le plus fréquent est l'acide lignocérique (C24:0).
- Au pH du sang, la molécule est ionisée.
- On les trouve dans le tissu nerveux (graines de myéline) et dans les membranes.
- La déficience en sphingomyélinase entraîne leur accumulation dans le cerveau, la rate et le foie.

4. Les Glycolipides

a. Cérébrogalactosides ou Galactosylcéramides

Ils sont constitués de :

Sphingosine + AG + βD Galactose



- Le galactose est uni à l'alcool primaire de la sphingosine par une liaison β osidique

b. Les Cérébroglucides ou Glucosylcéramides

Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + βD Glucose. La liaison est β osidique.

c. Les Gangliosides ou Oligosylcéramides

Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + chaîne de plusieurs oses et dérivés d'oses (NANA) (= oligoside)

Ils sont abondants dans les ganglions d'où leur nom.

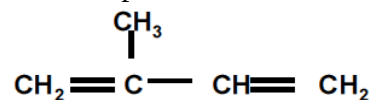
Ces oligosides sont présents sur la face externe de la membrane plasmique. Ils sont spécifiques, donc reconnus par des protéines (toxines bactériennes, lectines).

Exemple : antigènes des groupes sanguins.

IV. LIPIDES INSAPONIFIABLES

Les lipides polyisopréniques sont des lipides à base d'isoprène qui jouent un rôle biologique fondamental (hormones et vitamines). Ces lipides sont aussi appelés lipides insaponifiables, par opposition aux lipides étudiés précédemment qui sont dits saponifiables, en raison de la présence d'acides gras.

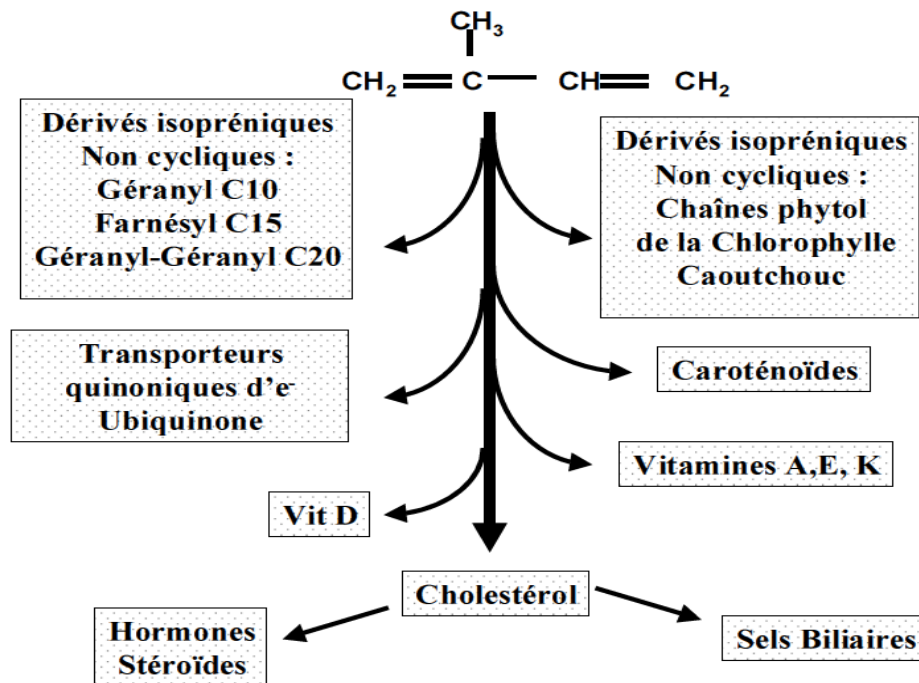
Exemples : L'isoprène est le précurseur commun de ces lipides.



- ✓ Condensation des unités d'isoprènes conduit aux produits suivant :

Universel

spécifiques aux plantes



CHAPITRE III : PROTEINES

Les protéines jouent un rôle important dans l'alimentation humaine en tant que source d'acides aminés, les acides aminés essentiels notamment.

Le besoin moyen en protéines par personne est d'environ 40 kg par an.

Une protéine est polymère de plus de 50 acides aminés.

Un peptide est un polymère de moins de 50 acides aminés. Une protéine est également appelée polypeptide.

Ainsi on a la séquence : acides aminés → peptides → protéines (polypeptides)

I- ACIDES AMINES

1. Fonctions chimiques

Un acide aminé ou amino-acide est un composé d'une fonction acide carboxylique – COOH et une fonction amine - NH₂. L'acide aminé a donc à la fois des propriétés acide et basique.

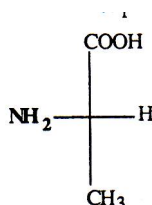
2. Nomenclature

Les noms usuels des acides aminés se terminent par -ine. Leurs noms systématiques sont très peu utilisés.

Ex : Alanine en abrégé Ala se dit acide 2-aminopropanoïque.

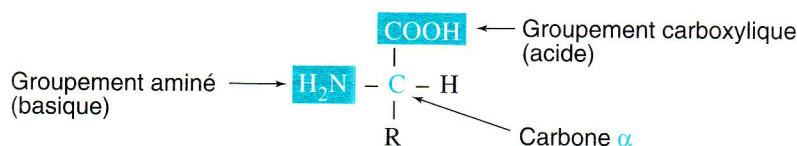
Un acide aminé qui a les 2 fonctions sur un même carbone, est dit acide α aminé.

Si les 2 fonctions sont sur des carbones qui se suivent, on a un acide β aminé.



3. Structure

Soit la structure générale suivante :



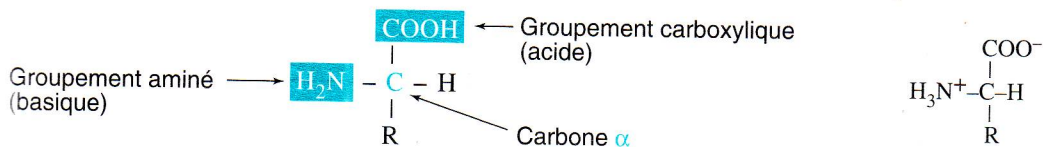
La chaîne latérale peut être aliphatique (valine), aromatique phényl-alanine), hydroxylée (thréonine) imidazole (histidine).

Le carbone porteur de la fonction carbonyle est dit α . Il est asymétrique parce que ses 4 substituants sont différents.

Il existe donc pour chaque acide aminé 2 isomères optiques dits L et D.

Les acides aminés naturels appartiennent à la série L (groupement $-\text{NH}_2$ à gauche) alors que les acides aminés de synthèse sont D (groupement $-\text{NH}_2$ à droite).

Du fait de la présence d'une fonction basique et une fonction acide sur le carbone α des acides aminés naturels il s'établit un équilibre entre une forme neutre et une forme chargée de la molécule d'acides aminés. La forme chargée qui est neutre s'appelle Zwitterion.



Le tableau 1 donne les noms et les formules de 20 acides L – α aminés naturels.

4. Acides aminés essentiels

Des 20 acides aminés dont l'homme a besoin, 12 seulement peuvent être synthétisés par son organisme. Les 8 restants doivent être apportés par l'alimentation ; ce sont les acides aminés essentiels. Leur carence entraîne des maladies graves. Ils sont marqués * sur le tableau 1.

Tableau 1 : Noms et les formules de 20 acides L – α aminés naturels.

Acides aminés à R non polaires								
Valine	Isoleucine	Leucine	Méthionine	Phénylalanine	Glycine	Alanine	Proline	Tryptophane
$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{NH} \end{array}$
Acides aminés à R polaires, non chargés								
Tyrosine	Sérine	Thréonine	Cystéine	Asparagine	Glutamine			
$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$			
Acides aminés à R polaires, chargés positivement				Acides aminés à R polaires, chargés négativement				
Arginine	Lysine	Histidine		Acide aspartique	Acide glutamique			
$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}_2^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{NH}^+ \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$			

Tableau 2 : Abréviations des noms de 20 acides

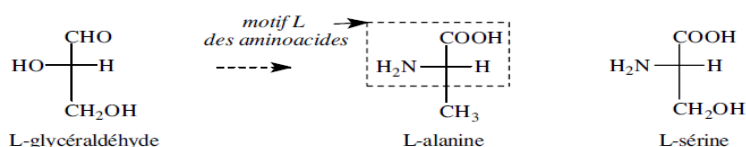
A	Ala	Alanine	M	Met	Méthionine
B	Asx	Asparagine ou acide aspartique	N	Asn	Asparagine
C	Cys	Cystéine	P	Pro	Proline
D	Asp	Acide aspartique	Q	Gln	Glutamine
E	Glu	Acide glutamique	R	Arg	Arginine
F	Phe	Phénylalanine	S	Ser	Sérine
G	Gly	Glycine	T	Thr	Thréonine
H	His	Histidine	V	Val	Valine
I	Ile	Isoleucine	W	Trp	Tryptophane
K	Lys	Lysine	Y	Tyr	Tyrosine
L	Leu	Leucine	Z	Glx	Glutamine ou acide glutamique

5. Les propriétés des acides aminés

5.1. Les propriétés physiques

5.1.1 La chiralité

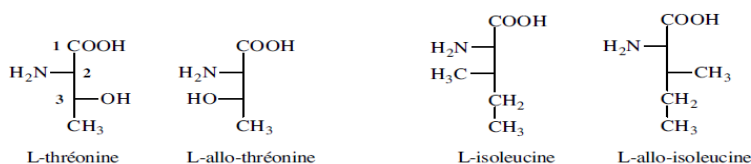
A l'exception de la glycine, le carbone α porte quatre substituants différents : c'est donc un centre chiral dont la conformation définira les stéréoisomères, isomères optiques à pouvoir rotatoire spécifique opposé. Les deux énantiomères sont définis de la même manière que pour les oses en prenant le glycéraldéhyde comme référence dans la représentation de Fischer :



Les acides aminés des protéines appartiennent tous à la série L. Comme pour les oses, aucune prédiction du pouvoir rotatoire ne peut être faite : un aminoacide de la série L peut être lévogyre ou dextrogyre.

- Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral

Le carbone 3 (β) de la thréonine et de l'isoleucine est aussi un centre chiral : leur énantiomère (L) existera sous deux formes épimères. On affecte le préfixe "**allo**" à l'épimère que l'on ne trouve pas dans les protéines :



En utilisant la nomenclature stéréochimique **R/S**, la thréonine des protéines est de configuration (2S, 3R), et l'isoleucine (2S, 3S).

5.1.2. Solubilité

La solubilité des aminoacides dans l'eau (de un gramme à une centaine par litre) va dépendre essentiellement de deux facteurs :

- le double groupement fonctionnel commun qui peut s'ioniser et donc favoriser la dissolution
- la chaîne latérale qui peut avoir un caractère plus ou moins polaire ou apolaire.

La solubilité dans les solvants organiques est faible de quelques mg/L et encore moins dans les solvants plus apolaires. En présence de deux phases liquides (éthanol/eau), les aminoacides se

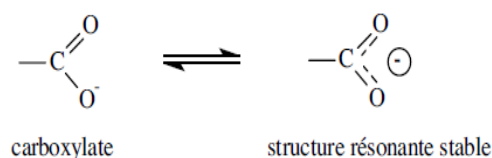
répartissent dans les deux phases avec des coefficients de partage spécifique : cette propriété est utilisée pour les classer (voir plus loin).

5.2. Propriétés chimiques

Lorsque l'acide aminé est libre, il a au moins deux groupements fonctionnels sur le même carbone α et pour certains un troisième sur la chaîne latérale.

5.2.1. Le groupement carbonyle (α -carboxylique)

Dans l'eau, à un pH physiologique, l'ion carboxylate est fortement stabilisé par résonance et donc peu réactif :



a. Estérification par les alcools

Cette réaction est utilisée pour séparer les aminoacides en phase gazeuse (et même en phase liquide) en produisant des dérivés esters butyliques.

Dans la synthèse peptidique, il faut lier le carboxyle d'un aminoacide avec l'amine du suivant, cela se fait dans les cellules par "activation" du carboxyle en anhydride d'acide avec l'ATP.

b. Décarboxylation

Cette réaction est présente dans les organismes vivants pour produire à partir des aminoacides des dérivés (amines) qui peuvent être des précurseurs d'autres molécules et ce par des décarboxylases.



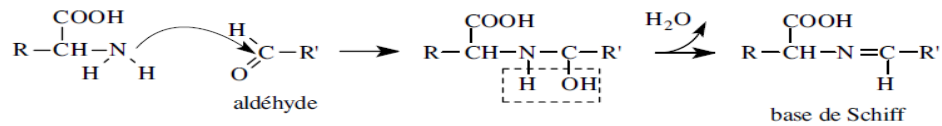
5.2.2. Le groupement amine (α -aminé)

Le groupement amine est très réactif : le doublet électronique de l'azote est un puissant nucléophile. Cette réactivité a été utilisée dans l'identification des aminoacides et l'élucidation des structures primaires des protéines.

a. Addition de carbonyle

Les fonctions α -aminés des aminoacides réagissent réversiblement avec les aldéhydes pour donner des bases de Schiff qui sont relativement labiles. Ces bases de Schiff apparaissent très souvent comme intermédiaires dans des réactions enzymatiques impliquant les aminoacides

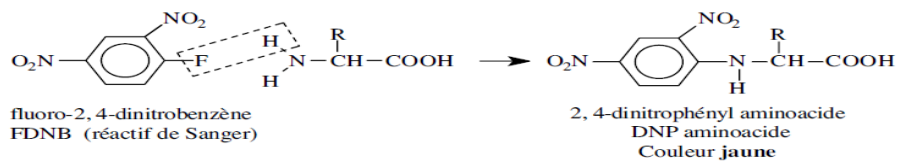
comme substrat. La proline qui contient une fonction amine secondaire ne réagit pas avec les aldéhydes.



Un des moyens très sensibles de détection des aminoacides utilise cette réaction : l'aldéhyde utilisé est le 1, 2-dialdéhyde benzénique. Le produit d'addition est très fluorescent.

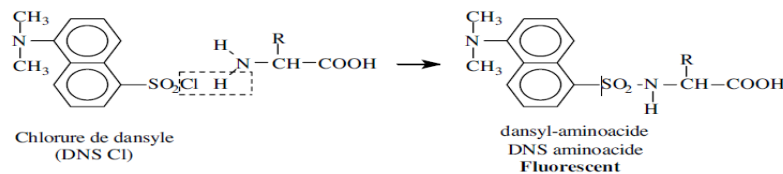
b. Arylation

Cette réaction à l'aide d'un dérivé aromatique activé a permis à Frederik SANGER (1953) d'établir la première structure primaire d'une protéine : l'insuline, hormone pancréatique qui contrôle la production et l'utilisation du glucose.



c. Acylation

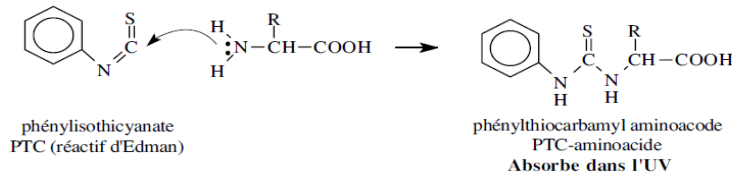
Le réactif de Sanger a été supplanté par un réactif donnant un produit plus stable et fluorescent permettant une plus grande sensibilité dans la détection : c'est le chlorure de dansyle (1-diméthyl-amino-naphtalène-5-sulfonyl).



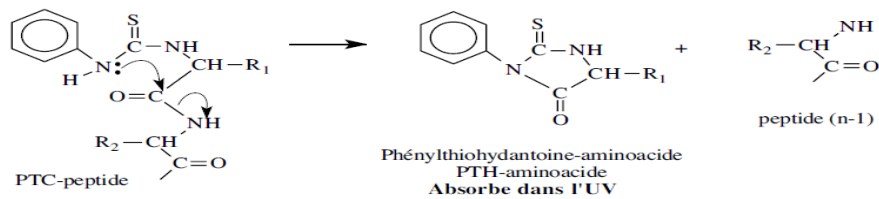
Dans les cellules, après leur biosynthèse, nombreuses sont les protéines subissent une acylation sur leur extrémité - NH₂ par l'acide acétique "activé".

d. Carbamylation

La carbamylation avec le phénylisothiocyanate (PTC), à un pH basique de 9, donne des dérivés qui absorbent dans l'ultraviolet et facilement séparable par chromatographie. De plus la réaction avec l'acide aminé terminal d'une protéine libère le dérivé d'addition et une protéine amputée de son aminoacide N-terminal : en itérant le processus, la détermination de la structure primaire de la protéine sera possible (dégradation récurrente d'Edman).

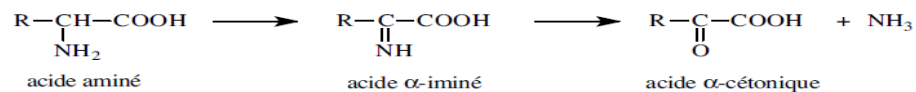


Dans le cas d'un peptide de **n** aminoacides, le PTC-peptide va subir une cyclisation et une coupure à un pH légèrement acide, libérant un phénylthiohydantoïne-aminoacide identifiable (**PTH**-aminoacide), qui absorbe dans l'UV, et un peptide de (**n-1**) aminoacides.

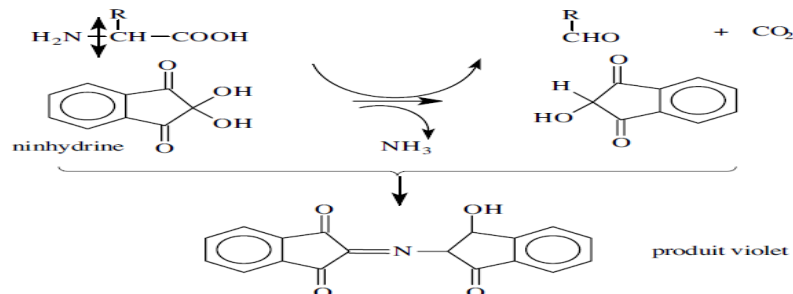


e. Désamination

Pour maintenir la réserve intracellulaire des 20 aminoacides servant à la synthèse protéique, le métabolisme passera par des désaminations avec oxydation qui produiront des acides α -cétoniques, source principale, sinon la seule, à partir de laquelle les aminoacides sont synthétisés.



La réaction avec la **ninhydrine** est l'une des plus connue et utilisée, elle aboutit à un produit violet pour les amines primaires et à un autre dérivé de couleur jaune pour les amines secondaires. L'acide aminé est complètement dégradé par une réaction de désamination et de décarboxylation.



5.2.3. Les groupes latéraux

Les groupes latéraux réactifs des aminoacides sont :

- ✓ Les carboxyles et amines : ils sont de réactivité identique à celles des groupes α

- ✓ Les chaînes latérales contenant du soufre, des groupes imidazole ou aromatique autre que le phényle inerte.

Ces réactions sont présentes dans les cellules pour modification post-traductionnelle, comme sites actifs dans les protéines. Elles sont aussi utilisées par les biochimistes dans l'étude des protéines.

5.3. Propriétés ioniques

Indépendamment de la nature du radical R, tous les acides aminés possèdent deux fonctions ionisables à pH physiologique.

5.3.1. Caractère amphotère :

Les acides aminés contiennent un groupement -COOH acide et un groupement NH_2 basique. En solution, les groupements existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre

RCOOH , RCOO^- / R-NH_3^+ , R-NH_2 .

- Les acides aminés sont ainsi appelés : **amphotères**.
- L'état d'ionisation varie en fonction du pH :
- ✓ **En milieu acide** : la fonction amine NH_2 s'ionise en captant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme de cation (R-NH_3^+).
- ✓ **En milieu basique** : la fonction acide s'ionise en libérant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme d'anions (R-COO^-).
- Le pH pour lequel les deux dissociations s'effectuent est appelé point isoélectrique pH_i .

II- PEPTIDES

1. Structure et notation

Les peptides sont des macromolécules obtenus par polymérisation des acides aminés (monomères) grâce à des liaisons peptidiques.

1. Définition de la liaison peptidique (figure1) :

- Les acides aminés sont les éléments de construction des protéines.
- Il y a 21 acides aminés standards, mais un seul type de liaison utilisé pour les relier entre eux : c'est la liaison peptidique ou liaison amide.
- La liaison peptidique est formée durant l'étape de traduction par une liaison covalente entre un groupement α -aminé d'un acide aminé et le groupement α -carboxylique d'un autre acide aminé avec élimination d'une molécule d'eau.
- L'union de deux acides aminés donne un dipeptide.

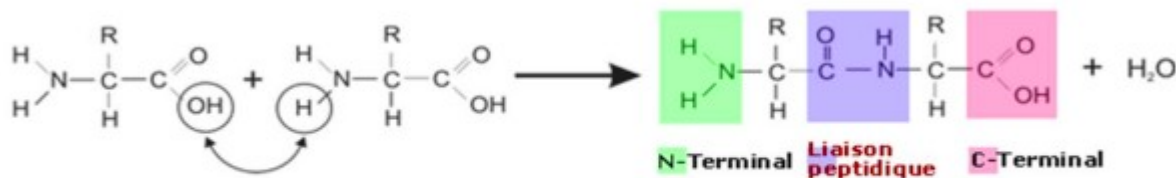
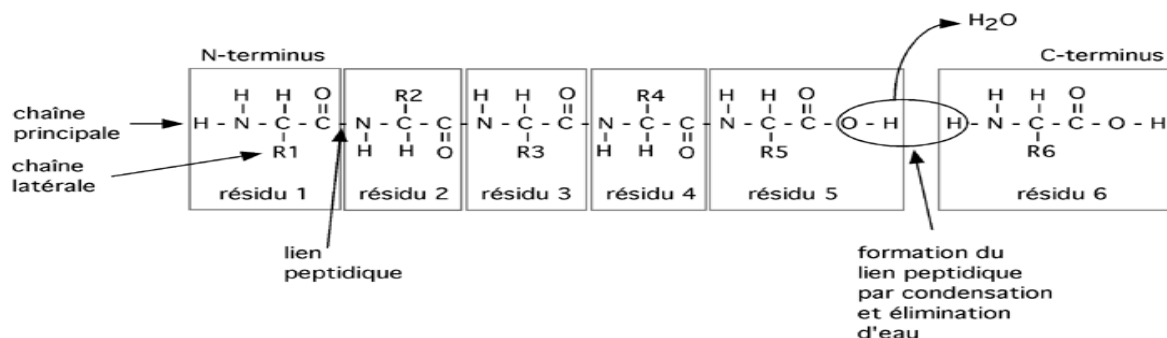


Figure 1 : Liaison peptidique entre deux acides aminés



Un peptide se note avec la fonction $-\text{NH}_2$ à gauche et la fonction $-\text{COOH}$ à droite.

A titre d'exemple on peut citer :

Ala – Gly, Gly – Ala, Gly – Gly , Gly – Gly – Gly , Ala – Ala – Ala – Ala.

2. Propriétés

L'existence de la forme ionique pour les acides aminés non cycliques fait que tout peptide a à sa gauche le groupement $-\text{NH}_3^+$ et à sa droite le groupement $-\text{COO}^-$.

Mis en solution, il présente à la fois des propriétés acide et basique.

Ala – Gly : $\text{pK}_1 = 3,17$; $\text{pK}_2 = 8,18$

Gly – Ala : $\text{pK}_1 = 3,15$; $\text{pK}_2 = 8,23$

Les propriétés dépendent du sens de fixation des acides aminés : les pK Ala – Gly sont différents de ceux Gly – Ala.

III- PROTEINES

1. Définition et nomenclature

Les protéines sont des polymères linéaires de plus de 50 acides aminés et pouvant contenir d'autres groupements fonctionnels.

Des protéines uniquement constitués d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques sont dits simples. Dans le cas contraire, ils sont dits conjugués.

Les protéines sont généralement classées par les fonctions biologiques.

1.1. Protéines simples

- ✓ L'albumine, qui est soluble dans l'eau et qui coagule à la chaleur existe dans l'œuf et le lait. Elle est généralement utilisée comme protéine de référence dans la définition de la valeur nutritionnelle des protéines ;
- ✓ Les globulines, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'eau salée sont présentes dans les graines et les noix.

1.2. Protéines conjuguées

Parmi les protéines conjuguées on peut citer :

- ✓ Les nucléoprotéines, contiennent des acides nucléiques qui sont des constituants du matériel génétique (ADN et ARN). Ils jouent un rôle important dans l'hérédité et la synthèse des protéines ;
- ✓ Les glycoprotéines contiennent un glucide (mannose, galactose) se rencontre dans les membranes cellulaires ;
- ✓ Les lipoprotéines contiennent des lipides ; elles assurent le transport des lipides dans le sang ;
- ✓ Les chromo protéines sont associés aux pigments, par exemple l'hème qui donne la couleur rouge au sang.

2. Structure

2.1. La Structure primaire

Il s'agit de l'enchaînement des acides aminés constitutifs de la protéine, reliés entre eux par une liaison peptidique. Cette liaison met en jeu la fonction amine d'un AA et la fonction acide carboxylique d'un autre AA.

La structure primaire d'une protéine est représentée sur la figure 1. Elle est linéaire.

L'existence des liaisons faibles entre NH et CO le long de la chaîne primaire peut conduire à l'enroulement de la protéine en hélice, c'est la structure secondaire, elle est plane.

D'autres liaisons faibles peuvent conduire à une structure tridimensionnelle (repliement de la chaîne sur elle-même), c'est la structure tertiaire.

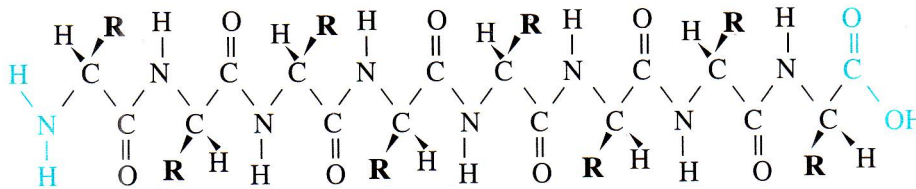


Figure 1 structure primaire d'une protéine

Mais sous l'influence des forces attractives ou répulsives qui se manifestent tout au long de la chaîne linéaire d'acides aminés, la protéine ne conserve pas cette structure initiale et subit très vite une évolution tridimensionnelle en structure secondaire, tertiaire et quaternaire.

✓ Cette évolution tridimensionnelle conduira finalement à une conformation spatiale bien définie : la protéine native.

2.2. La structure secondaire

Elle désigne l'arrangement spatial de la chaîne peptidique. Fait intervenir les liaisons hydrogènes entre CO et NH de la chaîne peptidique ce qui lui confère un aspect régulier 6 2 structures secondaires sont retenues - hélice α – feuillets β

❖ Hélice α

Elle se caractérise par la formation de liaisons hydrogènes parallèles à l'axe de l'hélice, entre le groupement carbonyle $-CO$ d'un résidu i et le groupement amide $-NH$ d'un résidu $(i+4)$. Les radicaux des résidus sont à l'extérieur de l'hélice, ce qui minimise les encombrements stériques.

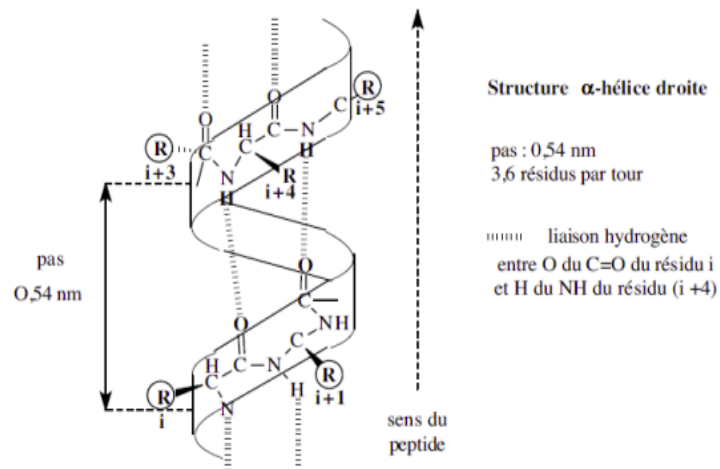


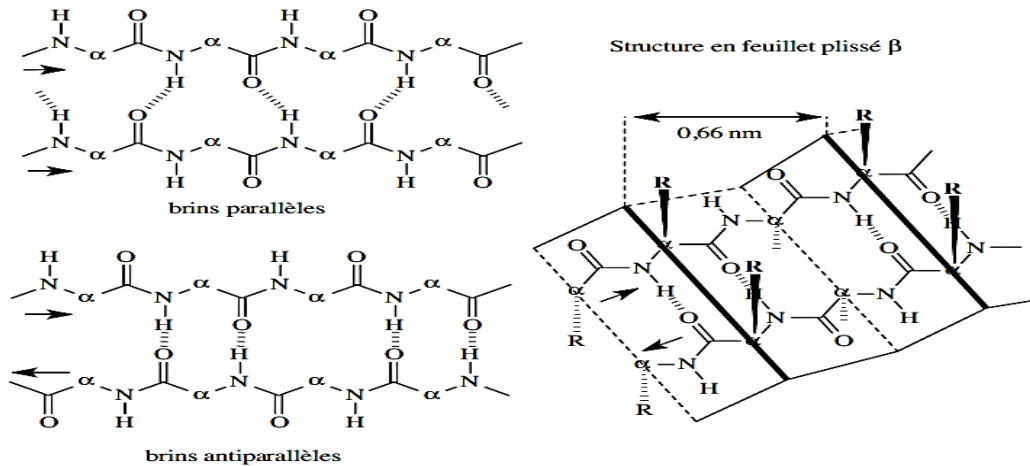
Figure 2 : Structure secondaire d'une protéine

Feuillets β

✓ Les liaisons hydrogène des $-CO$ et $-NH$ d'une liaison peptidique ne se répètent pas sur une portion continue de la chaîne peptidique mais entre des segments différents qui peuvent

appartenir à la même chaîne ou à des chaînes différentes. (liaisons hydrogènes intra ou inter chaînes).

- ✓ Cette structure est une structure à plat, étirée et étalée : le feuillet plissé.
- ✓ Si les deux brins peptidiques constituant le feuillet sont de même sens : feuillet β parallèle
- ✓ Si les deux sens sont opposés : feuillet β antiparallèle



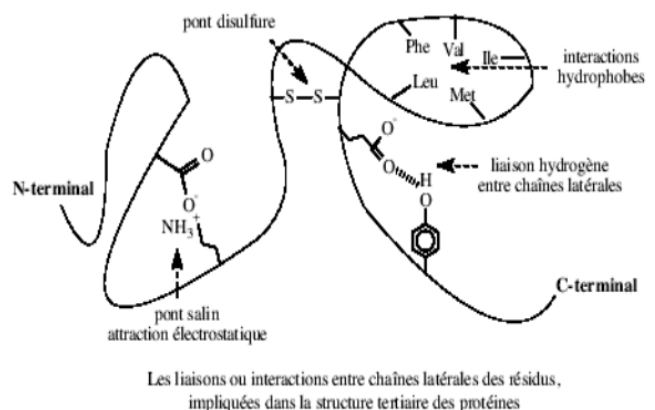
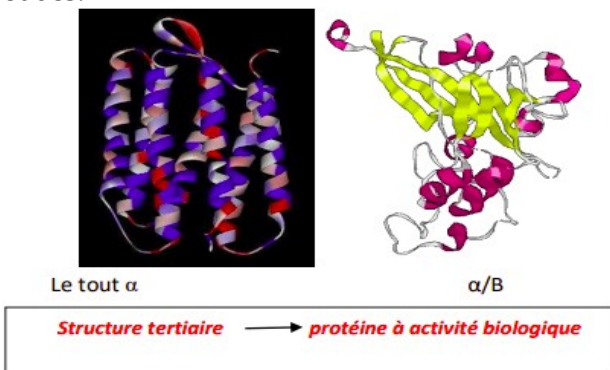
2.3. La structure tertiaire

C'est le résultat de l'assemblage des formes élémentaires de type α ou β selon les trois directions de l'espace et par le pliage des chaînes. Le tout étant stabilisé par :

- ✓ Des interactions de type non covalents (liaisons ioniques, liaisons hydrogènes, liaisons de vander waals)
- ✓ Et des ponts disulfures.

On a quatre types de motifs : le tout α , le tout β , l' α/β et l' $\alpha+\beta$.

La structure tertiaire d'une protéine globulaire se présente comme une succession de régions ordonnées, soit en hélice α , soit en feuillet β , réunis par des zones non ordonnées appelées coudes.



2.4. La structure quaternaire

C'est l'association de plusieurs chaînes peptidiques identiques ou non pour donner un complexe stable et actif : oligomère.

Les chaînes qui constituent ce complexe sont des protomères ou sous unités. Chacune ayant une structure tertiaire définie.

L'oligomère présente un axe de symétrie.

L'activité biologique dépend de cette structure oligomérique et disparaît lorsque la structure quaternaire est dissociée

- ✓ L'assemblage des protomères en oligomère fait intervenir des liaisons hydrogènes, hydrophobes, ioniques et de Van der Waals.
- ✓ L'association des différentes chaînes se fait via des liaisons faibles et parfois aussi via des ponts disulfures



3. Les protéines dans l'alimentation humaine

L'homme consomme pour son alimentation des protéines végétales (légumes secs) et animales (viandes, poissons).

3.1 Protéines végétales

Elles constituent 72% de l'alimentation humaine et proviennent des céréales, des graines oléoprotéagineuses, de légumes secs, des tubercules, des racines.

Il y a en moyenne 10 à 20% (MS) de protéines dans les végétaux ; le manioc contient au maximum 4% et le soja 42 %. Ces protéines présentent l'inconvénient de ne pas contenir certains acides aminés essentiels ; Méthionine, Cystine, Lysine.

3.2. Protéines animales

Elles constituent 10% de l'apport en protéines chez l'homme (lait, poisson, viande).

Les protéines des œufs présentent une très grande valeur nutritionnelle ; à cause du rapport équilibré de leurs acides aminés (tableau 1)

3.3. Rôle des protéines

La principale fonction des protéines est structurale. Elles participent à la construction, au renouvellement et la réparation des tissus. Ainsi elles pourraient être comparées aux briques d'une maison. Mais les protéines peuvent intervenir également en tant que molécules de transport ou encore dans les processus métaboliques. Ainsi elles participent à nombreuses réactions enzymatiques et pour fournir de l'énergie.