



République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED

كلية علوم الطبيعة والحياة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

قسم البيولوجيا الخلوية والجزيئية

Département de Biologie Cellulaire et Moléculaire



Cours biochimie structurale

Préparé par :

TLILI Mohammed Laid M.C.B. université d'El-Oued

Polycopié destiné aux étudiants de 2ème année de Tronc Commun

Année universitaire 2021/2022



République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED

كلية علوم الطبيعة والحياة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

قسم البيولوجيا الخلوية والجزيئية

Département de Biologie Cellulaire et Moléculaire



Cours biochimie structurale

Préparé par :

TLILI Mohammed Laid M.C.B. université d'El-Oued

Polycopié destiné aux étudiants de 2ème année de Tronc Commun

Année universitaire 2021/2022

LISTE DES FIGURES

Numéro	Titre	Page
01	Classification des glucides	4
02	Structure de glucide (Modèle de Fischer)	5
03	Filiation des aldoses de la série D	7
04	Filiation des cétooses de la série D	8
05	Cyclisation des Aldohexoses	9
06	Cyclisation des Aldopentoses	9
07	Cyclisation des cétohexoses	10
08	Cyclisation des cétopentoses	10
09	Schéma de montage du polarimètre	11
10	Dissolution des anomères de glucose	12
11	Déshydratation du glucose en dérivé furfuralique	13
12	Déshydratation du pantose en furfural	13
13	Réaction d'isomérisation/épimérisation du glucose	14
14	Réduction de glucose	15
15	Réduction de fructose	15
16	Oxydation forte de glucose et de galactose	16
17	Oxydation forte de fructose	16
18	Acétylation de glucose	17
19	Formation du phospho-ester	18
20	Formation d'une ozazone	19
21	2-désoxyribose	20
22	Osamines	20
23	Acide ascorbique	21
24	Lactose	23
25	Maltose	23
26	Saccharose	24
27	Structure de l'amylopectine	25

28	Structure d'une microfibrilles	26
29	Structure d'isoprène	28
30	Numérotation des carbones	29
31	Structure de l'acide palmitique	30
32	Isomérisie des acides gras	30
33	Acide oléique	31
34	Acide linoléique	31
35	Acide linoléique	31
36	Acide arachidonique	32
37	Disposition des micelles	33
38	Oxydation des acides gras insaturés par l'acide performique	35
39	Oxydation des acides gras insaturés par les oxydants puissants	36
40	Oxydation des acides gras insaturés par les oxydants doux	36
41	Structure des glycérides	37
42	Structure des cérides	38
43	Structure d'acide phosphatidique	40
44	Sites d'action des phospholipases	42
45	Structure de sphingosine	43
46	Formation d'une liaison amide entre un acide gras et une sphingosine produit une céramide	44
47	Structure et modèle compact d'une sphingomyéline à choline	44
48	Formule développé d'un cérébroside	45
49	Structure de quelques gangliosides importants	46
50	Classification des protéines	47
51	Courbes de titration de la glycine	52
52	Structure fibreuse	60
53	Structure globulaire	60
54	Différentes liaisons chimiques des protéines	61
55	Structures secondaires des protéines	62
56	Structure tertiaire et quaternaire d'une protéine	63

LISTE DES TABLEAUX

Numéro	Titre	Page
1	Classification des oses	5
2	Acides gras saturés et naturels	29
3	Acides gras insaturés	30
4	Point d'ébullition de certains acides gras	33
5	Catégories courantes de glycérophospholipides	41

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
Chapitre 1 : Liaisons chimiques	
1. Introduction	1
2. Types des liaisons	1
2.1. Liaisons fortes	1
2.1.1. Liaison covalente	1
2.1.2. Liaison ionique	2
2.1.3. Liaison métallique	2
2.2. Liaisons faibles	2
2.2.1. Liaison hydrogène	2
2.2.2. Forces de van der waals	3
2.2.3. Interaction hydrophobe	3
Chapitre 2 : Structure des glucides	
1. Définition des glucides	4
2. Classification des glucides	4
3. Les oses	4
3.1. Structure linéaire des oses (Modèle de Fischer)	4
3.2. Classification des oses	5
3.3. Configuration absolue : Appartenance à la série D ou L	5
3.4. Isomérisation des oses	6
3.5. Filiation des oses	6
3.6. Structure cyclique des oses (Représentation de Haworth)	8
3.7. Propriétés physico-chimiques des oses	11
3.8. Dérivés des oses	20
4. Les osides	21
4.1. Holosides	21
4.2. Hétérosides	26
Chapitre 2 : Structure des lipides	
1. Classification des lipides	27
1.1. Lipides vrais	27
1.2. Composés à caractère lipidique (lipoïdes)	27
1.3. Lipoprotéines	28
2. Acides gras	28
2.1. Nomenclature	28
2.2. Acides gras saturés	29
2.3. Acides gras insaturés	30

2.4. Propriétés physico-chimiques des acides gras	32
3. Les lipides simples	36
3.1. Acyl-glycérols (glycérolipides)	36
3.2. Cérides	38
3.3. Stérides	39
4. Les lipides complexes	39
4.1. Phospholipides (glycérophospholipides ou phosphoglycérides)	39
4.2. Sphingolipides	43
Chapitre 4 : Structure des protéines	
I. Acides aminés	47
I.1. Classification	48
I.2. Propriétés physiques	48
I.3. Propriétés chimiques	49
I.4. Ionisation des acides aminés 51	
I.5. Techniques de séparation des acides aminés	53
II. Peptides	55
II.1. Liaison peptidique	55
II.2. Nomenclature	56
II.3. Méthode d'étude d'un peptide de séquence inconnue	57
III. PROTEINES	59
III.1. Classification	59
III.2. Liaisons intervenant dans la structure spatiale des protéines	60
III.3. Conformation des chaînes polypeptidiques	61
III.4. Principales propriétés des protéines	63

Chapitre 1 : Liaisons chimiques

1. Introduction

Les liaisons chimiques sont dues aux propriétés des atomes. Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé (Gaz rares, H). Ils s'associent pour former des molécules plus stables que les atomes isolés. Les liaisons entre les atomes sont des liaisons fortes (covalente, ionique), alors que les liaisons entre les molécules sont généralement faibles (liaison hydrogène).

2. Types des liaisons

Les liaisons chimiques entre atomes s'accompagnent d'une perte d'énergie égale à celle qu'il faudrait pour rompre cette liaison. Cette énergie est dite énergie de dissociation. La molécule formée présente une énergie plus basse que celle des atomes libres qui la constitue, ce qui la rend plus stable.

2.1. Liaisons fortes

Ce type de liaison, dit aussi liaison intramoléculaire, dépend de la différence d'électronégativité, plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente.

2.1.1. Liaison covalente

La liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons de valence (Les électrons de la couche externe d'un atome). Les éléments constitutifs des molécules biologiques courantes peuvent contracter de 1 à 6 liaisons covalentes.

Les liaisons covalentes peuvent être de 2 types :

- Liaison covalente non polaire : Elle relie 2 atomes de même électronégativité.

Exemple : H₂



- Liaison covalente polaire : Elle relie 2 atomes d'électronégativité différente.

Exemple : H₂O



2.1.2. Liaison ionique

La liaison ionique se caractérise par le fait que deux atomes ne partagent pas mais échangent des électrons. Il s'agit au fait d'un type de liaison chimique qui peut être constitué par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité, typiquement entre un métal et un non-métal. De sorte que le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un cation et le non-métal capte ces électrons pour former un anion.

Ainsi, les deux ions formés acquièrent souvent la configuration du gaz noble (ils respectent la règle de l'octet) et la stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique entre le cation et l'anion.

Exemple : Le chlorure de sodium NaCl (Sel de cuisine) : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \text{NaCl}$

2.1.3. Liaison métallique

La liaison métallique est une liaison qui permet la cohésion des atomes d'un solide. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, dits électrons libres. Ces électrons externes se délocalisent et se comportent comme s'ils étaient libres, tout en restant dans l'échantillon. C'est cette libre mobilité des électrons entre les noyaux d'atomes métalliques positifs qui fait que les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité. Ainsi, c'est le nombre d'électrons mis en commun entre les atomes métalliques qui assurera la force de la liaison. Plus un atome métallique possède d'électrons de valence à mettre en commun avec les autres atomes de métal, plus la liaison métallique sera forte, le métal sera dur et la température de fusion et d'ébullition seront élevées.

On peut décrire le métal comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductivité électronique des métaux.

2.2. Liaisons faibles

La liaison intermoléculaire est une liaison qui unit les molécules. On la définit comme une force électrostatique résiduelle faible s'établissant entre les dipôles des molécules on distingue 3 types d'interactions ou forces entre les molécules.

2.2.1. Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène déjà lié par covalence à un autre atome électronégatif subit l'attraction d'un autre atome électronégatif. Les liaisons hydrogène sont environ vingt fois plus faibles que les liaisons covalentes. En raison de son électronégativité, l'atome donneur (le plus souvent O ou N) attire les électrons de la liaison covalente et porte une charge

négative partielle, compensée par une charge positive partielle au niveau de l'hydrogène : on dit que cette liaison est polarisée. À son tour, cette charge positive attire un atome porteur de charge négative partielle.

2.2.2. Forces de van der waals

Il s'agit d'un ensemble de trois forces distinctes (Keesom, Debye, London) qui se manifestent à faible distance entre atomes ou groupements d'atomes.

Toutes les molécules peuvent acquérir occasionnellement un moment dipolaire induit non permanent.

Cela peut se produire chaque fois qu'un édifice covalent se trouve placé dans un champ électrique créé simplement par l'approche d'une espèce chargée ou d'un dipôle permanent. Les forces de van der Waals comptent parmi les plus modestes des forces faibles, mais comme elles interviennent toujours en très grand nombre, elles jouent des rôles majeurs dans l'édification et la stabilisation des structures biologiques.

2.2.3. Interaction hydrophobe

Sont la conséquence de la très forte tendance des molécules d'eau à exclure les groupements et les molécules non polaires. Les interactions hydrophobes ne résultent pas tant d'une affinité particulière des substances non polaires entre elles, mais du fait de la très forte interaction entre les molécules d'eau, interaction beaucoup plus forte qu'avec une molécule non polaire.

Comme la plus forte des interactions possibles entre deux molécules l'emporte sur les autres, la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau polaires exclut les molécules et groupements non polaires. L'exclusion des substances hydrophobes d'une solution aqueuse et la tendance des molécules non polaires à s'agglutiner est une conséquence des interactions préférentielles des molécules d'eau. C'est pour cette raison que les régions non polaires des macromolécules biologiques sont souvent enfouies à l'intérieur des molécules.

Chapitre 2 : Structure des glucides

1. Définition des glucides

Les glucides sont une classe de molécules organiques contenant un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) et plusieurs groupements hydroxyle (OH). Leur formule chimique est basée sur le modèle $(C(H_2O))_n$

2. Classification des glucides

En fonction du nombre, la nature et la présence de groupement non glucidique, on peut proposer la classification suivante (**Figure 01**) :

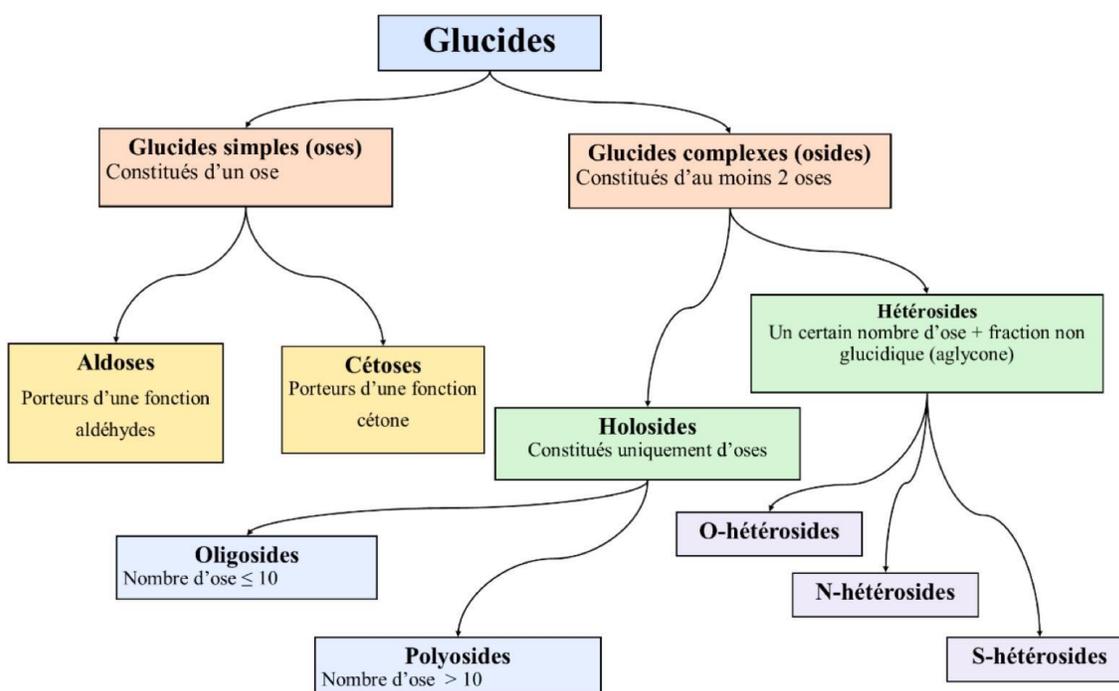


Figure 01 : Classification des glucides

3. Les oses

3.1. Structure linéaire des oses (Modèle de Fischer)

Les oses simples sont des molécules constituées d'une chaîne carbonée, de 3 à 9 éléments carbonés. Les oses principalement impliqués dans les voies métaboliques sont des oses constitués de 3 à 6 éléments carbonés.

Chaque molécule à n éléments carbone contient un (1) groupement carbonyle et $(n-1)$ groupements hydroxyles. Suivant l'emplacement du groupement carbonyle sur la chaîne carbonée, on observera une fonction aldéhyde ou une fonction cétone. Dans le premier cas les molécules seront

appelées des aldoses, dans le second cas, des cétooses. Le carbone portant le groupement carbonyle a toujours le numéro le plus petit, à savoir : (numéro 1 pour les Aldose et numéro 2 pour les cétooses). Les atomes de carbone d'un ose sont numérotés à partir du carbone le plus oxydé (**Figure 02**).

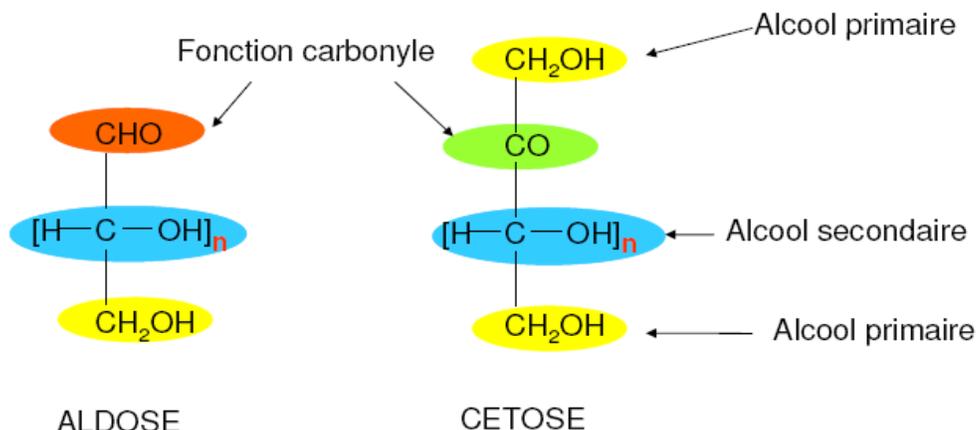


Figure 02 : Structure de glucide (Modèle de Fischer)

3.2. Classification des oses

Elle repose à la fois sur deux critères :

- ✓ Nombre d'atomes de carbone de l'ose (le premier élément ayant 3C)
- ✓ Nature de la fonction carbonyle ou réductrice.

La combinaison de ces deux critères permet de caractériser un ose (**Tableau 01**).

Tableau 01 : Classification des oses

	Trioses (3 carbones)	Tétooses (4 carbones)	Pentoses (5 carbones)	Hexoses (6 carbones)
<i>Aldoses (-CHO)</i>	aldotriose	aldotétoose	aldopentose	aldohexose
<i>Cétooses (>C=O)</i>	cétotriose	cétotétoose	cétopentose	cétohexose

3.3. Configuration absolue : Appartenance à la série D ou L

Tous les oses sont classés dans deux séries **D** et **L**. Cette classification repose sur la position de la fonction alcool secondaire portée par le **C*** le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone), c'est-à-dire l'avant dernier C dans la numérotation conventionnelle.

Série D → OH du C_{n-1} est à droite

Série L → OH du C_{n-1} est à gauche

Remarque : Les glucides naturels sont de la série D.

3.4. Isomérisation des oses

3.4.1. Définition

Les isomères sont les molécules ayant la même formule brute, mais différentes par leur formule développée. Une molécule renfermant un carbone asymétrique est dite chirale ; elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Un carbone asymétrique est un atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents ; il est généralement noté C*.

- ✓ Nombre d'atomes de carbone asymétriquement sera de : $(n - 2)$ pour les aldoses ; $(n - 3)$ pour les cétooses.
- ✓ Nombre des stéréoisomères sera de : 2^{n-2} pour les aldoses ; 2^{n-3} pour les cétooses.

À l'exception du dihydroxyacétone, tous les oses possèdent au moins un carbone asymétrique.

3.4.2. Formes d'isomérisation

a. Enantiomères : deux isomères qui diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir.

Exemple : D-glucose/L-glucose, D-mannose/L-mannose

b. Epimères : sont des stéréoisomères qui diffèrent par la position de leur groupe hydroxyle au niveau d'un seul carbone asymétrique.

Exemple : (D-glucose/D-galactose) sont épimères en C₄

c. Isomères de fonctions: deux isomères de fonction, on la même configuration, même nombre d'atomes de C, ils diffèrent par la fonction carbonyle.

Exemple : D-glucose/D-fructose

d. Diastéréoisomères : représentent le cas des isomères qui ont au moins 2 carbones asymétriques différents.

Exemple : D-glucose/D-gulose

3.5. Filiation des oses

Des réactions chimiques permettent de synthétiser un ose à nC à partir d'un ose à n-1C ; c'est la synthèse de Kiliani-Fischer. L'addition se fait par l'extrémité portant la fonction carbonyle. À partir du triose (D ou L), on peut augmenter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. En m'allongeant par son extrémité C1 : on passe du triose au tétriose, puis au pentose et enfin à hexose (**Figure 03 et 04**).

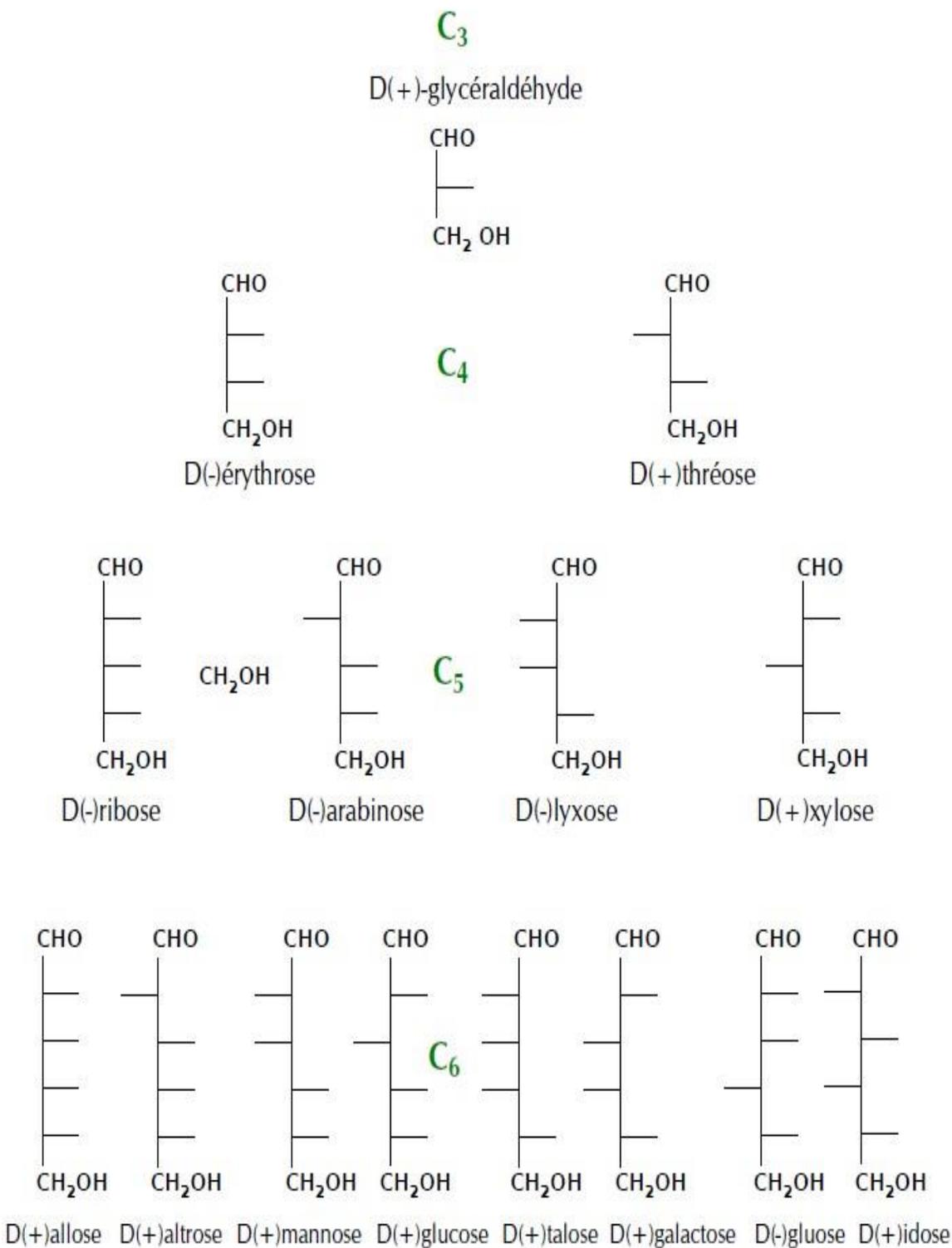


Figure 03 : Filiation des aldoses de la série D

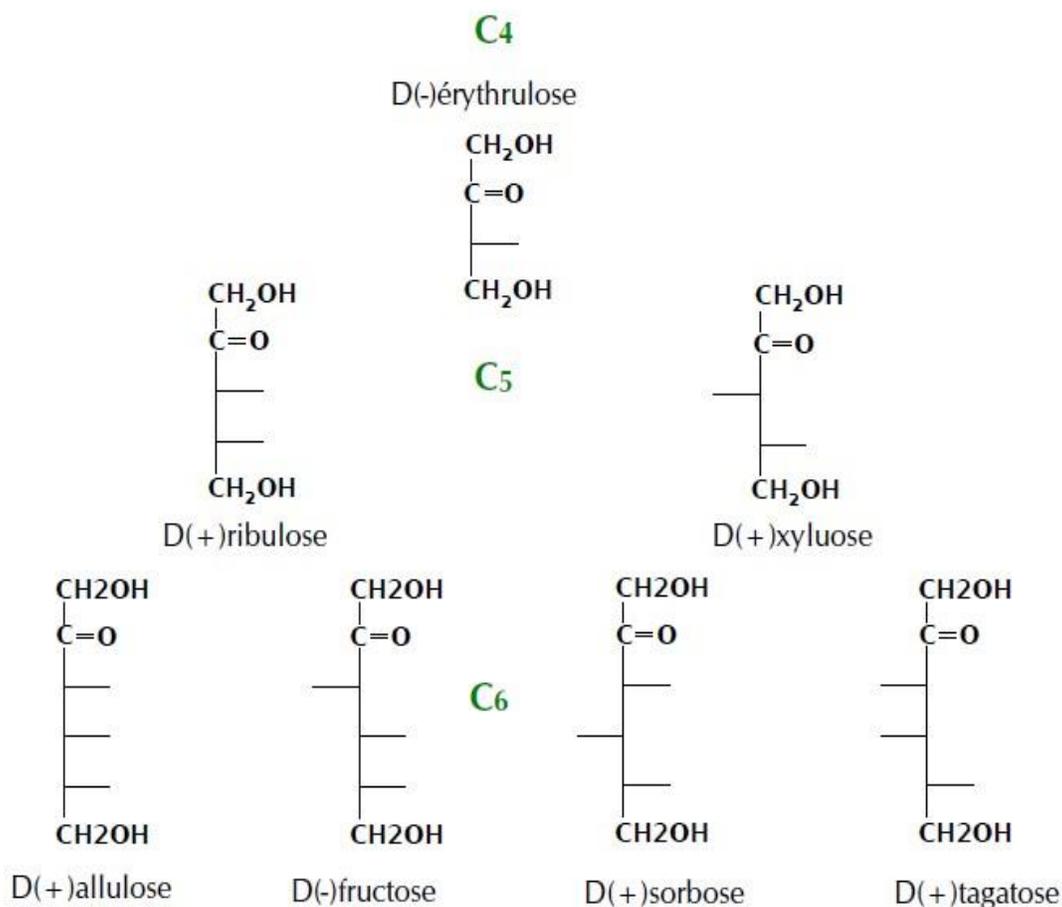


Figure 04 : Filiation des cétooses de la série D

3.6. Structure cyclique des oses (Représentation de Haworth)

La représentation en perspective de Haworth facilite la représentation des diverses formes cycliques. Le cycle est perpendiculaire au plan de la feuille, ses liaisons en avant sont épaissies. Le carbone le plus oxydé est positionné à l'extrémité droite. La position des groupements hydroxyle est fonction de leur position dans la représentation de Fisher.

- Les H et OH se trouvant à droite dans la représentation de Fisher se retrouveront au-dessous du plan du cycle.
- Pour le glucose, c'est la configuration du C5 qui détermine la série D ou L dans la représentation de Fisher. Donc, dans la représentation de Haworth, c'est la position par série D pour CH₂OH au-dessus du plan du cycle, pour la série L CH₂OH au-dessous du plan. Par analogie, il en sera de même pour les autres oses.
- Dans la représentation simplifiée, les carbones et les hydrogènes ne sont pas notés et les OH sont représentés par des traits verticaux.

3.6.1. Mécanisme de la cyclisation

a. Cyclisation des Aldoses

La réactivité de la fonction aldéhyde conduit à une héli-acétalisation intramoléculaire qui peut avoir lieu :

- Entre les carbones C1-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle à 6 sommets (O et 5C) appelé forme pyranique ou pyranose par analogie avec le noyau pyrane (**Figure 05**).
- Entre les carbones C1-C4 : on obtient ainsi un hétérocycle à 5 sommets (O et 4C) appelé forme furanique ou furanose par analogie avec le noyau furane (**Figure 06**).

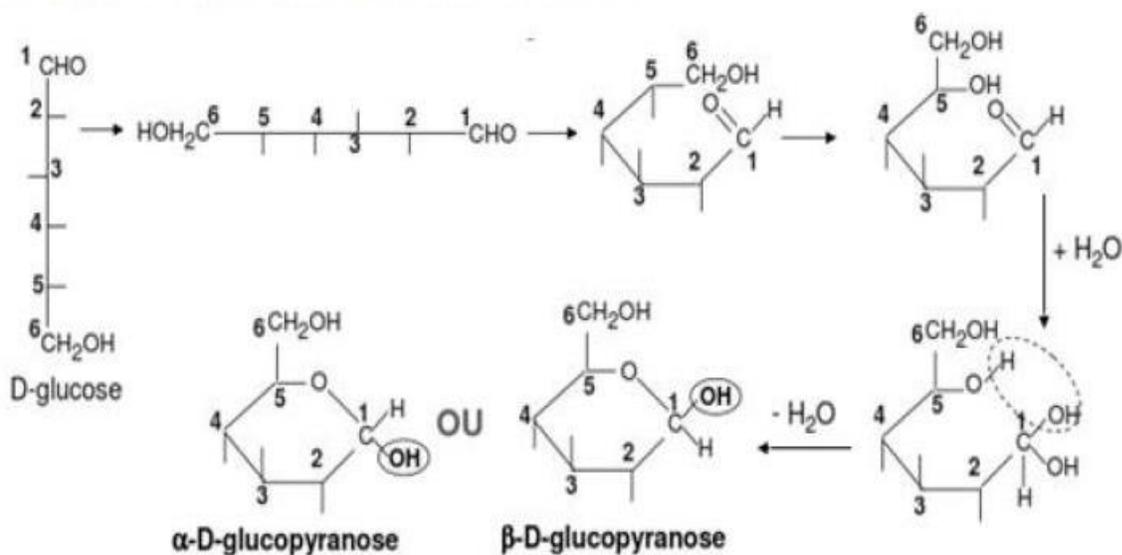


Figure 05 : Cyclisation des aldohexoses

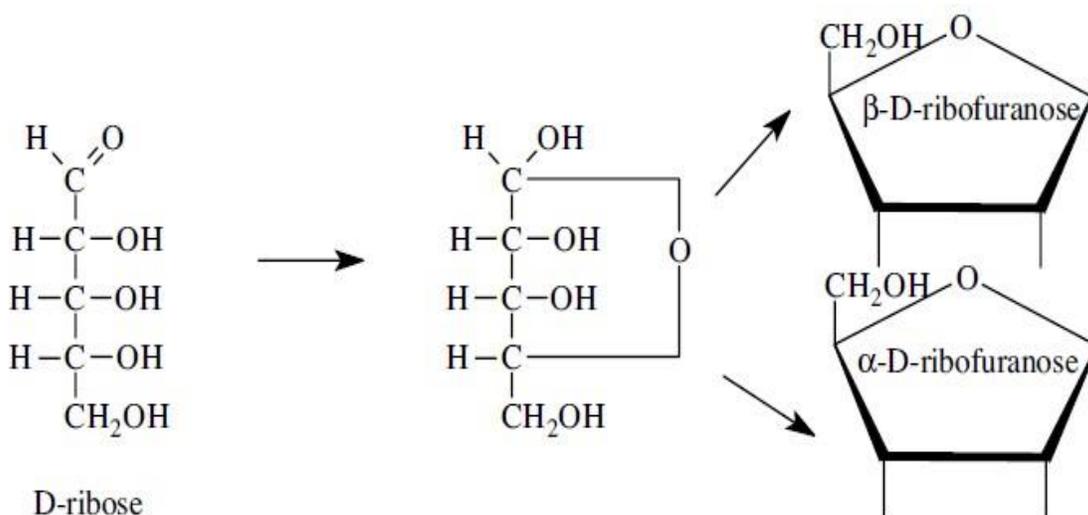


Figure 06 : Cyclisation des aldopentoses

b. Cyclisation des cétooses

Comme les aldoses, les cétooses peuvent, se cycliser. Dans ce cas l'hémi-acétalisation intramoléculaire a lieu entre la fonction cétone et un groupement hydroxyle porté par un des carbones de la chaîne. Au cours de la cyclisation le C2 est le carbone anomérique pour les cétooses.

- Entre les carbones C2-C6 : on obtient ainsi un hétérocycle a 6 sommets appelé forme pyranique (pyranose) (**Figure 07**)
- Entre les carbones C2-C5 : on obtient ainsi un hétérocycle a 5 sommets appelé forme furanique (furanose) (**Figure 08**)

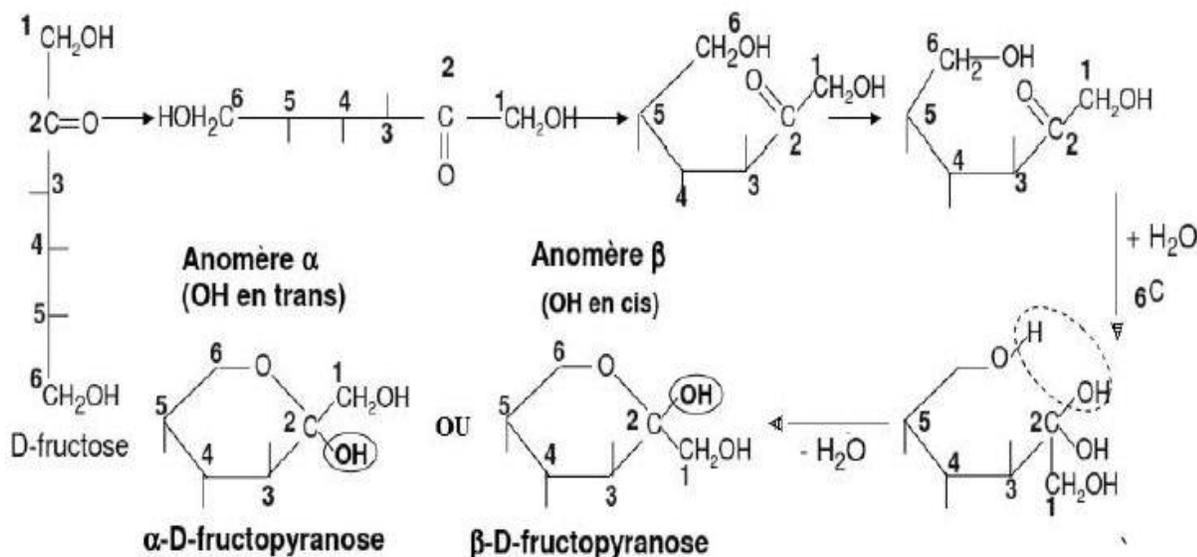


Figure 07 : Cyclisation des cétohexoses

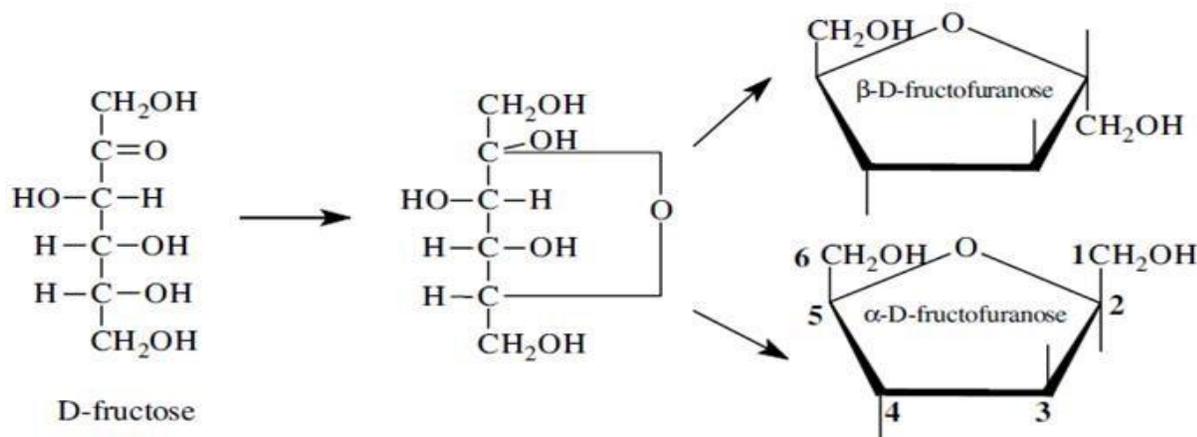


Figure 08 : Cyclisation des cétopentoses

3.7. Propriétés physico-chimiques des oses

3.7.1. Propriétés physiques des oses

a. La solubilité

Les oses sont des substances blanches, cristallisées, possédant généralement une saveur sucrée, Solubles dans l'eau, faiblement solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

b. Pouvoir rotatoire

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique polarisée traverse une cuve à faces parallèles d'épaisseur l remplie d'une solution d'un énantiomère à la concentration c , le plan de polarisation subit une rotation d'un angle α dont la valeur est donnée par la **loi de Biot** :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \cdot l \cdot c$$

Où α est exprimé en °, l en dm, c en $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ représente le pouvoir rotatoire spécifique à la température θ pour une longueur d'onde λ .

En solution, les formes énantiomères d'une molécule portant un carbone asymétrique présentent des propriétés optiques différentes. Chacune d'entre elles dévie de manière spécifique le plan de polarisation d'une onde monochromatique polarisée. Le plan de polarisation est dévié d'un angle égal en valeur absolue mais de sens inverse (**Figure 09**).

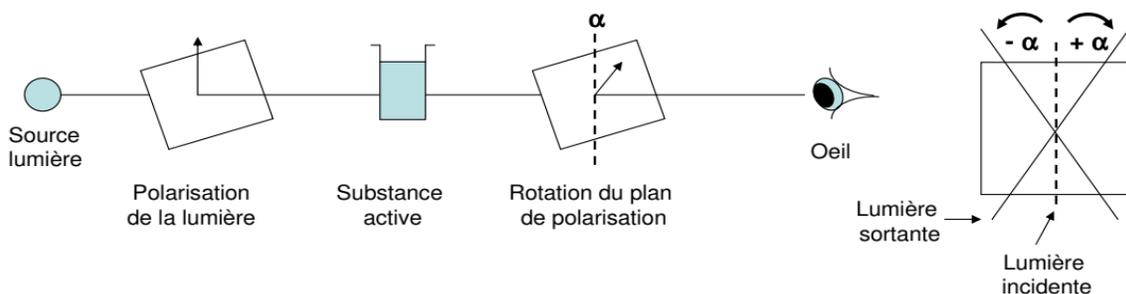


Figure 09 : Schéma de montage du polarimètre

Une substance est dite :

- **Lévogyre (-)** si le plan de polarisation est dévié dans le sens inverse de rotation des aiguilles d'une montre,
- **Dextrogyre (+)** si le plan de polarisation est dévié dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre.

Remarque :

- L'expérience seule permet de préciser si une substance est lévogyre ou dextrogyre.
- Le mélange équimolaire de deux énantiomères, appelé mélange racémique, est sans action sur la lumière polarisée : l'activité optique de chaque énantiomère s'annule par compensation. La plupart des substances naturelle existent sous la forme d'un seul énantiomère et la plupart des réactions chimiques du milieu biologique impliquent un seul membre d'une paire d'énantiomères.
- Le dihydroxyacétone n'a pas de carbone asymétrique et donc aucune activité optique. Il se présente sous une seule forme.

c. Phénomène de mutarotation

La cristallisation du D-glucose dans des solvants différents (éthanol, pyrimidine) conduit à 2 produits dont les pouvoirs rotatoires sont différents. Ces 2 formes ont été qualifiées de forme α (+112°), cristallisation dans l'éthanol, et de forme β (+19°), cristallisation dans la pyrimidine. Ces deux formes sont des anomères.

On observe pour chacune des formes mises en solution aqueuse, en fonction du temps, une évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune des formes la même valeur +52.5°. C'est le phénomène de mutarotation (**Figure 10**).

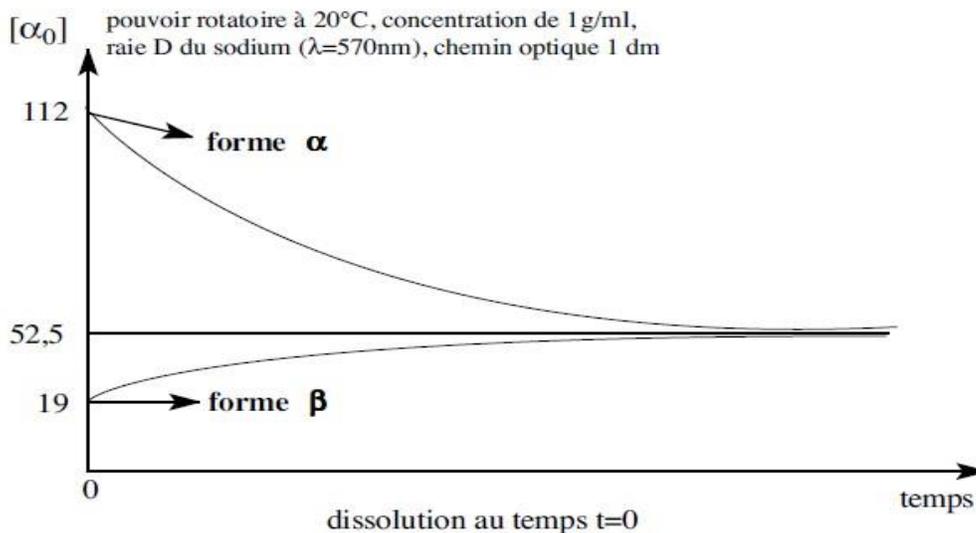


Figure 10 : Dissolution des anomères de glucose.

Cette expérience suggère que le D-glucose a un centre chiral supplémentaire et que lorsque l'équilibre est atteint, les 2 formes α et β sont présentes en solution dans les rapports respectifs suivants : 1/3 et 2/3.

3.7.2. Propriétés chimiques des oses

Leurs propriétés chimiques sont caractéristiques des groupements hydroxyles alcooliques et des groupements carbonyles.

a. Stabilité chimiques des oses

En milieu acide

En milieu acide faible les oses sont stables, mais dans le cas des acides forts comme l'acide sulfurique H_2SO_4 en présence de la chaleur, les oses subissent une déshydratation avec cyclisation pour donner le furfural et ses dérivées (**Figure 11 et 12**).

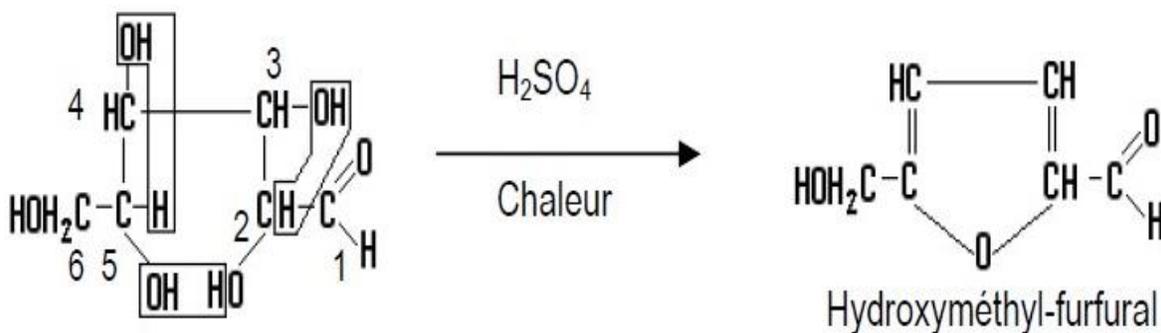


Figure 11 : Déshydratation du glucose en dérivé furfuralique

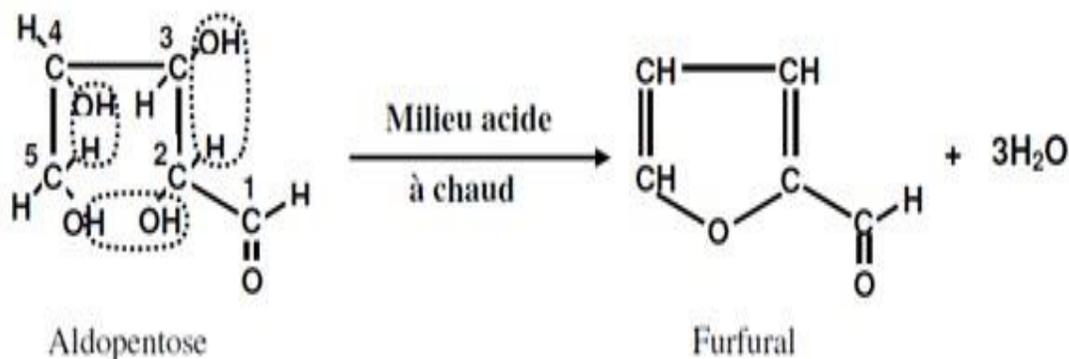


Figure 12 : Déshydratation du pantose en furfural

Les dérivés furfuraliques obtenus sont capables de se condenser avec des phénols ou des hétérocycles azotés pour former des composés colorés caractéristiques qui peuvent servir au dosage des oses. Ainsi, en présence d'HCl et à chaud, on obtient :

- ✓ Un anneau violet comme résultat d'action de l' α -naphtol sur les oses (**réaction de Molish**) ;
- ✓ Une coloration verte comme résultat d'action de l'orcinol sur les pentoses (**réaction de Bial**) ;
- ✓ Une coloration rouge comme résultat d'action du résorcinol sur un cétose (**réaction de Sélivanoff**).

En milieu alcalin

Les solutions alcalines diluées, à température ambiante, produisent des isomérisations au niveau du carbone anomérique et du carbone voisin, sans modifier le reste de la chaîne. On aura soit une inter-conversion d'un aldose en un cétose correspondant (ou l'inverse), soit une épimérisation.

Exemple : le D-glucose donne un mélange à l'équilibre de D-glucose, de D-fructose et de D-mannose (**Figure 13**).

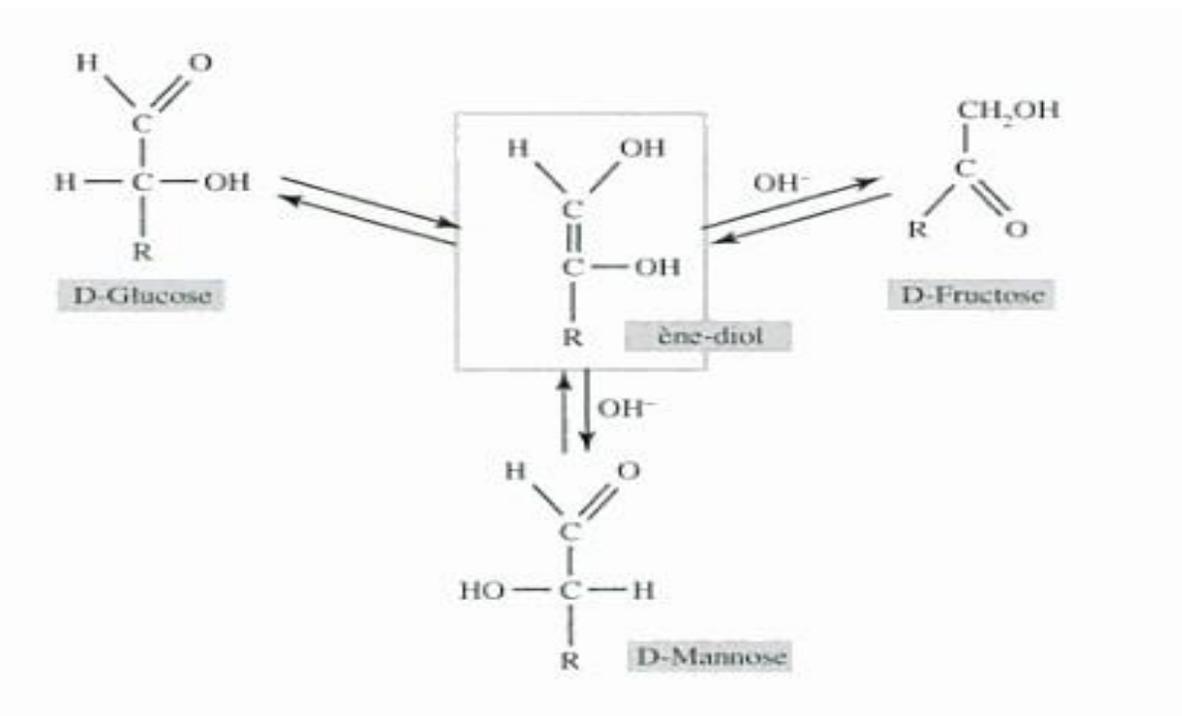


Figure 13 : Réaction d'isomérisation/épimérisation du glucose.

Remarque : Les solutions alcalines fortes aboutissent à la dégradation totale des oses.

b. Réduction des oses

Les aldoses et les cétones sont **irréversiblement** réduits en alditols par addition des agents alcalins : borohydrures alcalins (NaBH_4 , LiBH_4). Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.

Exemple : D-glucose donne le D-glucitol (D-sorbitol) (**Figure 14**), et le D-mannose donne le D-mannitol, etc...

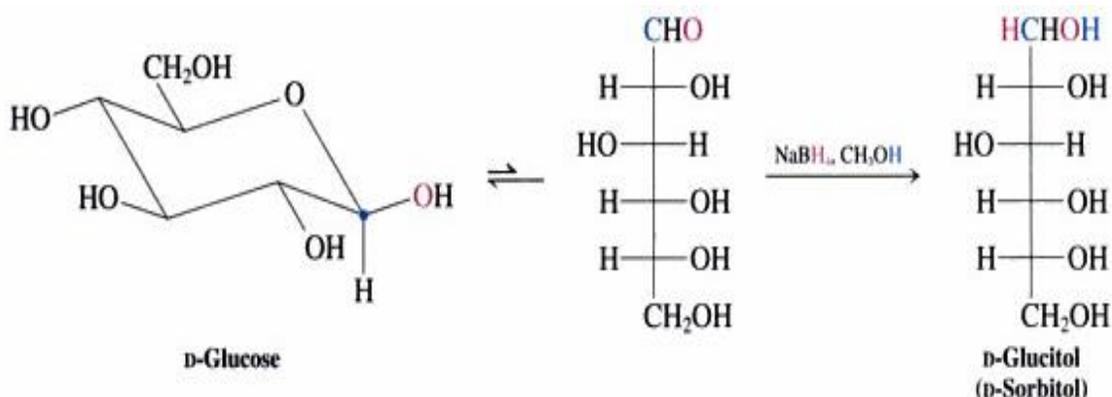


Figure 14 : Réduction de glucose

La réduction d'un cétose qui donne naissance à deux polyalcools épimères. En prenant l'exemple de fructose (**Figure 15**).

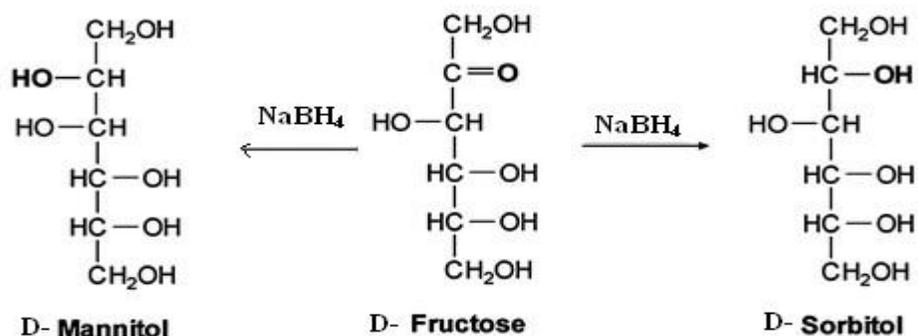


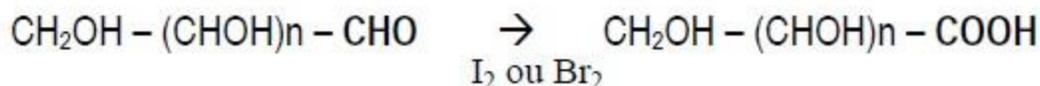
Figure 15 : Réduction de fructose

c. Oxydation des oses

L'oxydation douce des oses conduit à la transformation de la fonction réductrice en fonction acide alors l'oxydation forte aboutit à la transformation de la fonction réductrice et la fonction alcool primaire en acides ou à la dégradation récurrente de l'ose.

Oxydation douce en milieu alcalin

L'I₂ ou le Br₂ comme **oxydants doux** et **HNO₃ dilué**, oxydent en milieu alcalin la fonction réductrice des aldoses en acide. Cette oxydation conduit à l'acide aldonique correspondant (glucose → acide gluconique ; galactose → acide galactonique ; mannose → acide mannonique).



Remarque : Le groupement cétone n'est pas oxydé par l'iode en milieu basique.

Oxydation forte = oxydation nitrique

Le HNO₃ comme oxydant fort, permet l'oxydation à la fois de la fonction réductrice et de la fonction alcool primaire en acide. On obtient des acides aldariques (glucose → acide glucarique).



Exemple : Oxydation forte de glucose et de galactose (**Figure 16**)

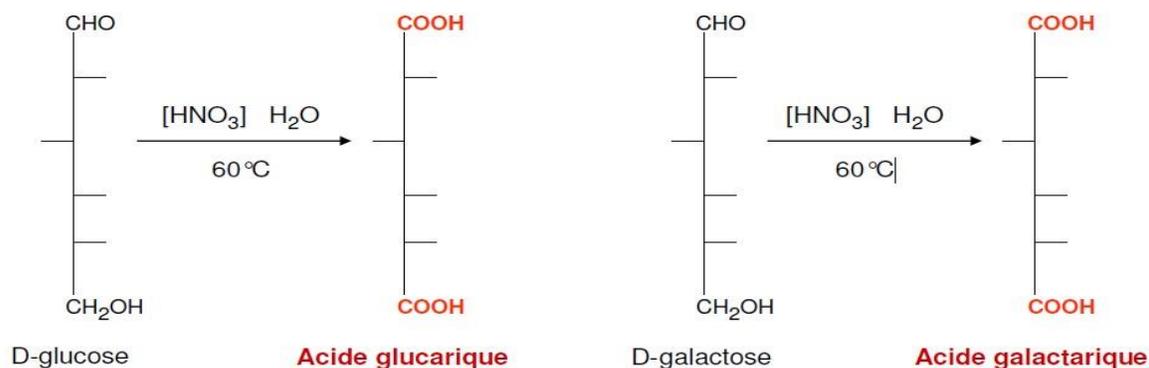


Figure 16 : Oxydation forte de glucose et de galactose

La même réaction d'oxydation provoque la coupure oxydante du squelette carboné des cétones (**Figure 17**).

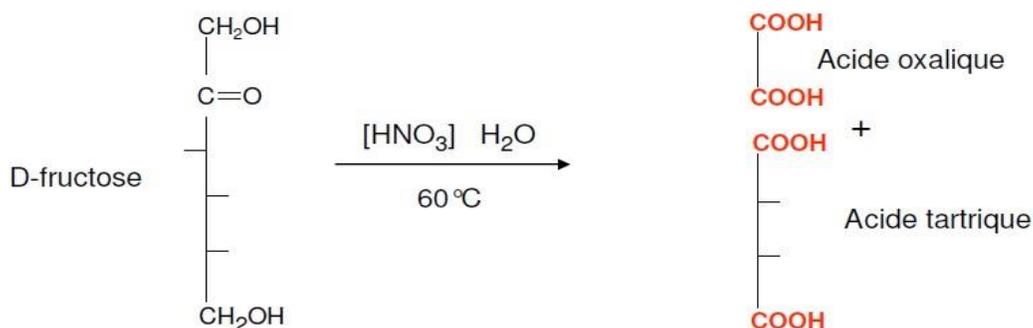
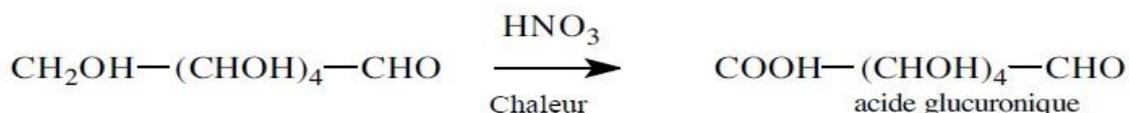


Figure 17 : Oxydation forte de fructose

Si on protégé la fonction aldéhyde, l'oxydation par HNO_3 aboutit à l'oxydation de la fonction alcool primaire. On obtient des **acides uroniques**.



d. Estérification

Les fonctions alcooliques peuvent être estérifiées par les acides minéraux ou organiques.

Formation d'esters par les acides organiques

L'acétylation des groupements alcool des oses est possible en présence de l'acide acétique ou de l'anhydride acétique et la pyridine. Elle conduit au remplacement des OH par des groupements O-acétyles ($\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$) (**Figure 18**).

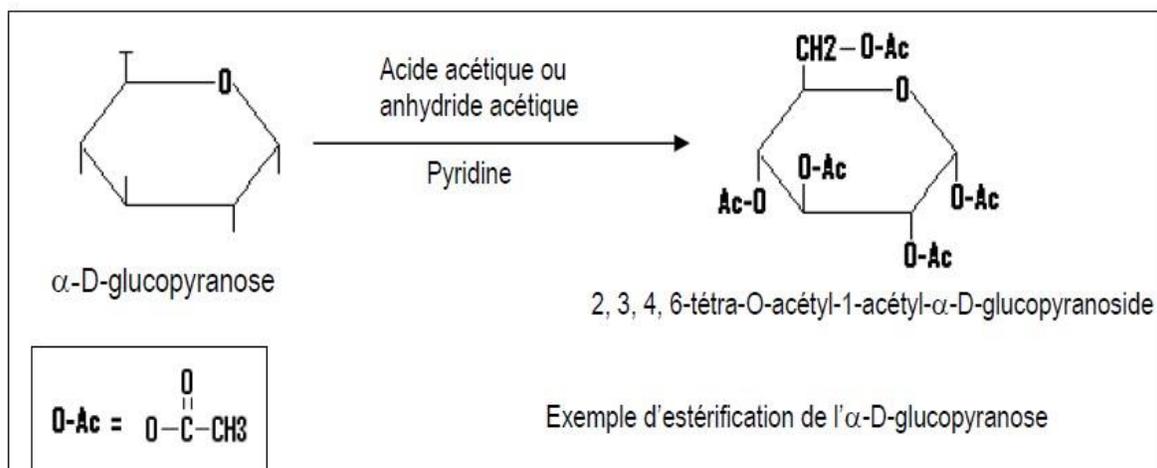


Figure 18 : Acétylation de glucose

Formation d'esters par des acides minéraux

Les fonctions alcooliques des oses peuvent réagir avec les acides minéraux pour donner naissance aux esters.

Exemple :

- Esters nitriques, sulfuriques qu'on les rencontre dans divers glucosaminoglycanes des tissus conjonctifs.
- Esters boriques qui résultent de l'estérification de deux fonction alcooliques voisines par une molécule orthoborique (H_3BO_4), cet ester utilisé pour la séparation des oses surtout les oses qui ne migrent pas.

- Esters phosphoriques qui sont d'un intérêt biologique particulier, ils sont très abondants à l'état naturel.
- Dans les cellules vivantes l'estérification se réalise par des enzymes.

En général la formation du phosphoester nécessite la présence de l'ATP et la réaction est catalysée par l'enzyme kinase et parmi les phosphoester on citera: α -D-glucose 6phosphate (**Figure 19**), fructose 1,6 diphosphate, ribulose 1,5 diphosphate.

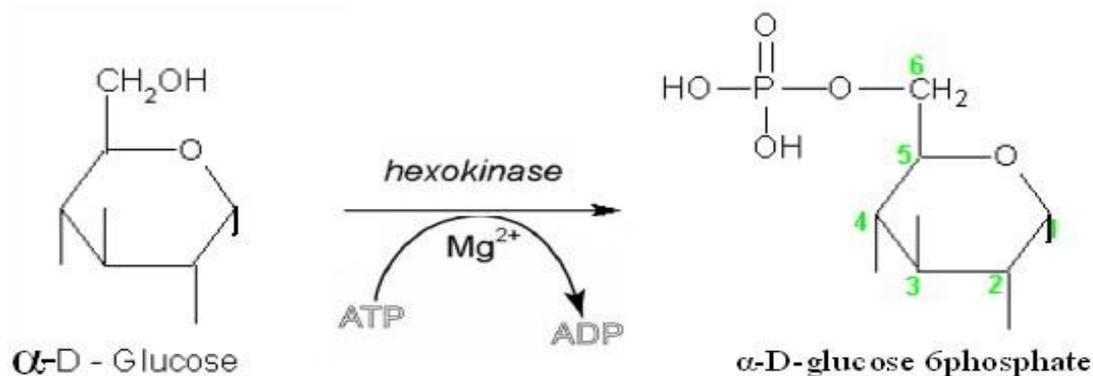


Figure 19 : Formation du phospho-ester

e. Réaction de la phénylhydrazine

Une fonction aldéhyde ou cétone peut réagir à froid sur la phénylhydrazine pour donner par une réaction de condensation une phénylhydrazone.

En faisant réagir à chaud, les phénylhydrazones des oses avec un excès de phénylhydrazine, on constate que par des réactions complexes une des molécules va oxyder la fonction alcool portée par le carbone 2 pour les phénylhydrazones des aldoses ou par le carbone 1 des phénylhydrazones des cétooses, pour donner une fonction aldéhyde pour les cétooses et une fonction cétone pour les aldoses. La troisième molécule de phénylhydrazine va réagir alors sur la fonction carbonyle formée pour donner une deuxième fonction phénylhydrazone. L'ensemble de la molécule ainsi formée s'appelle une osazone (**Figure 20**).

Grâce à leurs constantes physiques (fusion, solubilité, types de cristaux), les osazones permettent l'identification des oses.

On constate que les osazones du D-glucose et du D-fructose sont les mêmes ; il en est de même pour l'osazone du D-mannose.

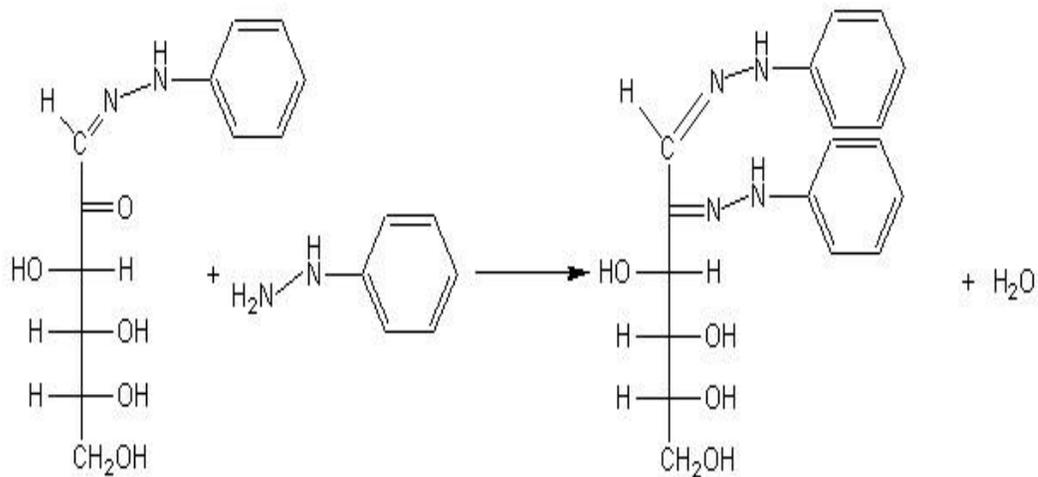
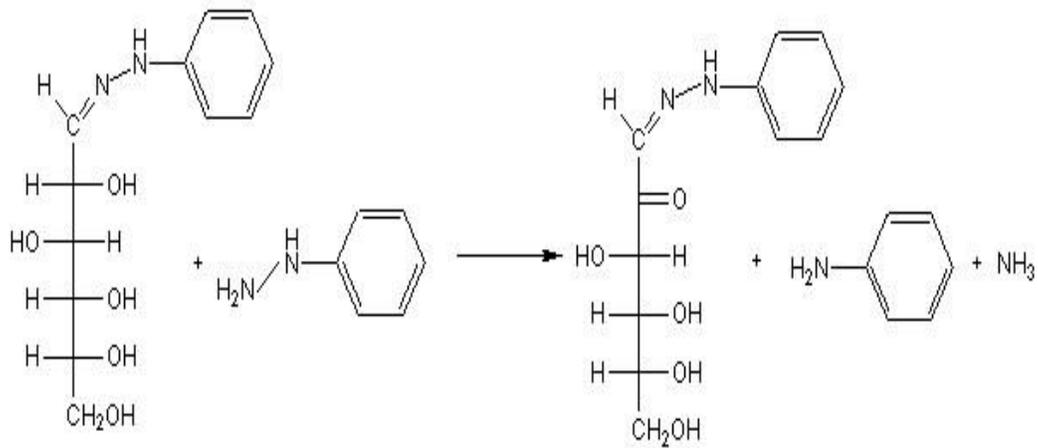
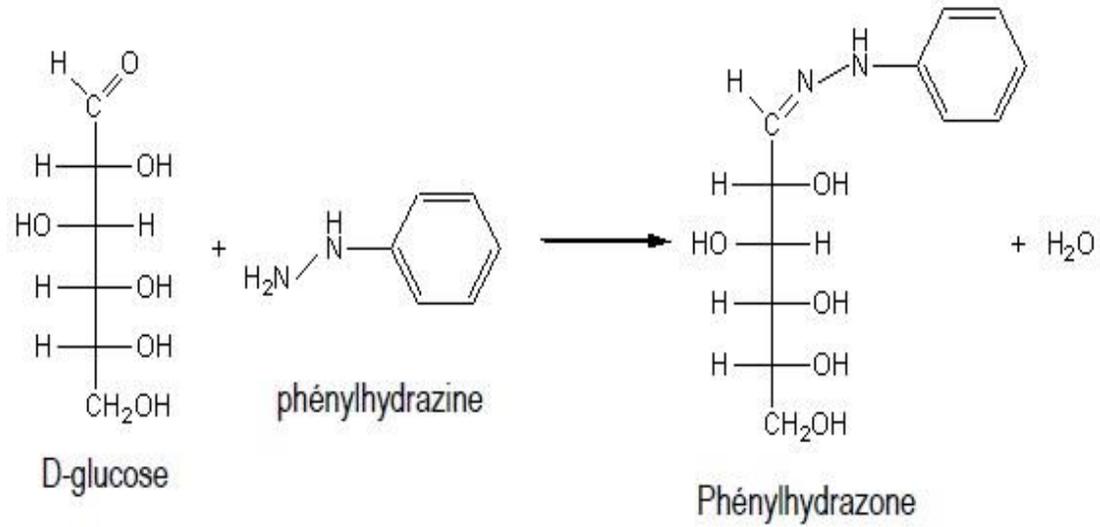


Figure 20 : Formation d'une osazone

3.8. Dérivés des oses

3.8.1. Désoxyoses

On appelle ainsi des oses dans lesquels un OH est remplacé par un H. C'est le cas du désoxyribose que nous rencontrons dans la constitution de l'acide désoxyribonucléique (ADN) (Figure 21).

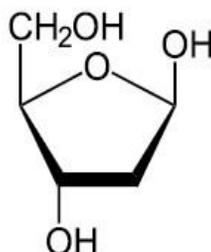
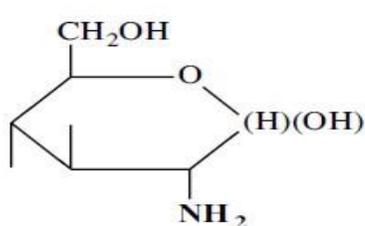


Figure 21 : 2-désoxyribose

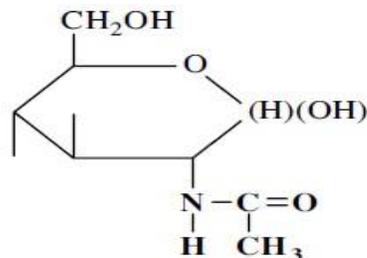
3.8.2. Osamines

Les oses aminés sont des oses simples sur lesquels une fonction amine remplace une fonction hydroxyle.

Seules les hexosamines qui dérivent des principaux hexoses par substitution du OH porté par le C2, ont un intérêt biologique. C'est le cas du glucosamine, galactosamine et de la mannosamine (Figure 22).



D-glucosamine (Glc-NH₂)



N-acétyl-D-glucosamine (Glc-Nac)

Figure 22 : Osamines

3.8.3. Acide ascorbique

C'est la vitamine C qui dérive d'un hexose, le glucose. La molécule comporte 6 carbones. Le premier carbone est porteur d'une fonction carboxylique formant un ester interne avec le carbone 4. Les carbones 2 et 3 sont porteurs d'une fonction ene-diol (2 hydroxyles sur 2 carbones échangeant une double liaison). L'acide ascorbique s'oxyde facilement en acide déhydro-L-ascorbique (Figure

23). Il participe aux processus d'oxydo-réduction cellulaires et joue un rôle d'antioxydant. Il est utilisé à ce titre comme additif alimentaire.

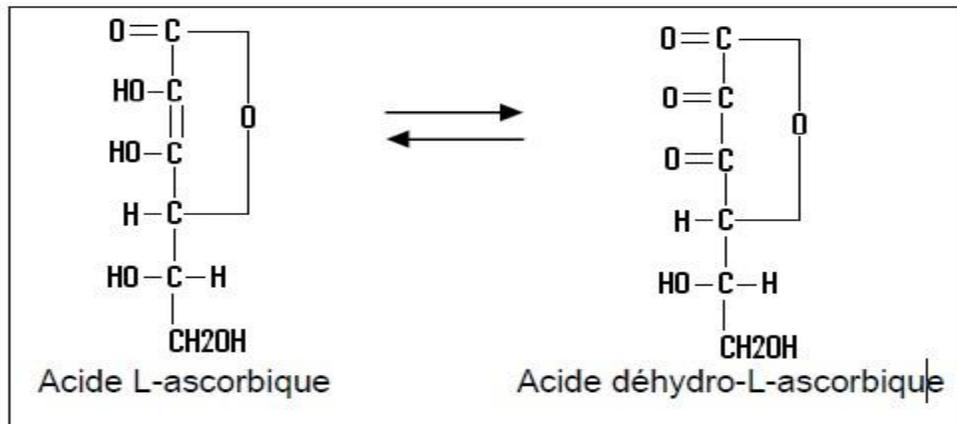


Figure 23 : Acide ascorbique

4. Les osides

Ce sont des combinaisons résultantes de l'association de plusieurs molécules d'oses, avec éventuellement des substances de nature non glucidique. Les osides comprennent les holosides et les hétérosides.

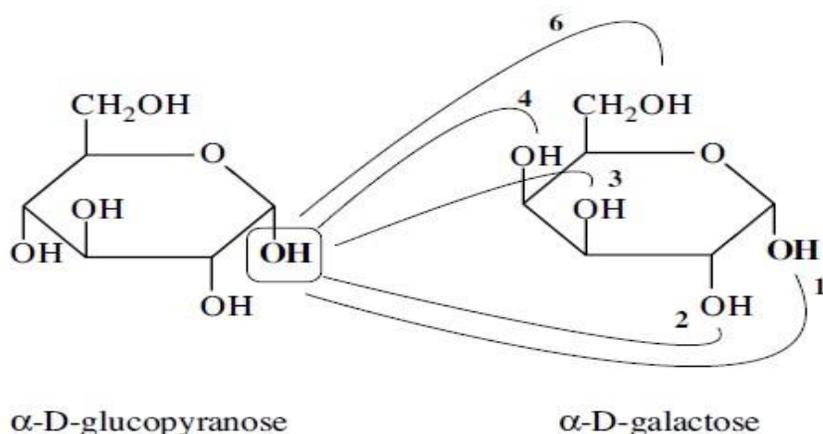
4.1. Holosides

Un holoside est polymère composé exclusivement d'oses, liés entre eux par des liaisons glycosidiques, ce type comprend deux classes :

- ✓ Les oligosides : association de 2 à 10 oses par des liaisons glycosidiques.
- ✓ Les polyosides : sont constitués de plus de 10 molécules d'oses.

4.1.1. Oligosides

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses ou de dérivés d'ose par formation entre chacune d'elles d'une liaison osidique. La liaison osidique s'établit entre l'hydroxyle réducteur d'un ose que l'on place à gauche et un hydroxyle quelconque d'un autre ose.



a. Nomenclature

Dans le cas des diholosides réducteurs, L'ose engagé par son OH-réducteur prend la terminaison "osyl" (exemple: α -D-glucopyranosyl) alors que l'ose engagé par son OH non réducteur se termine par "ose" (exempe: α -D-glucopyranose).

Dans le cas des diholosides non réducteurs, l'ose terminal engagé par son OH réducteur dans une liaison osidique prend la terminaison " oside" (exemple: fructofuranoside).

b. Stabilité de la liaison glycosidique

Les liaisons osidiques sont rompues par hydrolyse et on retrouve les molécules de départ avec leurs deux fonctions hydroxyle.

La liaison est relativement stable à pH 7, toutefois moins que la liaison peptidique (amide) ou carboxylester (glycérides) ou phosphoester (glycérophospholipides).

- Hydrolyse chimique

Catalysée par l'ion H^+ , elle est réalisée à pH acide (HCl N/10) et à chaud ($60^{\circ}C$) en 1 heure. Cette hydrolyse n'a aucune spécificité et toutes les liaisons glycosidiques sont rompues et les produits obtenus sont les unités d'oses.

- Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse des liaisons glycosidiques se fait par des catalyseurs enzymatiques d'hydrolyse (hydrolases), spécifiques des liaisons glycosidiques (glycosidases). La spécificité est telle qu'une glycosidase peut agir uniquement sur un seul substrat (spécificité principale) et sur un seul anomère et même un seul type de liaison (spécificité secondaire). Par exemple, nous aurons des glycosidases, des α ou β -glycosidases, des α ou β -glucosidases, etc...

c. Diholosides

-Disaccharides réducteurs

C'est un osido-ose qui possède une fonction OH semi-acétalique libre : le diholoside est réducteur et se présente sous deux formes anomères.

Exemple 1 : Lactose c'est le sucre du lait des mammifères. Son nom systématique est : β -D-Galactopyranosyl (1-4) D-glucopyranose (**Figure 24**).

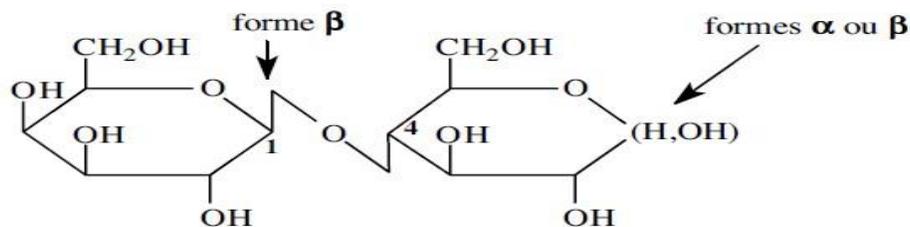


Figure 24 : Lactose

Exemple 2 : Maltose c'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose. Le maltose est le α -D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose (**Figure 25**).

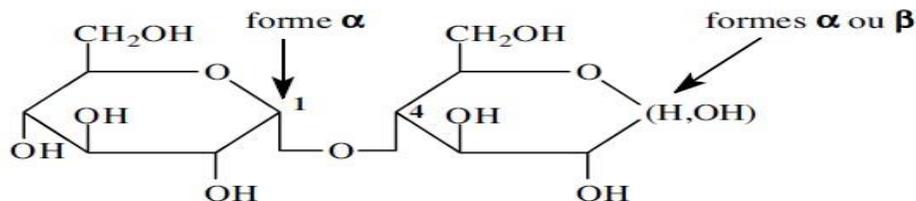


Figure 25 : Maltose

-Disaccharides non réducteurs

C'est un osido-oside. Il ne présente pas de phénomène de mutarotation. Aucun OH semiacétalique n'est libre et le diholoside n'a aucun pouvoir réducteur.

Exemple : Saccharose c'est le sucre de table obtenu à partir de la canne à sucre ou de betterave. Il résulte de l'union du α -D-glucopyranose et de β -D-fructofuranose au niveau de leur fonction semi-acétalique par une liaison 1-2.

Le saccharose est : α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-frucofuranoside.

C'est un sucre non réducteur car le deuxième ose qui le compose à sa fonction semi-acétalique engagé dans la liaison osidique. Le saccharose est rapidement utilisé par l'organisme et son hydrolyse enzymatique est réalisée par 2 osidases : l' α -glucosidase et la β -fructofuranosidase (**Figure 26**).

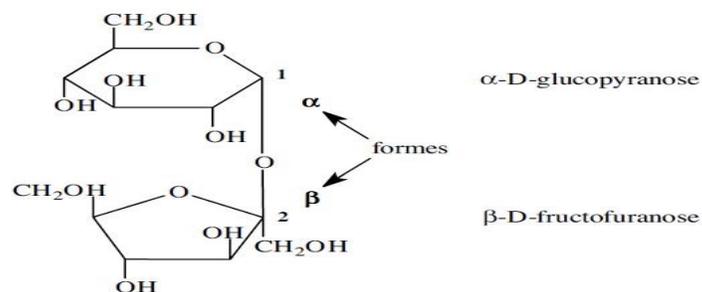


Figure 26 : Saccharose

4.1.2. Polyosides

Les polyosides dits aussi polyholosides sont formés par la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses identiques (homopolyosides) ou différentes (hétéropolyosides). Parmi les polyosides, on distingue :

Exemple 1 : Amidon

C'est la forme de réserve glucidique chez les végétaux (blé, pomme de terre, riz, maïs...). Il se présente sous forme de grains avec 2 constituants :

1- L'amylose

C'est un polyoside à chaînes linéaires, formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons $\alpha(1-4)$ glucosidiques. Sa masse moléculaire varie de 150 000 à 600 000.

L'amylose représente 5 à 30% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

2- L'amylopectine

C'est un polysaccharide dont les chaînes principales sont identiques à celles de l'amylose mais sur lesquelles viennent s'attacher

- Liaisons glycosidiques de type $\alpha(1-6)$ (ramifications branchés)
- Chaînes latérales ayant la même structure que les chaînes principales (**Figure 27**).

L'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

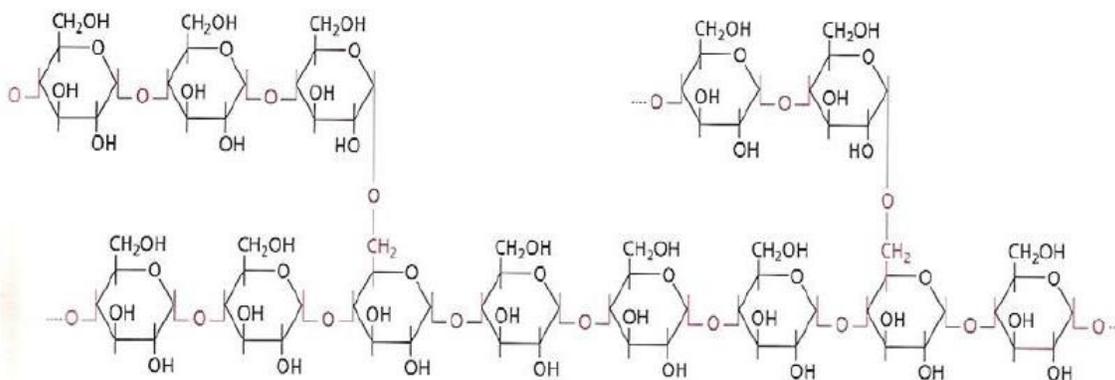


Figure 27 : Structure de l'amylopectine

Exemple 2 : Glycogène

Le glycogène est la forme du stockage du glucose chez les bactéries, les champignons et les animaux (au niveau du foie et des muscles). Sa structure est celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- Branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule.
- Longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte.

Cette structure est donc plus compacte et plus "buissonnante" que celle de l'amylopectine.

Exemple 3 : Cellulose

C'est la substance contenue dans la paroi des cellules végétales (98% du coton). Elle n'est pas hydrolysable par l'Homme mais par les ruminants et les insectes phytophages grâce aux microorganismes contenus dans leur tube digestif. Elle se présente sous forme de structure fibreuse formée de chaînes linéaire de molécules de glucose liées par des liaisons glycosidiques de type β (1-4).

La cellulose est un polymère linéaire qui s'organisent en feuilles toujours par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les différentes chaînes qui se "collent" latéralement.

Ces feuilles s'empilent parallèlement avec un décalage constant en **microfibrilles** (de quelques centaines à 2000 unités et d'épaisseur comprise entre 10 et 25 nm), conformation toujours stabilisée par des liaisons hydrogène entre les unités des différentes feuilles. Ces microfibrilles s'associent en fibres ou en couches croisées. L'édifice ainsi formé est d'une remarquable solidité mécanique et résistance à toute dégradation (**Figure 28**).

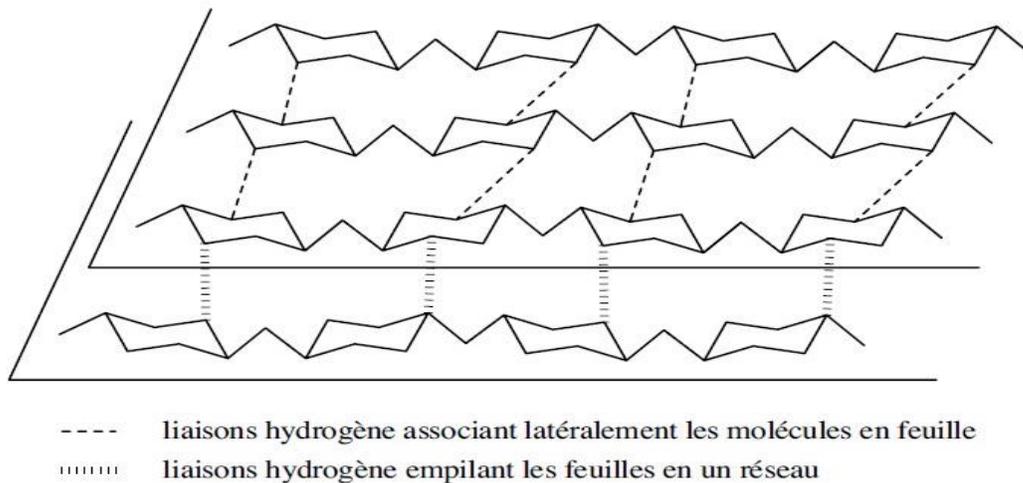


Figure 28 : Structure d'une microfibrilles

4.2. Hétérosides

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**: polysides liés à des lipides
- **Les protéoglycannes (PG)** : polysides 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 insulinique favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

Chapitre 2 : Structure des lipides

Ce sont des molécules organiques caractérisés par une propriété physique : la solubilité. Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther éthylique, acétone...). Les termes d'huiles, beurres, graisses, cires ne désignent que leur état physique liquide ou solide à la température ambiante.

Les lipides présentent plusieurs fonctions biologiques :

- Les lipides représentent environ 20 % du poids du corps.
- Ils constituent une source énergétique importante.
- Ils ont un rôle de précurseurs : stéroïdes, vitamines, prostaglandines.
- Deux acides gras polyinsaturés sont des facteurs nutritionnels essentiels car ils ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent lui être apportés par l'alimentation. Ce sont des acides gras **indispensables** : acide linoléique et acide linoléique.
- Les membranes ont une structure lipidique.

1. Classification des lipides

1.1. Lipides vrais : Lipides à base d'acides gras qui se divisent en deux classes :

a. Lipides simples

Ils résultent de la condensation d'acides "gras" avec des alcools par une liaison ester ou amide, selon le type d'alcool on distingue :

- ✓ **Glycérides (Acyl-glycérols)** sont des esters du glycérol ;
- ✓ **Cérides** sont des esters d'alcools à longue chaîne (alcool gras) ;
- ✓ **Stérides** sont des esters de stérols (alcool polycyclique).

b. Lipides complexes :

Condensation (acides "gras" + alcool + X (ose (s), N, P, S), on distingue :

- ✓ Glycérophospholipides.
- ✓ Sphingolipides.

1.2. Composés à caractère lipidique (lipoïdes) : Lipides à bases d'isoprènes (polyisopréniques), on trouve le groupe des composés terpéniques et les stéroïdes (**Figure 29**).

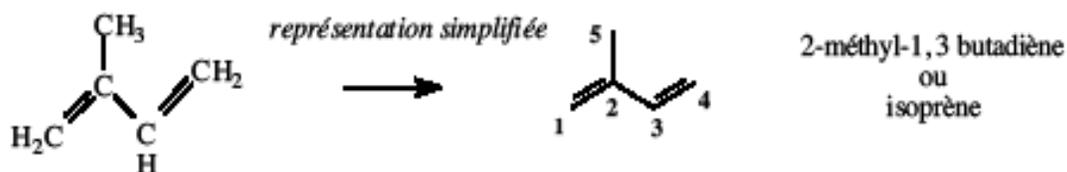


Figure 29 : Structure d'isoprène

1.3. **Lipoprotéines** : Ils se lient aux protéines par des liaisons covalentes ou non covalentes.

2. Acides gras

Constituants caractéristiques des lipides, ils sont peu abondants à l'état libre. Ce sont des acides généralement mono-carboxyliques, non ramifiés à nombre pair de carbone, comprenant aux moins quatre carbones. Ils peuvent être saturés ou possèdent une ou plusieurs doubles liaisons.

Leur formule générale est (R-COOH), dont le radical R est une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue qui donne à la molécule d'acide gras son caractère hydrophobe, et le COOH confère à l'acide gras sont caractères hydrophile.

- **Nutritionnistes** : Les nutritionnistes appellent les acides gras *indispensables*, les acides gras que le corps est incapable de synthétiser lui-même. Ces acides gras doivent donc être apportés obligatoirement par l'alimentation. A partir d'eux, l'organisme est ensuite capable de synthétiser les autres acides gras dont le corps a besoin pour fonctionner. Ces derniers acides gras pouvant être synthétisés prennent le nom d'acides gras essentiels.
- **Chimistes** : Pour les chimistes, les acides gras sont dits *essentiels* si l'organisme en a besoin pour vivre et s'il n'est pas capable de les synthétiser lui-même. C'est en fait ceux que les nutritionnistes appellent acides gras indispensables. Les autres acides sont tout simplement appelés acides gras par les chimistes alors que les nutritionnistes les appellent acides gras essentiels. Ainsi, il faudra toujours faire attention dans l'appellation des acides gras c'est à dire si l'on se place d'un point de vue chimiste ou nutritionniste.

2.1. Nomenclature

Ils existent une nomenclature scientifique qui s'efface également dans son nom d'usage. Pour donner la formule d'un acide gras il faut préciser :

- Le nombre d'atome de carbone ;
- Le nombre d'insaturation ;

CHAPITRE 3 : STRUCTURE DES LIPIDES

- La position des insaturations.

Sur une chaîne d'acide gras, la numérotation des carbones commence avec le C du groupement carboxylique (carbone le plus oxydé) et finit par le carbone méthylique terminal. Le C n° 2 est dénommé α , le C n° 3 est β et le carbone méthylique terminal est le carbone ω (**Figure 30**).

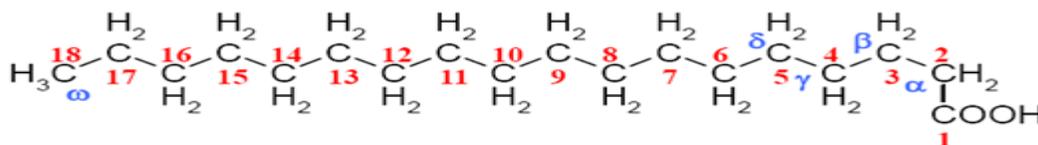


Figure 30 : Numérotation des carbones

2.2. Acides gras saturés

Leur formule est $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}]$. Leur point de fusion est plus élevé que le nombre de carbone est grand. Formule brute d'un acide gras saturé : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Notation scientifique d'un acide gras saturé : **Cn : 0**

Les acides gras saturés et naturels sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 2 : Acides gras saturés et naturels

longueur relative	nC	nom de l'acide	
chaîne courte	4	butyrique	<i>beurre</i>
	6	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	caprylique	...
	10	caprique	...
chaîne moyenne	12	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14	myristique (muscade)	<i>animales et</i>
	16	palmitique (palmier)	<i>végétales</i>
	18	stéarique (suif)	
chaîne longue	20	arachidique	<i>graines</i>
	22	béhénique	
	24	lignocérique	<i>cires des plantes bactéries insectes</i>
	26	cérotique	
	28	montanique	
	30	mélissique	
32	lacéroïque		

CHAPITRE 3 : STRUCTURE DES LIPIDES

Exemple : Acide palmitique $C_{16}H_{32}O_2$ ($C_{16} : 0$). En fait l'angle des valences étant de 109° , il faut écrire la structure ainsi (**Figure 31**)

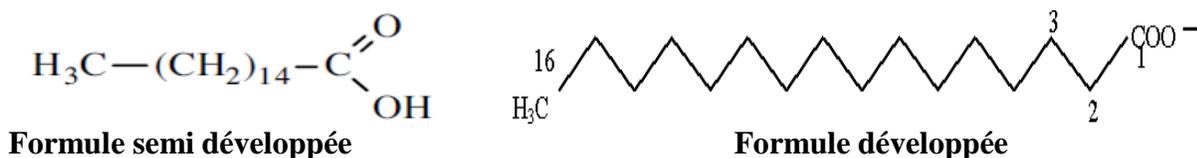


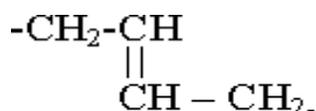
Figure 31 : Structure de l'acide palmitique

2.3. Acides gras insaturés

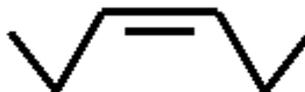
Sont des acides gras généralement ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 carbones qui possèdent dans leur structure soit :

- ✓ Une double liaison : acides monoéniques ou **monoinsaturés** ;
- ✓ Plusieurs doubles liaisons : ils sont polyéniques ou **polyinsaturés**.

La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérisation cis-trans. Les acides gras naturels sont cis (**Figure 32**)



isomère trans



isomère cis naturel (malonyl)

Figure 32 : Isomérisation des acides gras

Les acides gras insaturés sont regroupés dans le **tableau 3**

Tableau 3 : Acides gras insaturés

nC	nom courant	symbole	série	
16	palmitoléique	C16: 1(9)	$\omega 7$	<i>très répandu</i>
	oléique	C18: 1(9)	$\omega 9$	<i>très répandu</i>
	vaccénique	C18: 1(11)	$\omega 7$	<i>bactéries</i>
18	linoléique	C18: 2(9, 12)	$\omega 6$	<i>graines</i>
	linoléénique	C18: 3(9, 12, 15)	$\omega 3$	<i>graines</i>
20	arachidonique	C20: 4(5, 8, 11, 14)	$\omega 6$	<i>animaux</i>
	EPA*	C20: 5(5, 8, 11, 14, 17)	$\omega 3$	<i>huiles de poissons</i>
24	nervonique	C24: 1(15)	$\omega 9$	<i>cerveau</i>

2.3.1. Acides gras monoinsaturés

La position de la double liaison peut s'exprimer :

- Soit en partant du carboxyle (1er carbone) ; le symbole est Δ
- Soit en partant du méthyl (dernier carbone) ; le symbole est oméga ω .

Exemple 1 : Acide oléique très abondant dans les graisses végétales (85% des acides gras d'huile olive) et animales, possède 18C, une double liaison en oméga 9 (ω_9) ce qui s'écrit C18 :1 ω_9 ou bien C18 :1 Δ^9 (Figure 33).

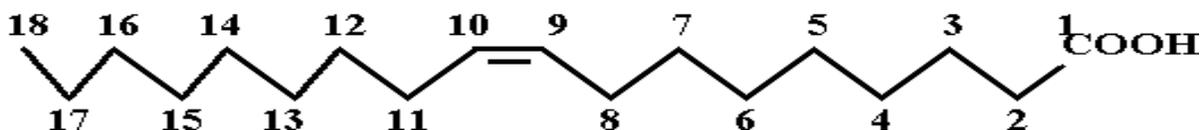
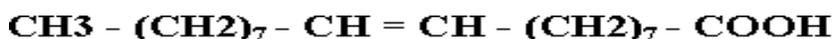


Figure 33 : Acide oléique

2.3.2. Acides gras polyinsaturés

Renferment dans leur structure 2, 3 ou plusieurs doubles liaisons. Les mammifères ont besoin des acides gras polyinsaturés, mais la majorité ne peuvent pas être synthétiser. On dit que sont des acides gras indispensables (ou essentiels), on doit les retrouver dans notre alimentation.

Exemple 1 : Acide linoléique C18 : 2 ω_6 (C18 : 2 $\omega^{6,9}$) ou (C18 : 2 $\Delta^{9,12}$). C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons. L'acide linoléique est un acide gras indispensable (Figure 34).

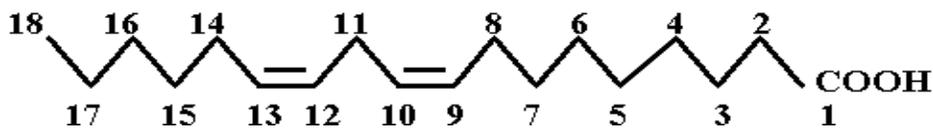
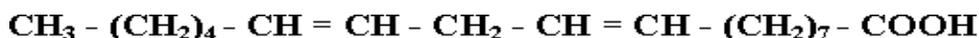


Figure 34 : Acide linoléique

Exemple 2 : Acide linoléique C18 : 3 ω_3 (C18 : $\omega^{3,6,9}$) ou (C18 : 3 $\Delta^{9,12,15}$) : Il possède 3 doubles liaisons en $\omega^{3,6,9}$ (Figure 35).

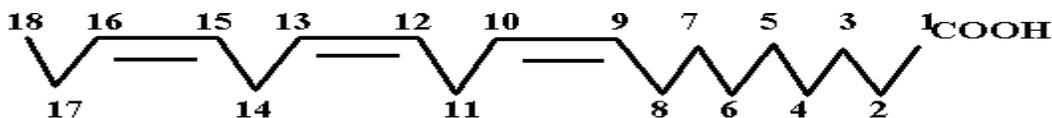


Figure 35 : Acide linoléique

Exemple 3 : Acide arachidonique $C_{20} : 4 \omega_6$ ($C_{20} : \omega^{6,9,12,15}$) ou ($C_{20} : 4\Delta^{5,8,11,14}$). Il possède 4 doubles liaisons en ω 6, 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 (**Figure 36**).

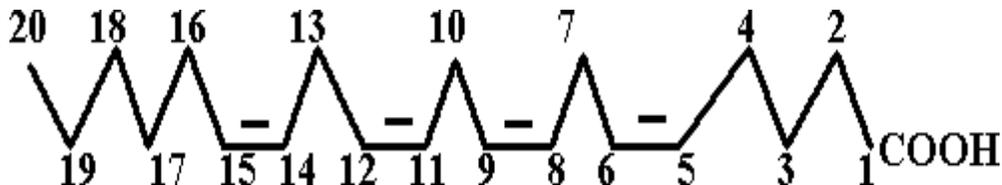


Figure 36 : Acide arachidonique

2.4. Propriétés physico-chimiques des acides gras

2.4.1. Propriétés physiques

a. Solubilité

La solubilité des acides gras varie selon deux paramètres : la longueur de la chaîne carbonée et la présence ou non d'une ou plusieurs doubles liaisons. La fonction acide carboxylique ("la tête") donne un caractère hydrophile à la molécule, donc polaire, tandis que la chaîne carbonée ("la queue") en donne un lipophile, apolaire. Les molécules d'acide gras sont donc amphiphiles. La présence de doubles liaisons (éléments polaires) diminue le caractère apolaire de la queue. Il en résulte que les acides gras ayant une queue de moins de six carbones sont assez polaires pour être solubles dans l'eau. Ensuite, les autres acides sont plus ou moins solubles dans les solvants organiques. L'ionisation de la tête augmente son caractère polaire, et donc sa solubilité dans l'eau.

Les acides gras s'organisent quand ils sont mis en milieu aqueux soit en **film moléculaire** à l'interface eau-air ou en **micelles** (assemblages sphériques de molécules amphiphiles, délimitant un espace intérieur lipophile et une couronne polaire) (**figure 37**). Les micelles apparaissent lorsque la concentration en molécules amphiphile dépasse un certain seuil. Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé.

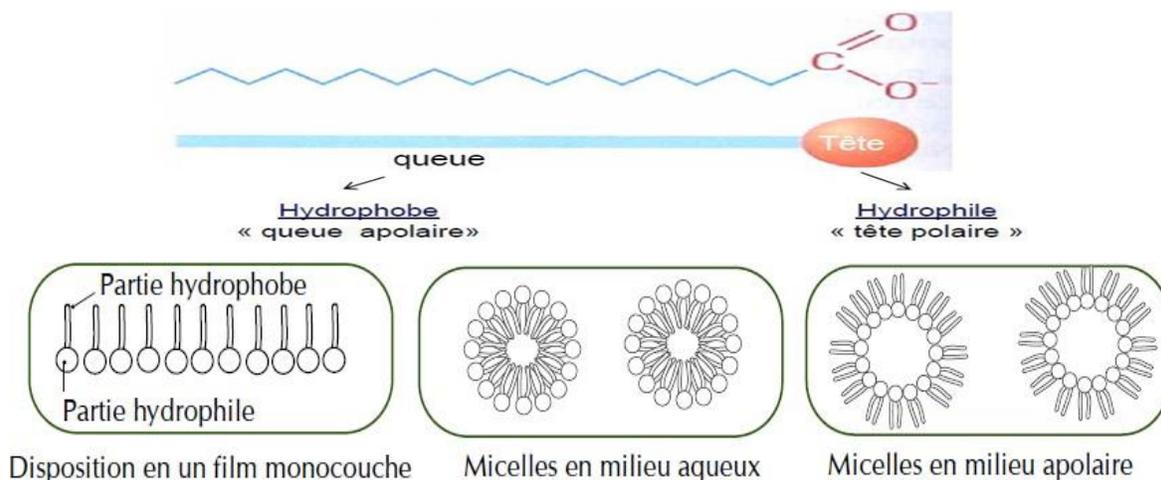


Figure 37 : Disposition des micelles.

b. Point de fusion

Le point de fusion varie selon les mêmes paramètres que la solubilité :

- Augmente avec le nombre de C.
- Diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente.

Les acides gras renfermant 10 atomes de carbone ou plus sont solide à température ordinaire (20° C), ils sont liquides si le nombre des atomes de carbones est inférieur à 10(à 20° C).

c. Point d'ébullition

Le point d'ébullition augmente avec la longueur de la chaîne, la présence de doubles liaisons est pratiquement sans influence (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Point d'ébullition de certains acides gras

	Point d'ébullition sous une pression de 263 Pa (2 mm de mercure)
Acides gras saturés	
ac. myristique C14	127 °C
ac. palmitique C16	148 °C
ac. stéarique C18	166 °C
Acides gras insaturés	
ac. oléique C18:1	165 °C
ac. linoléique C18:2	164 °C
ac. linoléinique C18:3	163 °C

2.4.2. Propriétés chimiques

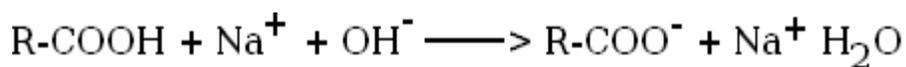
Par leur carboxyle, les acides gras forment des combinaisons caractéristiques de cette fonction (esters, amides...). Ces composés sont importants pour le métabolisme.

Les chaînes aliphatiques sont peu réactives, seule la présence de doubles liaisons leur confère des propriétés intéressantes.

2.4.2.1. Propriétés chimiques dues au groupement carboxylique

a. Formation de sels (Salification)

Les sels de potassium et de Sodium sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes, et on les obtient par traitement alcalin à l'aide d'une base : c'est la **saponification**. Ces sels sont beaucoup plus hydrophiles que les acides gras.



- **Indice d'acidité** : mesure la quantité d'acides gras libres se formant au cours du temps, principalement sous l'action des lipases microbiennes. Elle s'exprime par le nombre de mg de potasse nécessaire pour neutraliser des acides gras par g de matière grasse.
- **Indice de saponification** : correspond à la masse de KOH exprimé en mg nécessaire pour saponifier les acides gras contenus dans un g de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de plus faible poids moléculaire (il permet de déterminer le poids moléculaire PM).

b. Formation d'ester (Estérification)

L'estérification est une condensation entre un acide et un alcool différente de la réaction acide-base ; l'acide réagit ici par OH et non pas comme un acide par son H mobile avec l'élimination d'H₂O.



2.4.2.2. Propriétés chimiques dues à la présence de doubles liaisons

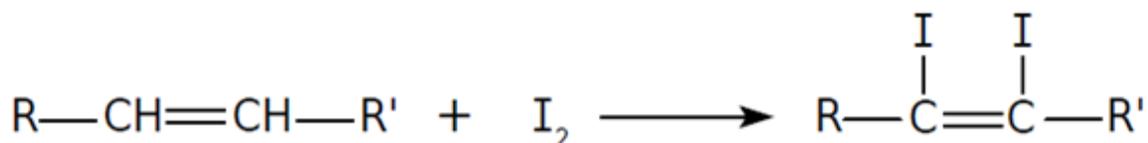
a. Hydrogénation

En présence d'un catalyseur convenable la ou les doubles liaisons d'un acide gras non saturé peuvent fixer H₂ en donnant l'acide saturé correspondant, c'est-à-dire un acide gras dont le point de fusion est nettement supérieur.

L'hydrogénation des huiles est importante dans l'industrie agroalimentaire car elle permet la transformation des huiles végétales ou animales en graisses solides (margarine ou substitut de lard...) et évite l'oxydation pendant leur utilisation (odeurs, produits toxiques...).

b. Halogénéation (Fixation des halogènes)

C'est un procédé d'évaluation de l'insaturation d'un acide gras par addition d'iode ou de brome.



Indice d'iode : est la quantité d'iode, exprimée en gramme, que peuvent fixer 100 g de corps gras (il permet de déterminer le nombre de doubles liaisons).

c. Oxydation

Oxydation chimique : Les produits formés par oxydation sont différents selon le nombre d'insaturations de l'acide gras et selon la nature de l'oxydant :

- Un peracide comme l'acide performique oxyde l'acide gras insaturé en époxyde (figure 38).
- Les oxydants puissants (ozone, ion permanganate en milieu alcalin) provoquent la rupture de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides (figure 39).
- Les oxydants doux : permanganate (MnO₄K) dilué en solution alcaline, on a simplement hydroxylation de la double liaison et formation d'un dérivé dihydroxylé (**Figure 40**).

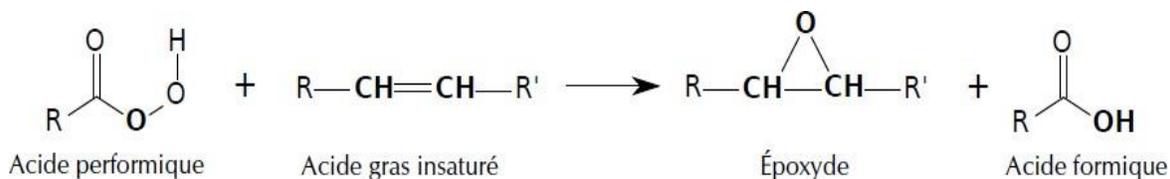


Figure 38 : Oxydation des acides gras insaturés par l'acide performique

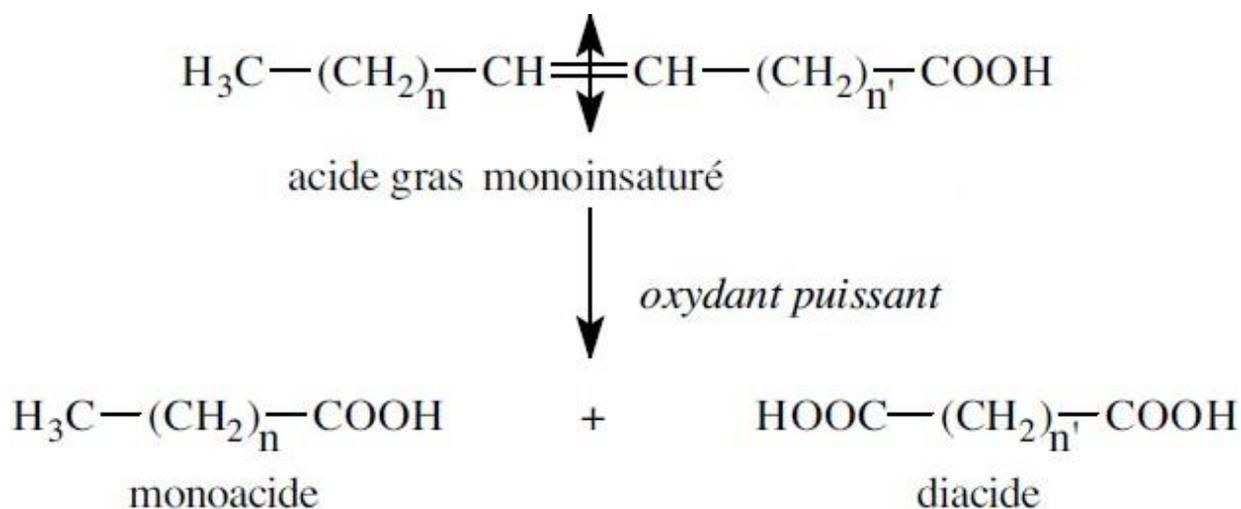


Figure 39 : Oxydation des acides gras insaturés par les oxydants puissants

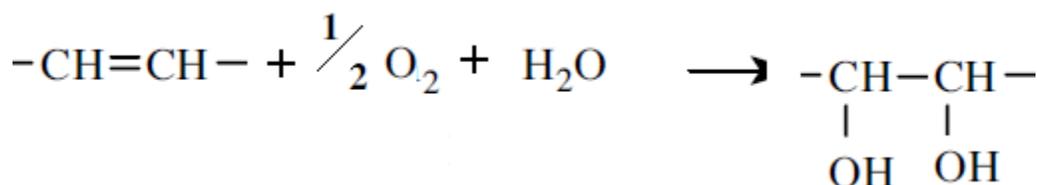


Figure 40 : Oxydation des acides gras insaturés par les oxydants doux

Auto-oxydation à l'air : la réaction d'oxydation spontanée des acides gras ou leurs esters quand on les abandonne au contact de l'air a été très étudiée, elle conduit à la rupture des chaînes carbonées avec formation des produits volatils, carboxylés en général, à odeur souvent désagréable, et est à l'origine d'une altération courante des matières grasses « **le rancissement** ».

Oxydation enzymatique : On s'intéresse actuellement à des phénomènes enzymatiques qui provoquent dans les graines de céréales ou des légumineuses ou leurs dérivés (farines) des altérations du goût de type rancissement ou des décolorations (par destruction des pigments caroténoïdes). Ces réactions sont catalysées par la lipoxygénase ou lipoxydase qui catalyse la fixation d'O₂ atmosphérique au niveau des doubles liaisons non conjuguées des acides gras

3. Les lipides simples

3.1. Acyl-glycérols (glycérolipides)

Ce sont des esters d'acides gras et de Glycérol. Ce dernier pourra par estérification avec des acides gras donner des monoesters (**monoacylglycérol** ou encore monoglycéride), des diesters (**diacylglycérol** ou encore diglycéride), et des triesters (**triacylglycérol** ou triglycéride).

Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di ou triester sont identiques, on parlera de

CHAPITRE 3 : STRUCTURE DES LIPIDES

diacylglycérol ou triacylglycérol **homogènes**, dans le cas contraire de diacylglycérol ou triacylglycérol **mixtes** (figure 41).

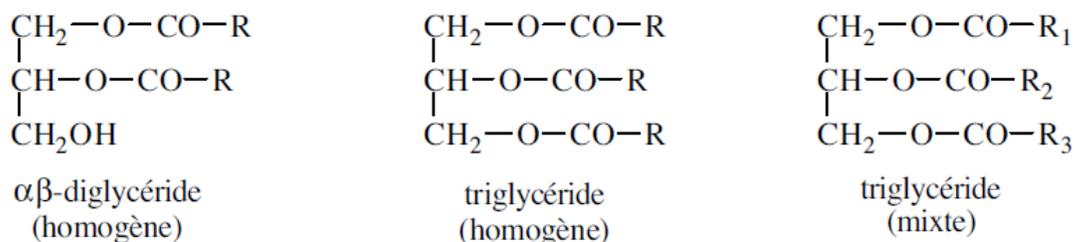
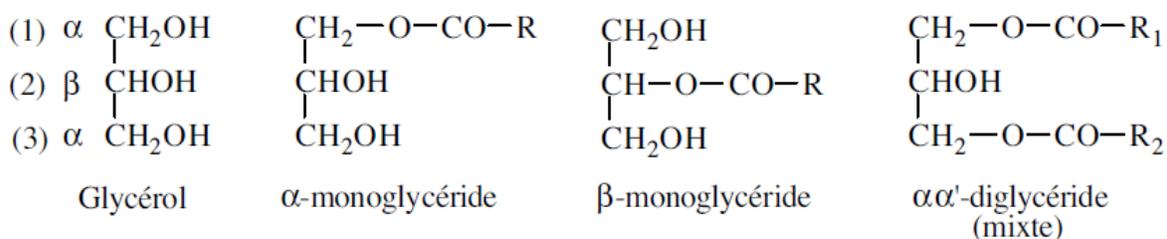


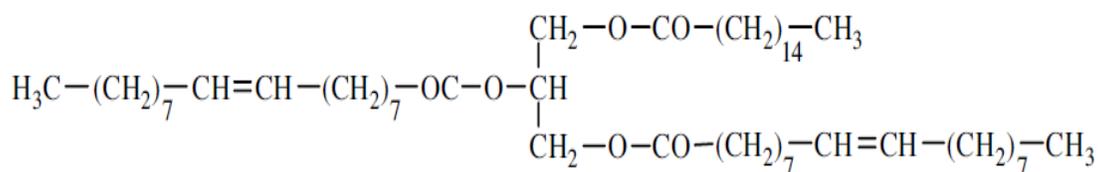
Figure 41 : Structure des glycérides.

Pour les α -monoacylglycérols, les $\alpha\beta$ -diglycérols ou les diglycérols mixtes ou encore les triacylglycérols mixtes, le carbone C2 (ou β) du squelette du glycérol devient un carbone **chiral**, les glycérides ont alors une activité sur la lumière polarisée.

3.1.1. Nomenclature des acylglycérols

Le nom précis la nature et la position des acides gras.

Exemple : Le triglycéride : 1-palmityl -2,3-dioléyl glycérol



a. Propriétés physiques des glycérides

Point de fusion : dépend de la composition en acides gras (nombre de carbone, saturés ou non). Il s'élève avec le nombre d'AG saturés et la longueur de la chaîne aliphatique par contre la présence d'AG insaturés diminue le point de fusion.

Exemple :

- tristéaryl glycérol, tripalmityl glycérol : solides à température du corps ;
- trioléyl glycérol, trilinoléyl glycérol : liquides.

CHAPITRE 3 : STRUCTURE DES LIPIDES

Solubilités : peu soluble dans l'eau et ne forment pas des micelles stables, mono et diglycérides forment des micelles grâce au groupement hydroxyle libre. Soluble dans l'éther, benzène et l'éthanol à chaud.

Hydrolyse : par chauffage en milieu alcalin ou acide, ou par action des lipases (ex : celles du suc pancréatique). L'hydrolyse alcaline = glycérol + savon.

3.2. Cérides

Ils constituent les cires animales, végétales et bactériennes. Les cérides sont des monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne qui sont en général des alcools primaires, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés (**Figure 42**).

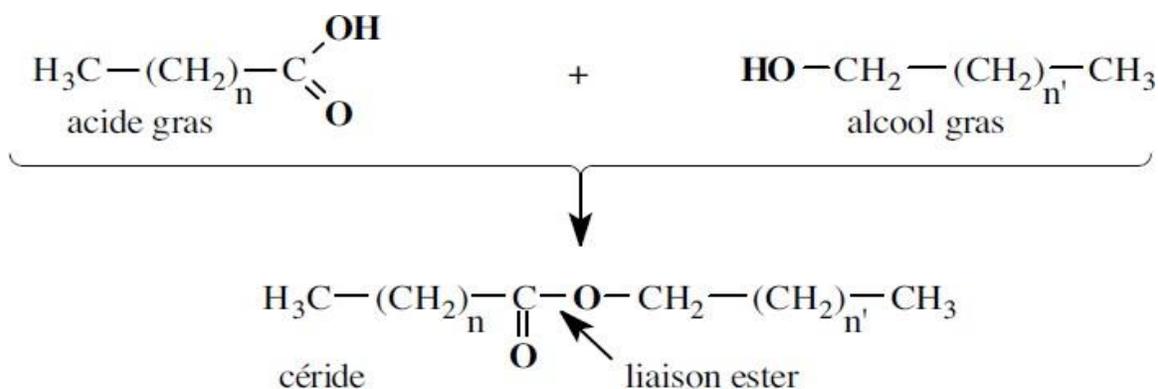
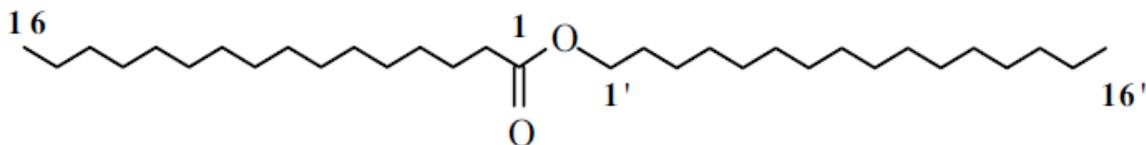


Figure 42 : Structure des cérides

La longueur des chaînes carbonées varie de 14 à 30 carbones pour l'acide gras et de 16 à 36 carbones pour l'alcool gras. Les cérides sont les lipides constitutifs des cires animales : blanc balein, la cire d'abeille. Et des cires végétales : cuticule des feuilles, ou des cires des parois bactériennes

Exemple : Palmitate de cétyle



Les cérides sont des composés :

- Solides à température ordinaire :
- Très forte insolubilité dans l'eau (très apolaires) : ils sont seulement solubles à chaud dans les solvants organiques ;
- Température de fusion élevée (60 à 100°C) ;

Ils sont des molécules essentielles des "revêtements" de protection des organismes vivants :

- Enduit imperméabilisant les plumes d'oiseaux aquatiques. On les trouve aussi dans la peau des

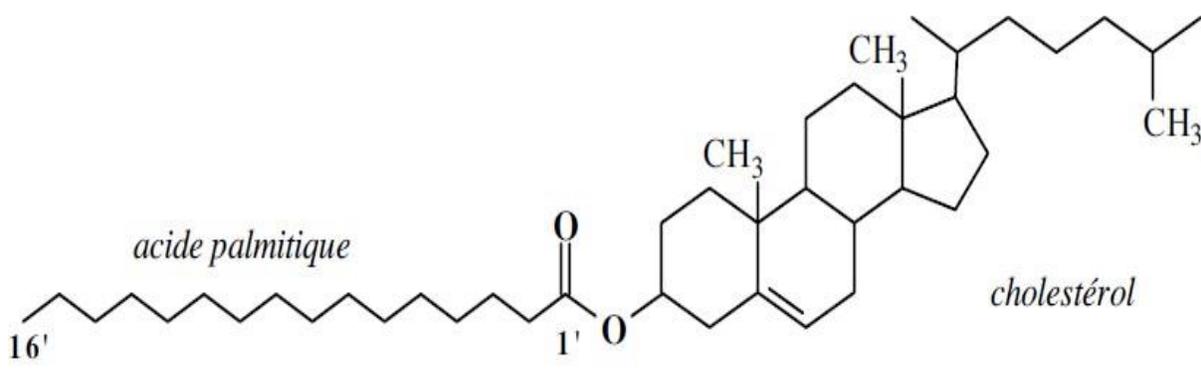
CHAPITRE 3 : STRUCTURE DES LIPIDES

- animaux marins et dans les fourrures ;
- Cuticule des feuilles brillantes (houx, carnauba, palmier américain...)
- Pellicule de fruits qui a un rôle de prévention contre l'évaporation, le développement de moisissures et l'infection par des parasites
- Paroi résistante de bacilles ;
- Les animaux supérieurs et l'homme ne métabolisent pas les cires, seuls les insectes en sont capables.

3.3. Stérides

Les stérides sont des esters d'acides gras et de stérols (souvent du cholestérol). Les stérols sont des alcools dérivent du noyau stéroïde, produit de la condensation de 4 cycles dont l'hydroxyle est une fonction alcool secondaire toujours à la même position. Le plus représentatif est le cholestérol.

Exemple : Palmitate de cholestéryle



Les stérides sont très rares dans le règne végétal ou dans les bactéries hormis les mycoplasmes. Chez les animaux, on le trouve en tant que constituant membranaire et comme précurseur de molécules biologiques comme les acides biliaries, hormones stéroïdes (cortisol, testostérone...) et vitamines (D₃).

4. Les lipides complexes

4.1. Phospholipides (glycérophospholipides ou phosphoglycérides)

4.1.1 Structure des glycérophospholipides

Ce sont les lipides les plus nombreux et les plus représentés. L'élément de base des glycérophospholipides est l'acide phosphatidique (**Figure 43**).

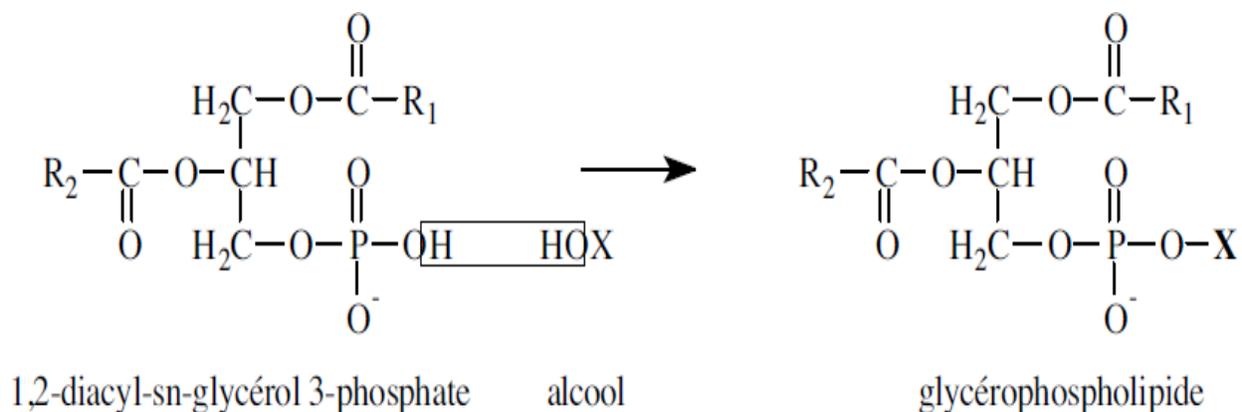


Figure 43 : Structure d'acide phosphatidique

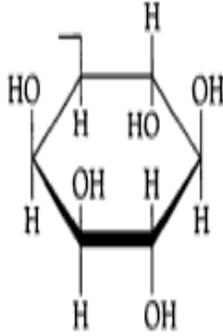
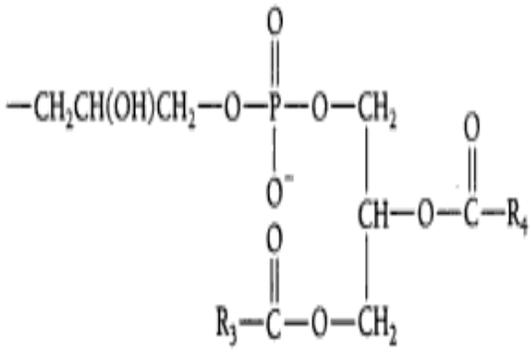
Les acides phosphatidiques sont construits à partir du **sn-glycérol 3 phosphate**. Les hydroxyles des carbones 1 et 2 sont estérifiés par des acides gras. Les deux acides gras ont une chaîne longue ($\geq 14\text{C}$), l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.

Les acides phosphatidiques n'existent que très rarement à l'état naturel, ce sont leurs dérivés que l'on trouve, où une fonction acide de l'acide phosphorique est estérifiée par un alcool X-OH qui peut être un alcool aminé ou un polyol sans azote :

- ✓ Alcools aminés peuvent être, la sérine, son produit de décarboxylation, l'éthanolamine, le dérivé N-triméthyle de cette dernière, la choline.
- ✓ Polyols non azotés comme le glycérol, un stéréoisomère de l'inositol, le myo-inositol ou de ses ester-phosphates (**Tableau 5**).

Tableau 5 : Catégories courantes de glycérophospholipides

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{R}_1 \\
 | \\
 \text{R}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH} \\
 | \\
 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{X} \\
 | \\
 \text{O}^-
 \end{array}$$

Nom de X—OH	Formule de—X	Nom du phospholipide
Eau	—H	Acide phosphatidique
Ethanolamine	—CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	Phosphatidyléthanolamine
Choline	—CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺	Phosphatidylcholine (lécithine)
Sérine	—CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)COO ⁻	Phosphatidylsérine
<i>myo</i> -Inositol		Phosphatidylinositol
Glycérol	—CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	Phosphatidylglycérol
Phosphatidylglycérol		Diphosphatidylglycérol (cardiolipine)

4.1.2. Propriétés des glycérophospholipides

- ✓ Ce sont des molécules **amphipathiques** (ou **amphiphiles**) car elles présentent 2 pôles :
 - Hydrophobe dû aux AG ;
 - Hydrophile dû à l'ester phosphorique.
- ✓ Ce sont des molécules **amphotères** car elles possèdent à la fois :
 - Fonction acide apportée par H₃PO₄ ;
 - Fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine, thréonine) ou par la choline.
- ✓ Ils sont solubles dans des mélanges de solvants organiques (chloroforme (apolaire) + méthanol (plus polaire)), mais insolubles dans l'acétone. Leur solubilité dans l'eau est très limitée, ils s'organisent en micelles ou en couches (bicouche lipidique sphérique) dont la face externe est hydrophile ainsi que la face interne.
- ✓ Un traitement acide à chaud agit sur les liaisons esters et libère les acides gras et les autres constituants du phosphoglycéride. L'action à chaud des bases en solution alcoolique hydrolyse aussi les liaisons esters (saponification).
- ✓ L'hydrolyse enzymatique est réalisée par les phospholipases spécifiques des différentes liaisons esters : Il existe 4 phospholipases spécifiques **PLA1**, **PLA2**, **PLC** et **PLD** (Figure 44).

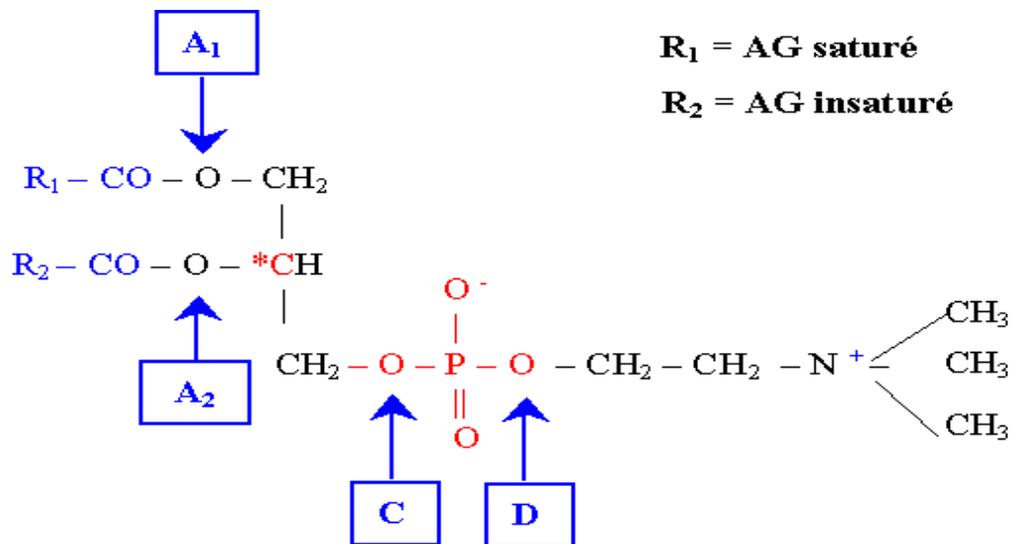


Figure 44 : Sites d'action des phospholipases

PLA1 pour la liaison ester sur le carbone 1, **PLA2** sur le carbone 2 et **PLC** et **PLD** pour la liaison ester avec l'acide phosphorique.

4.2. Sphingolipides

Les sphingolipides sont une autre classe de lipides fréquemment présents dans les membranes biologiques. Le squelette carboné de ces lipides n'est plus le glycérol mais un amino alcool (alcool aminé) à 18 atomes de carbone, la **sphingosine** (ou 4-sphingénine).

Cet alcool se caractérise par :

- ✓ Il possède deux centres asymétriques C₂, C₃ d'où il peut avoir 4 isomères.
- ✓ La double liaison se trouve sous forme **trans**.
- ✓ La fonction alcool primaire (C1) se lie avec des unités osidiques par des liaisons covalentes ou avec phosphocholine en cas de sphingomyéline.
- ✓ Le groupement amine en C2 se lie toujours avec un acide gras saturé ou insaturé de longue chaîne (20-26C) par la liaison amide.
- ✓ La fonction alcool secondaire (C3) est toujours libre (**Figure 45**).

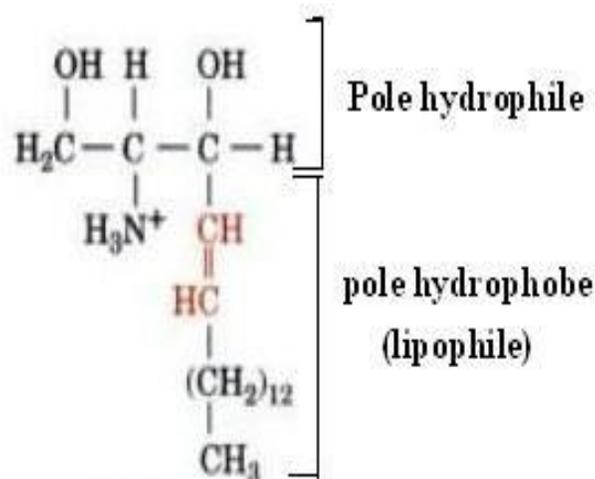


Figure 45 : Structure de sphingosine

4.2.1. Acylsphingosine ou Céramide

La céramide est le plus simple sphingolipide. Elle se compose par la liaison de la sphingosine à un acide gras par une liaison amide (**Figure 46**).

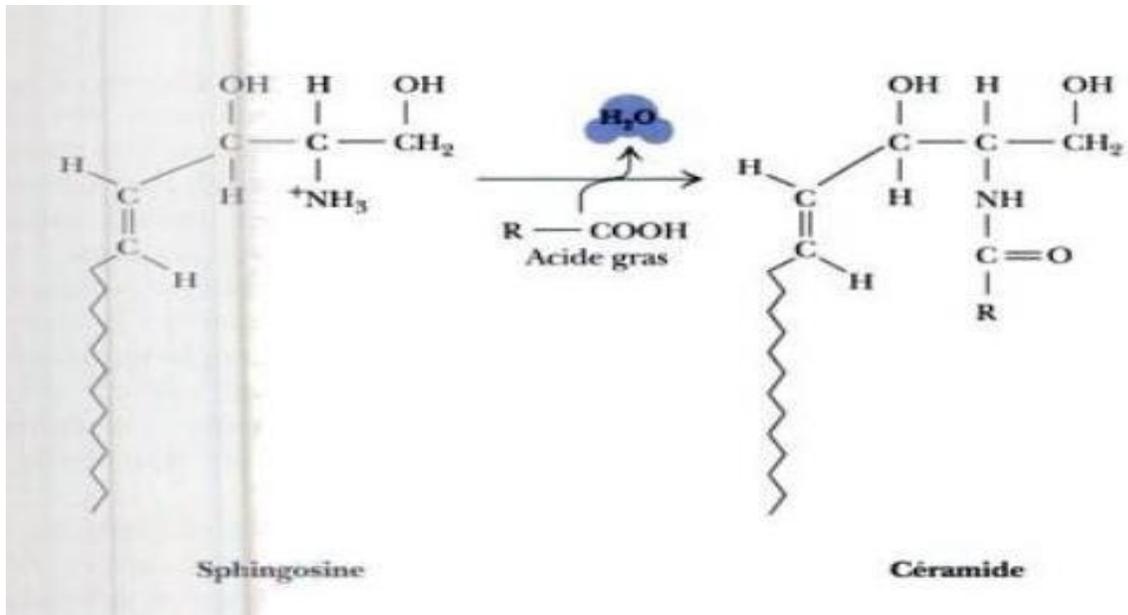


Figure 46 : Formation d'une liaison amide entre un acide gras et une sphingosine produit une céramide.

4.2.2. Sphingomyéline

Les sphingomyélines font partie d'une sous-classe de sphingolipides phosphorylés. Elles résultent de l'estérification de l'hydroxyle C₁ de la céramide par de la phosphoryl-choline ou de la phosphoryl-éthanolamine. Elles sont particulièrement présentes dans les tissus nerveux des animaux supérieurs (**Figure 47**).

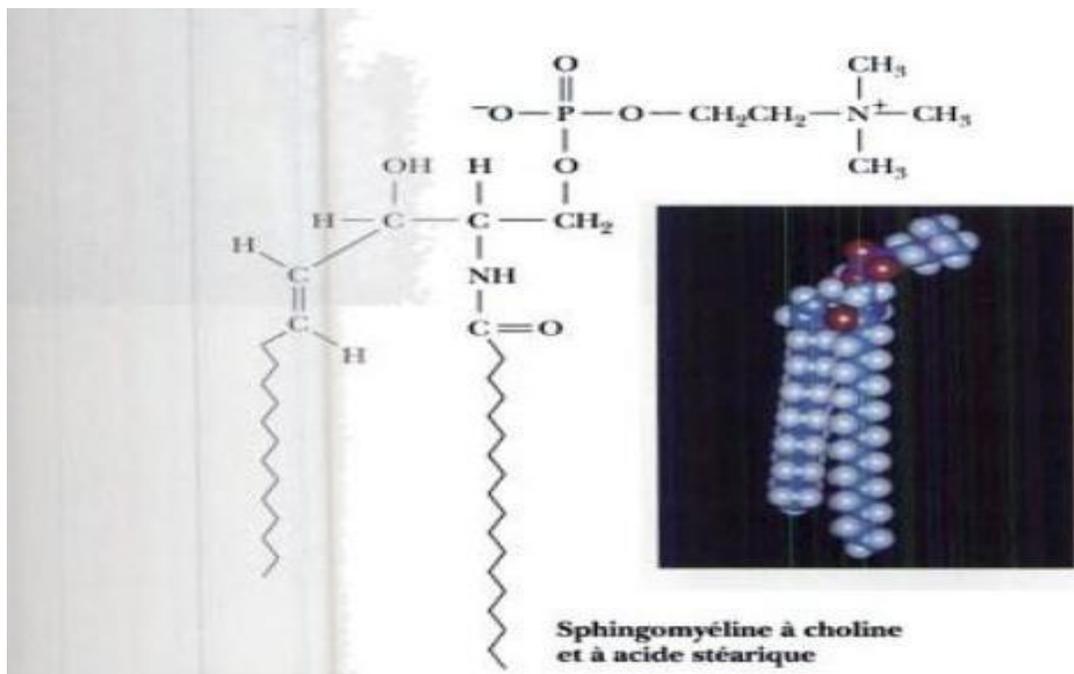


Figure 47 : Structure et modèle compact d'une sphingomyéline à choline

4.2.3. Glycosphingolipide

La fonction alcool primaire de la céramide fixe une partie glucidique par liaison osidique avec le carbone anomérique d'un ose. La partie osidique ne dépasse pas en général une dizaine d'unités. Ils sont classés selon le substituant portée par la partie glucidique.

a. Les glycosphingolipides neutres

Les glycosphingolipides neutres ne contiennent que des résidus osidiques neutres (non chargés). Si la molécule ne contient qu'un unique ose, glucose ou galactose, c'est un cérébroside (Figure 48).

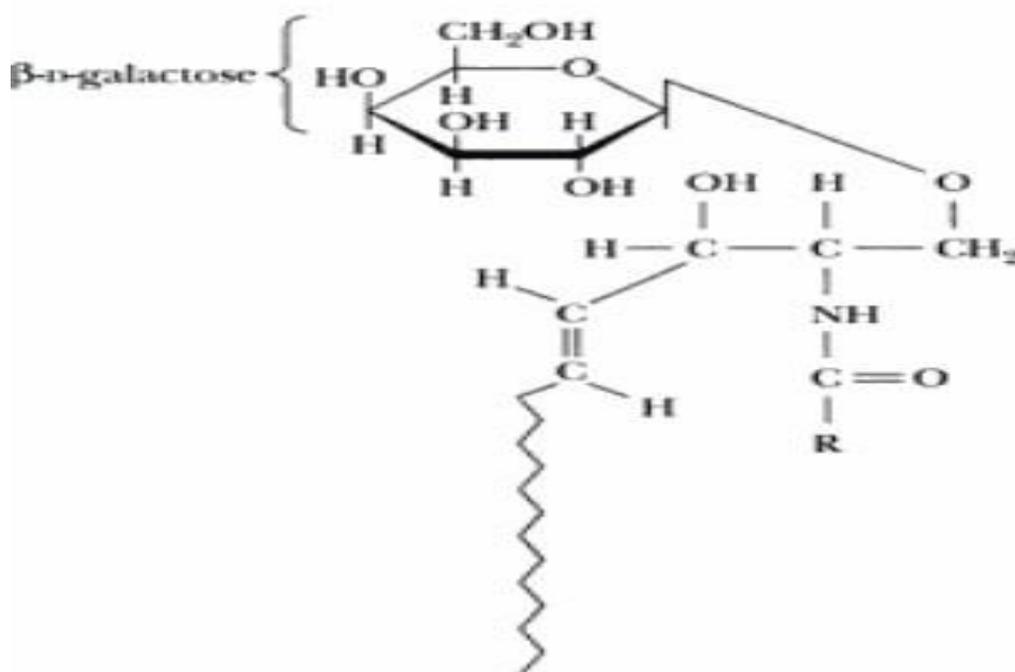


Figure 48 : Formule développée d'un cérébroside.

b. Les glycosphingolipides acides

Ce sont les glycosphingolipides qui ont une charge nette négative. On distingue les sulfatides dans lesquels un groupe sulfate estérifie l'hydroxyle en 3' du galactose et les gangliosides. Ces derniers sont des glycosphingolipides plus complexes qui contiennent trois ou plus résidus osidiques, dont l'un au moins est estérifié par de l'acide acétique comme l'acide sialique ou acide *N*-acétylneuraminique (Figure 49).

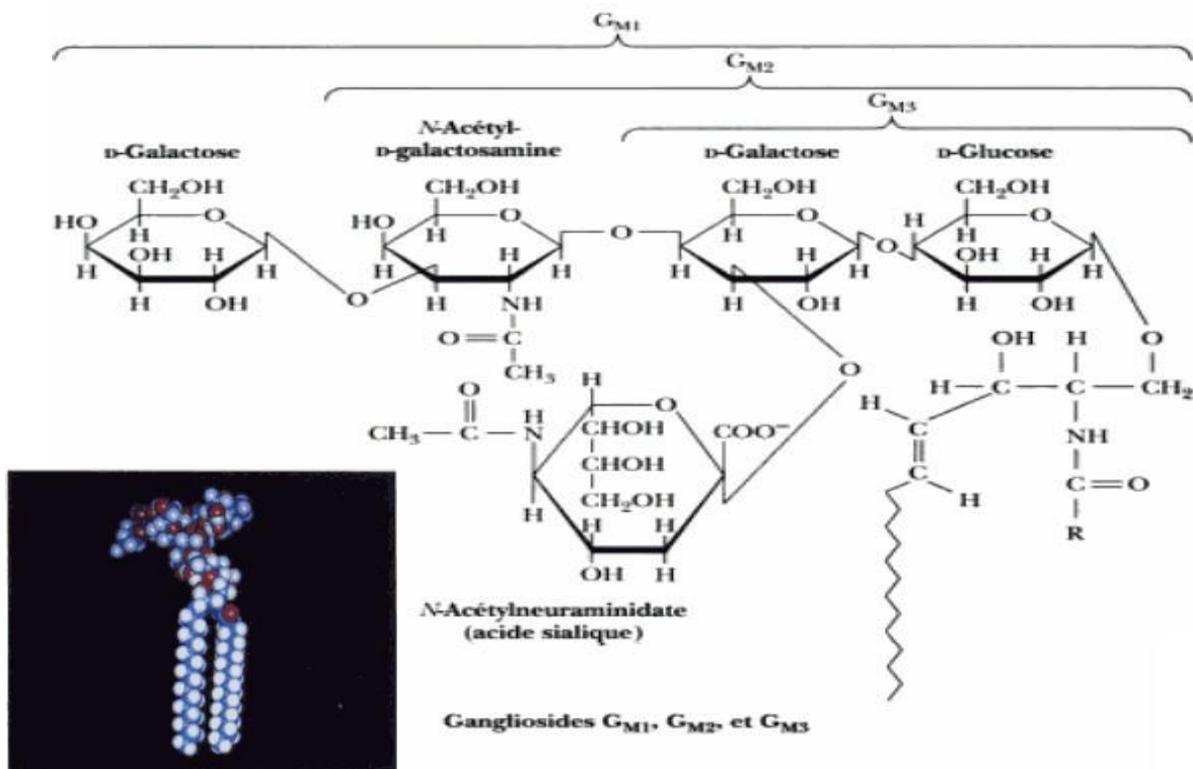


Figure 49 : Structure de quelques gangliosides importants.

Chapitre 4 : Structure des protéines

Les protéines sont les plus répandues des molécules organiques des cellules, ce sont des molécules formées d'acides aminés. La structure globale des protéines ainsi que leur fonction dépendent de la nature des acides aminés qui leur constituent les protéines jouent un rôle fondamental dans :

- ✓ Structure des tissus
- ✓ Reconnaissance cellulaire.
- ✓ Catalyse enzymatique.
- ✓ Expression de l'information génétique.

Elles se répartissent comme suit (Figure 50)

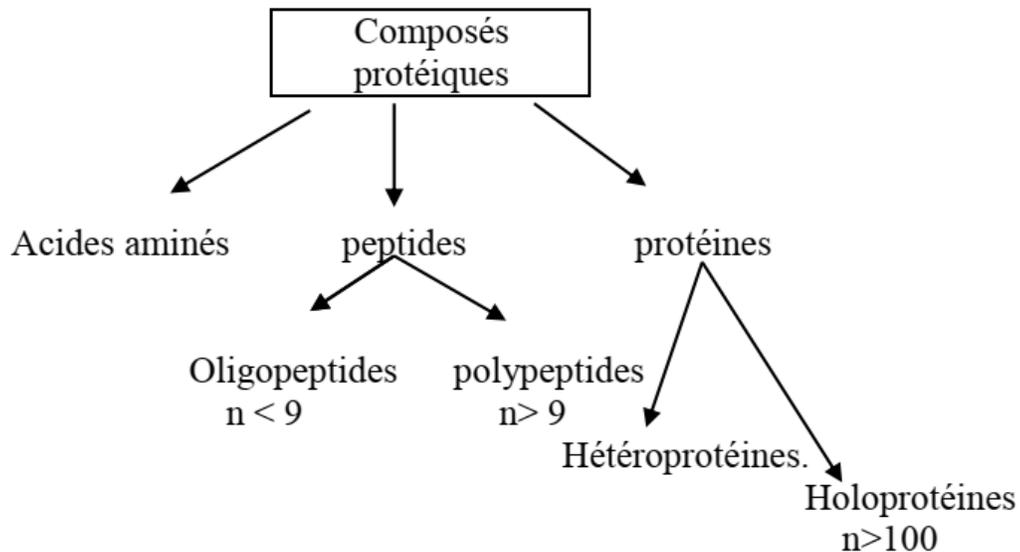


Figure 50 : Classification des protéines

I. Acides aminés

Les acides aminés (ou aminoacides) sont des molécules qui possèdent une fonction acide carboxylique et une fonction amine primaire portée par un même atome de carbone alpha : ce sont des acides α -aminés. Ils diffèrent par la nature de la chaîne latérale (ou radical) R.

Plus de 300 acides aminés ont été inventoriés : 20 acides aminés constitutifs des protéines naturelles ou acides aminés standards quelques soient leurs origines, animales, végétales, virales ou bactériennes ; les autres se trouvent soit à l'état libre (ornithine, citrulline) soit dans de petits peptides.

I.1. Classification

Les acides aminés peuvent être classés en fonction de la nature du radical R ou en fonction de leur polarité c.à.d. leur tendance à s'interagir avec l'eau.

Selon la nature du radical R :

- acides aminés aliphatiques : glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine.
- acides aminés hydroxylés : serine, thréonine.
- acides aminés soufrés : cysteine, méthionine.
- acides aminés dicarboxyliques (acides) et leurs amides : acide aspartique ; asparagine et acide glutamique ; glutamine
- acides aminés diamines (basiques) : lysine , arginine, histidine.
- acides aminés aromatiques : phénylalanine, tyrosine, tryptophane.
- Iminoacide : proline, son NH_2 n'est pas libre mais substitué par une partie par sa chaîne latérale.

Selon la charge du R

- a.a neutres : (Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Ser, Thr, Cys, Met, Phe, Tyr, Trp, Gln, Asn et Pro.). Leur pH_i varie entre 5 et 7.
- a.a. acides : (Asp, et Glu). Leurs $\text{pH}_i < 4$.
- a.a. basiques : (Arg, Lys, His). Leurs $\text{pH}_i > 7$.

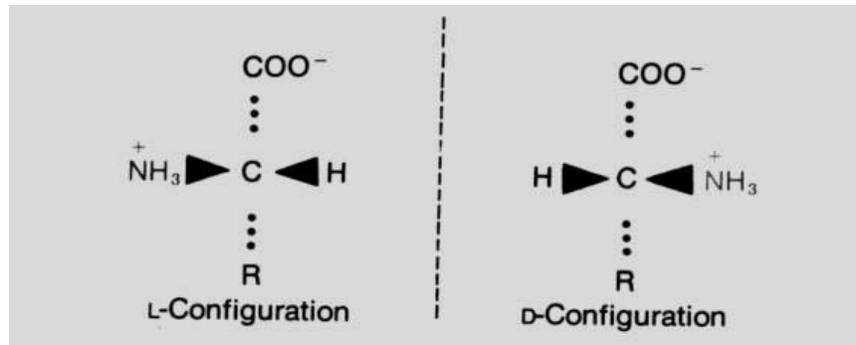
Selon la polarité

- a.a polaires Non ionisables (Gly, Ser, Thr, Asn, Gln, Cys, Tyr).
- a.a polaires Ionisables (Asp., Glu, Lys, Arg, His).
- a.a non polaires hydrophobes : (Ala, Val, Leu, Ile, Trp, Phe, Pro, Met.).

I.2. Propriétés physiques

I.2.1. Pouvoir rotatoire

Les a.a à l'exception du glycolle possèdent au moins un C^* , ils sont donc doués d'activité optique. Il existe deux énantiomères: Le L-a.a et le D-a.a. Les a.a présents dans les molécules protéiques sont des L-stéréo-isomères.



I.2.2. Absorption lumineuse dans l'ultraviolet :

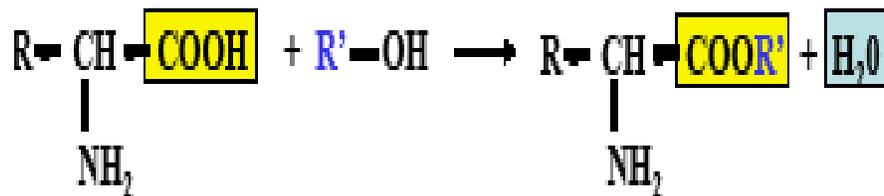
Tous les a.a absorbent dans l'UV lointain (< 230nm), ce qui a peu d'intérêt. Le dimère de la cystéine, la cystine absorbe à 240 nm ; la phénylalanine absorbe dans la bande des 260 nm. La tyrosine et le tryptophane ont un maximum d'absorption caractéristique vers 280 nm.

Cette propriété intéressante est utilisée pour doser les protéines au spectrophotomètre.

I.3. Propriétés chimiques

I.3.1. Propriétés dues au COOH

a. Estérification



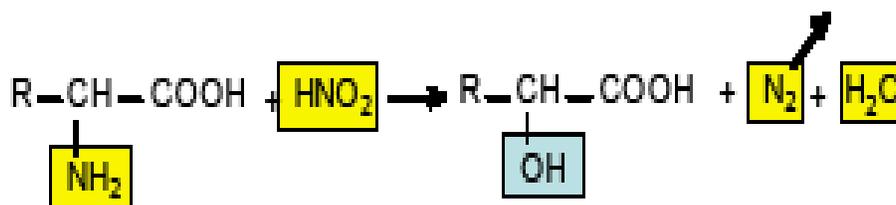
b. Décarboxylation :



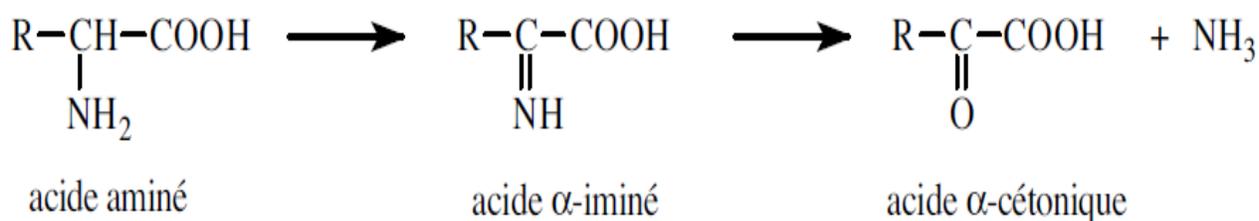
I.3.2. Propriétés dues au NH₂

a. Désamination :

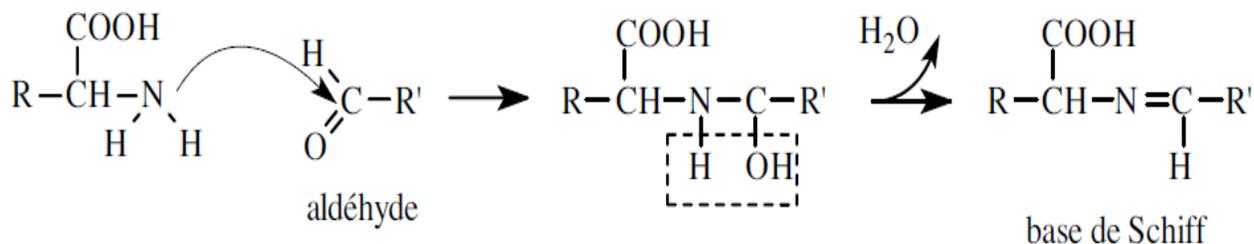
Par l'acide nitreux. (In vitro)



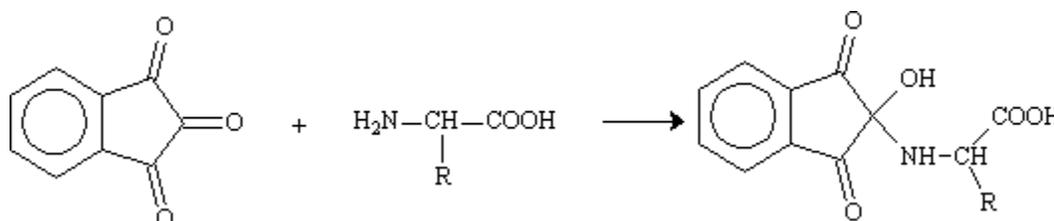
(in vivo)



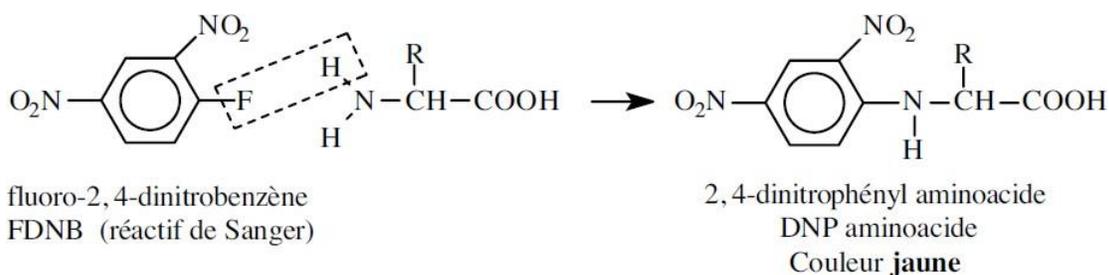
b. Formation d'imines :



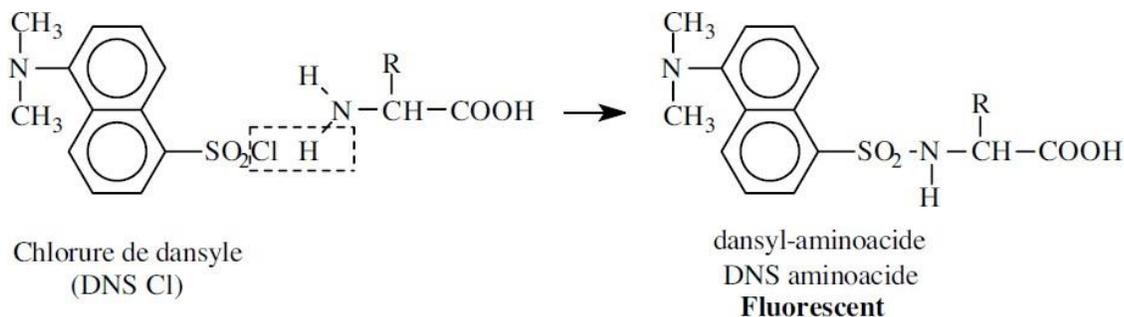
c. Désamination par la ninhydrine : Fonction cétone centrale est très électrophile et réagit avec la fonction amine des acides aminés



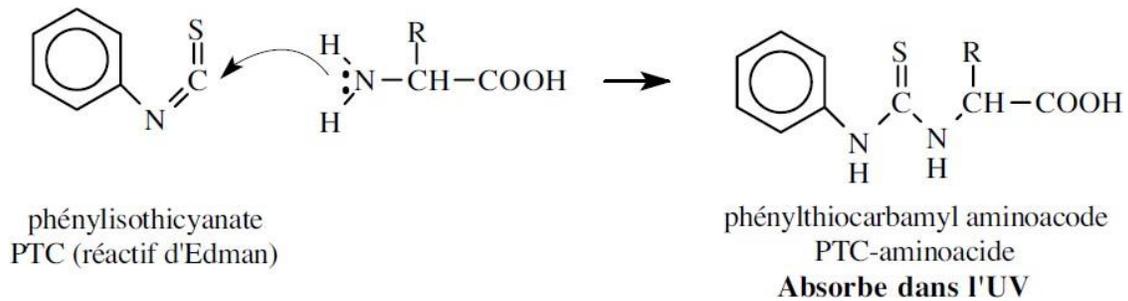
d. Réaction de Sanger: fait intervenir un dérivé aromatique :



e. Dansylation :



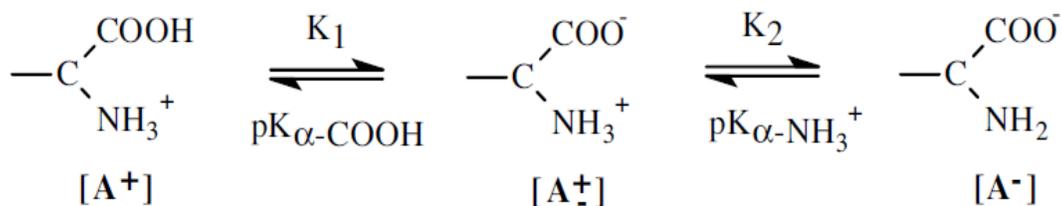
f. Réaction d'Edman : Elle fait intervenir le phénylisothio-cyanate.



I.4. Ionisation des acides aminés

Les a.a sont amphotères : Ils se comportent comme bases (Accepteurs de protons) dans un milieu acide et comme acides (Donneurs de protons) dans un milieu basique ; ils existent donc sous différentes formes.

I.4.1. Ionisation d'un a.a neutre



Chaque a.a se caractérise par 2 constantes d'ionisation (**Figure 51**) :

- pK1 : constante de dissociation du groupement COOH, à cette valeur ce groupement se trouve à 50% sous forme COOH et 50% sous forme COO⁻.
- pK2 : constante de dissociation du groupement ⁺NH3, à cette valeur ce groupement se trouve à 50% sous forme NH3⁺ et 50% sous forme NH2

Entre ces 2 pK se trouve le PH isoélectrique (phi) pour lequel les charges + et - sont en équilibre

:

$$\text{phi} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2$$

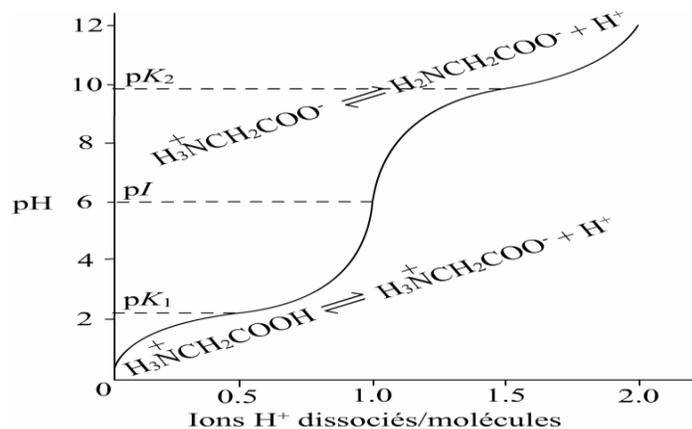
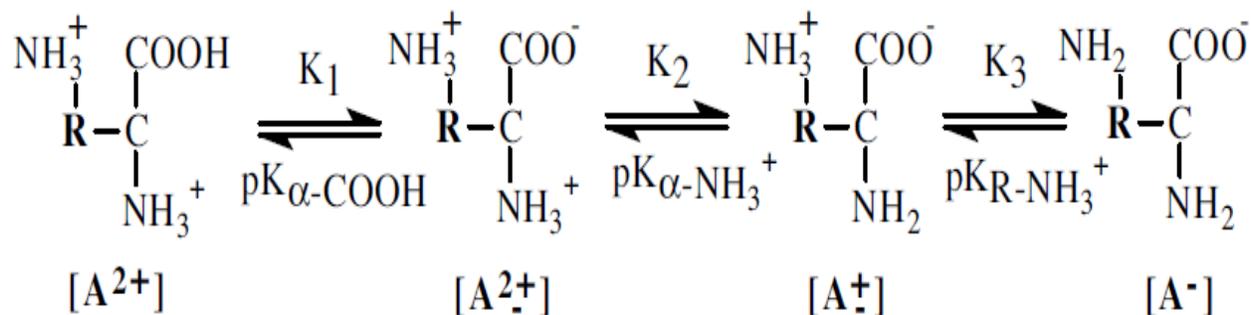


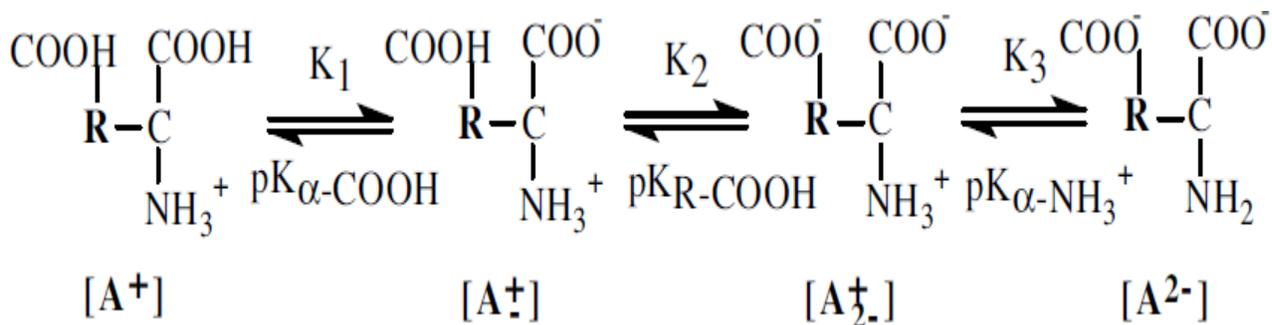
Figure 51 : Courbes de titration de la glycine

I.4.2. Ionisation d'un a.a basique :



$$\text{phi} = (\text{pK}_2 + \text{pK}_r) / 2$$

I.4.3. Ionisation d'un a.a acide :



$$\text{phi} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_r) / 2$$

Remarque :

1. Au pHi, la solubilité des molécules globalement neutres est minimale, tandis qu'à pH différent au pHi, elles sont chargées et leur répulsion les maintient en solution.

2. Aucun des acides aminés ne possède de capacité tampon importante dans la zone de pH physiologique, ils ont des capacités tampon dans les zones proches des valeurs de leur pK. Un seul acide aminé possède une capacité tampon entre pH 6 et 8 c'est l'Histidine.
3. La fonction thiol de la cystéine et hydroxyle de la tyrosine ne sont que très faiblement acides, à pH 7 la 1^{ère} est ionisée à environ 8% et la 2^{ème} à environ 0,01%.
4. La fonction aminée de la lysine et la fonction guanidinium de l'arginine sont fortement basiques, elles ne perdent leurs protons qu'à des pH élevés.

I.5. Techniques de séparation des acides aminés

Les principales techniques de séparation basées sur le pHi sont :

I.5.1. Electrophorèse

Dans ce procédé, une goutte d'une solution d'un mélange d'acides aminés est déposée sur une feuille de papier filtre qui est ensuite humidifiée avec un tampon à pH donné. Les extrémités de la feuille sont placées dans des bacs contenant des électrodes et un champ électrique de haut voltage est appliqué. En raison de leurs valeurs différentes de pHi, les aminoacides migrent dans des directions différentes.

- ✓ Lorsque le pH du milieu est supérieur au pHi, l'a.a est chargé négativement et migrera vers l'anode.
- ✓ Lorsque le pH du milieu est inférieur au pHi, l'a.a est chargé positivement et migrera vers la cathode.
- ✓ Si le pH du milieu est égal au pHi, l'a.a n'est pas chargé et ne peut migrer dans un champ électrique.

I.5.2. Chromatographie échangeuse d'ions:

La chromatographie d'échange ionique est la méthode la plus largement utilisée pour séparer, identifier et quantifier chaque a.a dans un mélange, elle exploite également les différences de comportement acido-basiques des a.a.

Dans ce procédé, une colonne de chromatographie est remplie d'une résine synthétique contenant des groupements chargés. Il existe deux classes de résines échangeuses d'ions : Les échangeuses de cations et les échangeuses d'anions.

a. Colonne échangeuse de cations

Elle est constituée des groupements anioniques fixés (SO_3^-), sont d'abord chargés avec Na^+ . Une solution acide ($\text{pH}=3$) du mélange d'a.a à analyser est alors placée sur la colonne et la traverse lentement.

A $\text{pH}= 3$, les a.a sont principalement sous forme de cations avec une charge positive nette, mais différent par leur degré d'ionisation.

Au fur et à mesure que la mixture passe dans la colonne les a.a chargés positivement déplaceront les ions Na^+ liés aux groupements SO_3^- , ceux qui ont :

- ✓ pH_i très supérieur au pH du milieu, se fixent fortement.
- ✓ pH_i intermédiaire au pH du milieu, se fixent moyennement.
- ✓ pH_i proche du pH du milieu, se fixent faiblement.

Pour faire éluer les aa., on augmente le pH du milieu, dès que ce dernier dépasse le pH_i d'un aa. donné, il se dissocie du SO_3^- et tombe, ainsi de suite jusqu'à élution totale de tous les aa.

b. Colonne échangeuse d'anions :

C'est le même principe seulement, ce sont les Na^+ qui sont fixés sur la colonne et qui sont équilibrés par les SO_3^- et les aa. doivent être chargés négativement.

II. Peptides

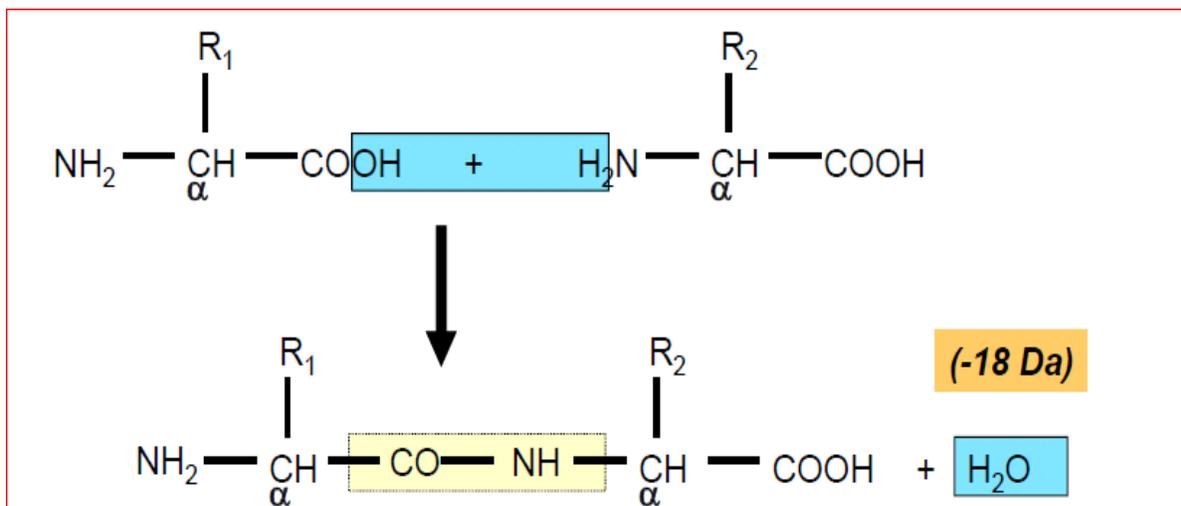
Les a.a peuvent se lier par covalence pour former des peptides. Ils peuvent être des hormones, des neurotransmetteurs et même des antibiotiques.

Un peptide est constitué d'un enchaînement d'a.a, chaque fonction acide d'un a.a réagi avec la fonction amine d'un autre et conduit à la formation d'une liaison peptidique.

- Dipeptide est formé de 2 a.a.
- Tripeptide est formé de 3 a.a.
- Oligopeptide contenant une chaîne de 2 à 10 acides aminés
- Polypeptide contenant des chaînes de 10 à 100 acides aminés :

II.1. Liaison peptidique

Cette liaison est stabilisée par résonance et ne peut subir de libre rotation, propriété très importante dans l'établissement de la conformation tridimensionnelle de la chaîne polypeptidique d'une protéine.



Les peptides sont nommés dans l'ordre de la séquence de leurs composants en a.a N-terminal (portant une fonction NH₂ libre)

- Les six atomes du groupe peptidique C-CO-NH-C sont situés dans un même plan (coplanaire)
- Les atomes de carbones C des a.a sont en position trans par rapport à la liaison peptidique. Cette propriété est très importante dans l'établissement de la conformation tridimensionnelle de la chaîne polypeptidique d'une protéine.

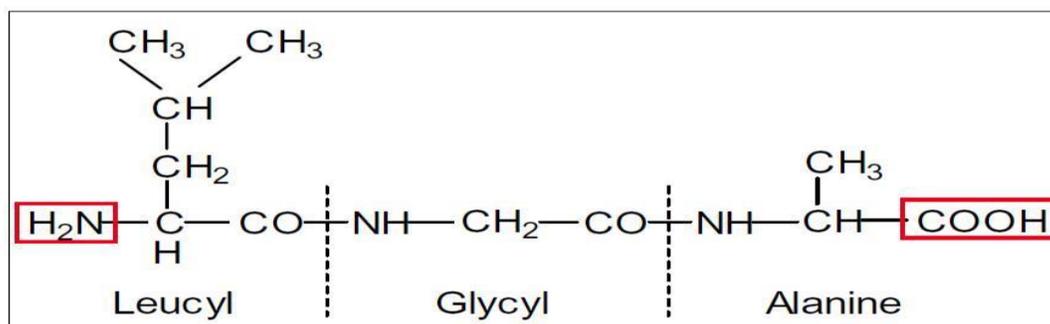
II.2. Nomenclature

Les unités des a.a dans un peptide sont habituellement appelées des résidus. La lecture d'un peptide commence à partir de la gauche par le résidu d'a.a qui a son NH₂ libre (extrémité N-terminale) et se termine par le résidu qui a son extrémité COOH libre (Extrémité C terminale).

- Lorsque seule la composition en a.a est connue, les noms sont séparés par une virgule.

Exemple : Leu, Gly, Ala.

- Dans une chaîne peptidique lorsque l'enchaînement des a.a est connu, les noms sont séparés par un trait d'union. **Exemple :** Leu-Gly-Ala. **Ou** leucyl- glycyl- alanine.



Extrémité N-ter Libre

Extrémité C-ter Libre

Remarque

1. Les peptides ont une faible dimension, on les différencie des protéines donc par le nombre, la nature et l'ordre dans lesquels les acides aminés qui les composent se succèdent dans la molécule.
2. En plus de la liaison peptidique, reliant les acides aminés, un deuxième type de liaison covalente se forme entre deux éléments (ou résidus) cystéine, le pont disulfure. Ces liaisons se forment par oxydation d'une fonction thiol et la réaction est réversible, elle s'ouvre par réduction. Ces liaisons se forment entre deux chaînes différentes, ce qui aura des conséquences sur la structure, ou créent un pont dans une même chaîne. On note alors la cystéine Cys (en majuscule) et on relie les deux S par un trait.
3. Dans un peptide une liaison pseudo-peptidique (liaison peptidoïde) : Est une liaison qui s'engage entre le COOH ou le NH₂ du C et un autre COOH ou NH₂ du radical ou une autre molécule, ex. : Glutathion (NH₂ Glu-Cys-Gly COOH)

II.3. Méthode d'étude d'un peptide de séquence inconnue :

Elle est réalisée en 2 principales étapes :

- ✓ Détermination de la composition en a.a
- ✓ Détermination de la séquence en a.a.

II.3.1. Composition en acide aminés

L'évaluation qualitative et quantitative des résidus d'a.a. dans un peptide impose tout d'abord la rupture de la séquence par hydrolyse des liaisons peptidiques, puis la séparation et le dosage des groupes de résidus obtenus.

La rupture des liaisons peptidiques qui permet d'obtenir des a.a à l'état libre est réalisée par action d'un acide fort à chaud (HCl 6 N à 105°) pendant des périodes variant de 24 à 72 heures. Dans ce cas, la glutamine et l'asparagine sont transformées en ac. Glutamique et en ac. Aspartique avec libération d'ammoniac et le tryptophane est détruit, signalons qu'à l'inverse, l'hydrolyse alcaline par chauffage conduit à la destruction de tous les a.a excepté le tryptophane.

II.3.2. Séquence en acide aminés

La séquence des a.a est l'ordre dans lequel ils sont liés, elle est réalisée en 2 principales étapes

- ✓ Détermination des a.a N et C terminaux.
- ✓ Détermination des a.a intra-chainés.

II.3.2.1. Extrémité N terminale

L'a.a N Terminal est mis en évidence par des méthodes chimiques et enzymatiques :

a. Méthode chimique

Réaction de Sanger

2,4 dinitrofluorobenzène (DNFB) + les fonctions aminées des a.a 2,4 dinitrophényl-pep (dérivés jaunes). Lorsque ces derniers composés sont soumis à une hydrolyse avec HCl 6 N, toutes les liaisons peptidiques sont hydrolysées mais la liaison entre la fonction 2,4 – dinitrofluorobenzène et la fonction amine de l'acide aminé N terminal reste stable d'où l'identification de ce dernier a.a.

Réaction d'Edman:

Le phénylisothiocyanate (PITC) réagit avec la fonction aminée N-terminal pour donner un complexe qui, après action d'un acide dans des conditions douces libère une phénylthiohydantoïne.

Le grand avantage de la méthode d'Edman est que la chaîne polypeptidique reste intacte et peut être récupérée et soumise à un autre traitement avec le PITC.

b. Méthode enzymatique

Ce sont des exopeptidases qui coupent à partir de l'extrémité N- Terminale.

Aminopeptidase : Elle hydrolyse les liaisons peptidiques au niveau du CO de tous les a.a N terminaux ayant un NH₂ libre.

Prolinase : spécifique de la proline, libère celle-ci lorsqu'elle se trouve à l'extrémité N-terminale.

II.3.2.2. Extrémité C-Terminale :

a. Méthode chimique (hydrazinolyse)

Consiste à traiter le peptide par l'hydrazine à 100°C, les liaisons peptidiques sont rompues et les acides aminés apparaissent sous forme d'hydrazides sauf l'a.a C-Terminal dont le groupement carboxylique libre n'est pas attaqué.

b. Méthode enzymatique

Carboxypeptidase A : Extraite du pancréas, elle attaque les liaisons C terminales, sauf celles de la glycine et les a.a basiques (lysine, Arginine et Histidine).

Carboxypeptidase : spécifique de la lysine, arginine et histidine.

Prolidase : spécifique de la proline si celle-ci se trouve à l'extrémité C-terminal

II.3.2.3. Détermination des a. a intra chaînes

Elle est réalisée par différentes méthodes

a. Méthode chimique

- ✓ Le bromure de cyanogène (CNBR) est le plus utilisé, il provoque la rupture de la liaison peptidique lorsque le CO est attaché à la méthionine.
- ✓ Le mercaptoéthanol : clive le pont dissulfure.
- ✓ L'acide performique : HCOOOH, les ponts disulfures sont coupés et transformés en acides sulfoniques.

b. Méthode enzymatique

Ce sont des endopeptidase :

- ✓ **Trypsine** : enzyme pancréatique, elle coupe spécifiquement du côté CO de lysine ou arginine cette enzyme est inactive si pro. se trouve après Arg, ou Lys.

- ✓ **Chymotrypsine** : Elle hydrolyse la liaison peptidique lorsque le CO est apporté par tyrosine tryptophane et phénylalanine à condition qu'ils ne soient pas suivis d'une pro.
- ✓ **Thermolysine** : Elle coupe la liaison peptidique lorsque le NH est apporté par leucine et isoleucine à condition qu'ils ne soient pas précédés d'une pro.

III. PROTEINES

Les protéines sont des macromolécules de poids moléculaire très élevé, par hydrolyse elles produisent des acides aminés. Seulement 20 types d'acides aminés sont rencontrés lors de l'hydrolyse des protéines.

La plus importante et la plus grande classe de protéines sur le plan biologique est celle des enzymes. Les protéines possédant diverses autres fonctions importantes.

III.1. Classification

Selon leur composition :

Les protéines peuvent appartenir à deux groupes différents: Les holoprotéines et les hétéroprotéines.

- **Holoprotéines** : ne fournissent par hydrolyse acide que des acides aminés (simples).
- **Hétéroprotéines** : libèrent en plus des acides aminés d'autres composés organiques ou inorganiques. La partie non protéique est appelée groupement prosthétique (lipoprotéines et chromoprotéines).

Selon leur forme :

Elles peuvent être divisées en deux grandes catégories : Fibreuses et globulaires

a. Protéines fibreuses : rapport axial (Longueur/Largeur) est supérieur à 10.

Ce sont des molécules insolubles dans l'eau, allongées avec des chaînes polypeptidiques étendues le long d'un axe au lieu d'être enroulées en une forme globulaire. La plupart des protéines fibreuses ont un rôle structural ou de protection. Parmi les protéines fibreuses deux catégories prédominent : Les kératines et les collagènes (**Figure 52**).

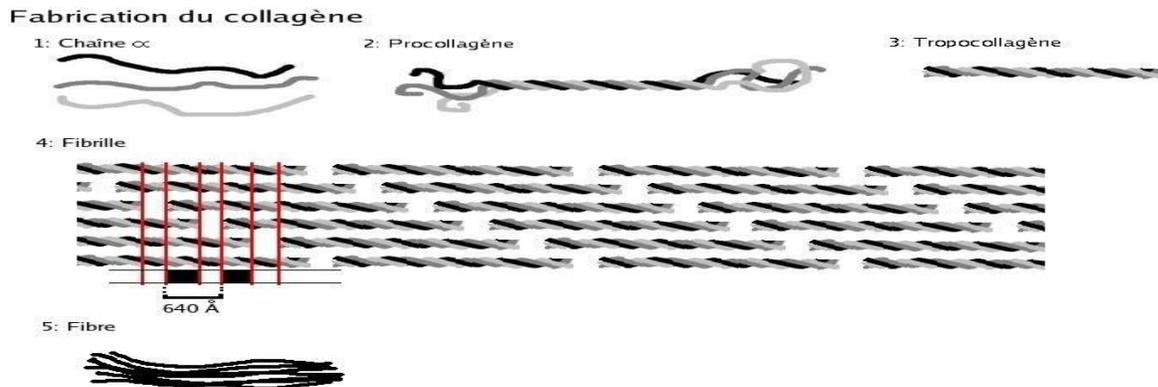


Figure 52 : Structure fibreuse

b. Protéines globulaires: Rapport axial de 3 à 4.

Dans les protéines globulaires, les chaînes polypeptidiques sont étroitement enroulées en une structure compacte, sphérique ou globulaire. Les protéines globulaires sont habituellement solubles dans les systèmes aqueux et diffusent rapidement, la plupart ont une fonction dynamique. Presque toutes les enzymes sont des protéines globulaires comme le sont les protéines de transport, les anticorps et les protéines de stockage de nutriments (**Figure 53**).

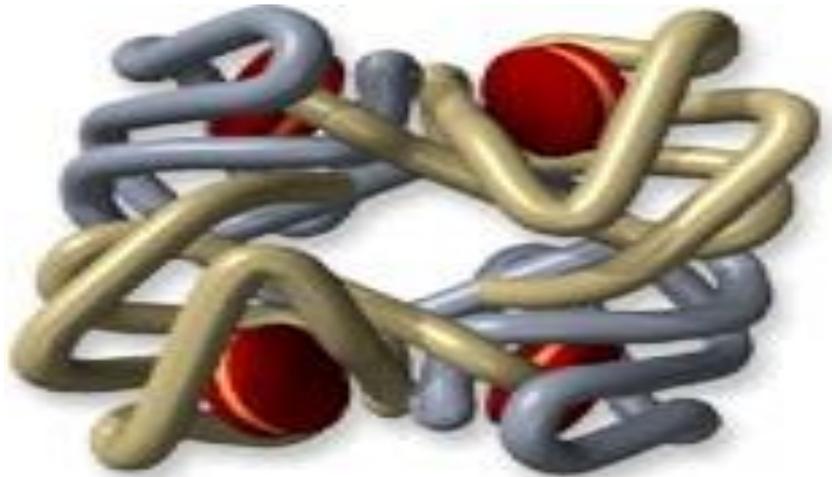


Figure 53 : Structure globulaire

III.2. Liaisons intervenant dans la structure spatiale des protéines

- **Liaison disulfure** (ou pont disulfure) : Liaison forte qui s'établit entre les fonctions thiols de deux cystéines, appartenant soit à la même chaîne peptidique, soit à deux chaînes différentes.
- **Liaison ionique** (ou saline) : Liaison non covalente (donc plus faible) qui s'établit entre un radical chargé positivement ($-NH_3^+$ ou $=NH_2^+$ par ex.) et un radical chargé négativement (-

COO⁻ par ex.), liant ainsi soit deux parties d'une même chaîne peptidique soit deux chaînes différentes

- **Liaison hydrogène :** Liaison non covalente, se forme lorsque sont à proximité l'un de l'autre ; d'une part un atome d'hydrogène lié à un azote ou à un oxygène et d'autre part un doublet électronique non partagé d'un autre azote ou d'un autre oxygène.
- **Liaison hydrophobe :** Un certain nombre d'acides aminés ont une chaîne latérale hydrophobe non polaire (Ala, Val, Leu, Ile, Phe) ces chaînes latérales ainsi repoussées ont tendance à se rapprocher, ce qui permet ainsi des interactions entre différentes parties d'une chaîne peptidique (ces interactions sont de type forces de van-der-waals) (**Figure 54**).

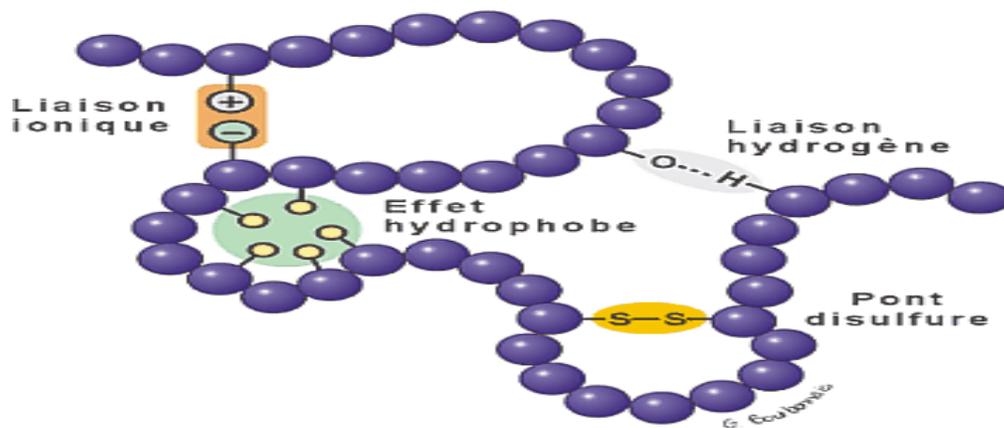


Figure 54 : Différentes liaisons chimiques des protéines

III.3. Conformation des chaînes polypeptidiques

III.3.1. Structure primaire

Elle correspond à l'ordre dans lequel les a. aminés sont unis les uns aux autres, ainsi que l'emplacement de toutes les liaisons disulfures, elle est codée dans les gènes et peut présenter des modifications d'une espèce à l'autre et dans une même espèce.

III.3.2. Structure secondaire

Elle est due à la formation de liaisons hydrogène entre les constituants de la liaison peptidique elle-même. On distingue deux types principaux de structure :

a. Structure de type α (Etat hélicoïdal ou hélice)

Tous les CO et tous les NH sont impliqués dans ces liaisons hydrogène. Deux hélices α ou plus peuvent s'enrouler autour de l'autre pour former un câble ; de tels enroulements super-hélicoïdaux sont rencontrés dans différentes protéines.

L'hélice peut être droite ou gauche, la droite est plus stable que la gauche. La proline est généralement la cause de coude.

b. Structure de type β (Structure en feuillets plissés) :

La chaîne polypeptidique est presque totalement étirée au lieu d'être étroitement enroulée comme dans l'hélice. Le feuillet plissé est stabilisé par des liaisons hydrogène entre les groupes NH et CO de brins polypeptidiques différents.

Les brins adjacents peuvent être de même sens (feuillets β parallèles) ou de sens opposé (feuillet antiparallèles), ex.: la fibroïne de la soie est constituée de faisceaux de feuillets antiparallèles (**Figure 55**).

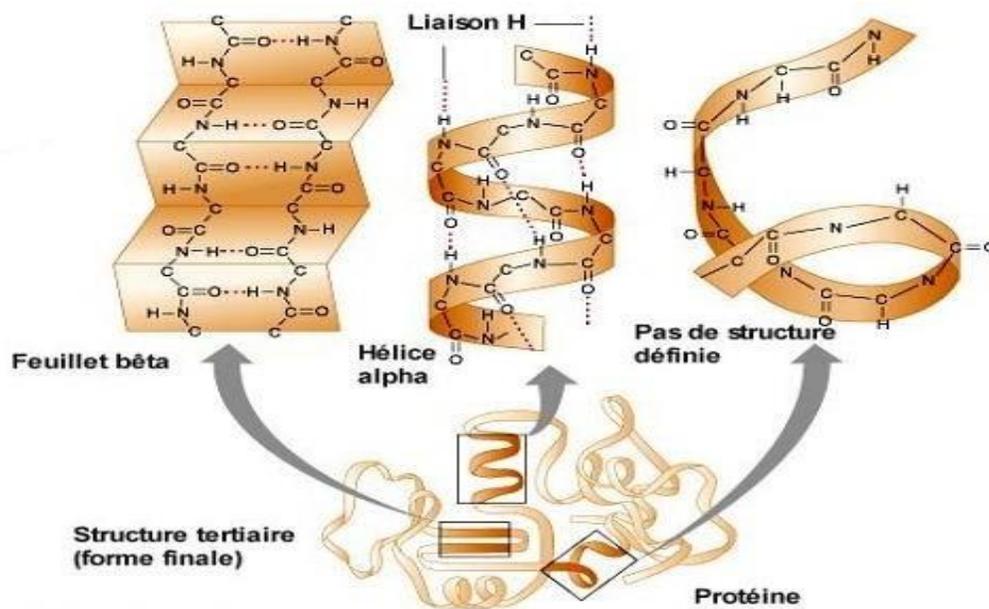


Figure 55 : Structures secondaires des protéines

III.3.3. Structure tertiaire

Elle désigne la façon dont les chaînes polypeptidiques sont enroulées et courbées dans les trois dimensions pour former les structures compactes et extrêmement enroulées des protéines : c'est la conformation tridimensionnelle complète du polypeptide. Elle est stabilisée par des

interactions de type non covalente (électrostatique, interactions hydrophobe) et des ponts disulfures.

Les protéines globulaires, qui constituent la plupart des protéines biologiquement actives possèdent cette structure tertiaire. Elles peuvent être constituées de plusieurs chaînes, mais peuvent aussi ne comporter qu'une seule chaîne polypeptidique ayant par endroits des zones en hélice α . Les chaînes latérales polaires sont souvent groupées en surface (**Figure 56**).

III.3.4. Structure quaternaire

C'est l'association de plusieurs monomères, les liaisons qui unissent ces sous unités sont des liaisons non covalentes. **Exemple :** L'hémoglobine contient 4 sous unités (structure tétramérique).

La plupart des enzymes cellulaires sont des oligomères constitués par l'association de petit nombre de sous unités identiques (**Figure 56**).

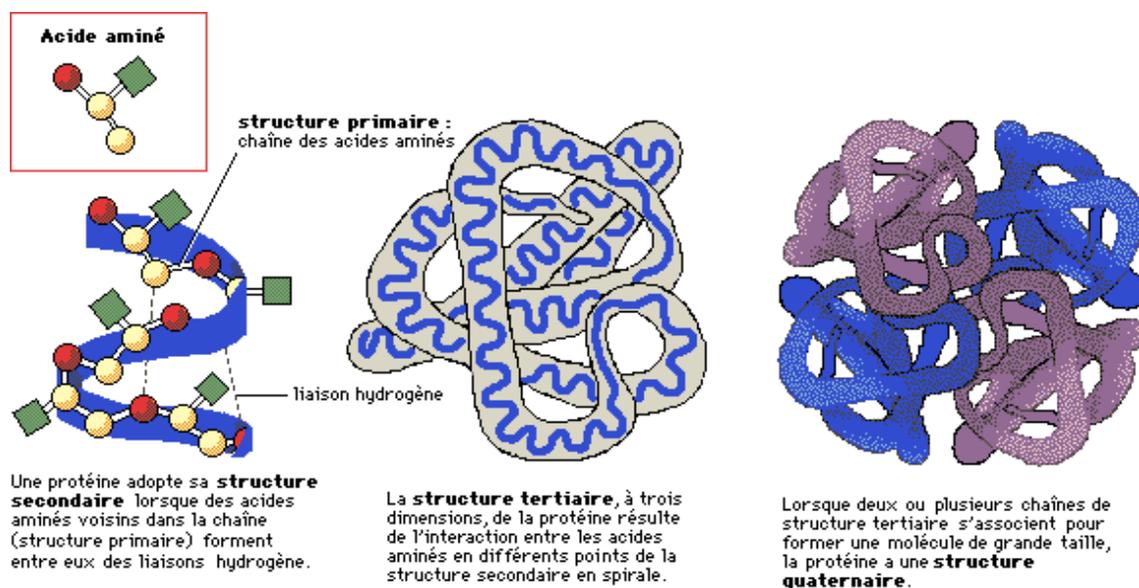


Figure 3 : Structure tertiaire et quaternaire d'une protéine

III.4. Principales propriétés des protéines

III.4.1. Solubilité des protéines

Un certain nombre de facteurs peuvent influencer la solubilité des protéines :

- **Influence du pH :** La solubilité d'une protéine est minimale au voisinage du pH isoélectrique.

- **Influence de la force ionique** : A faible force ionique, on observe un effet dissolvant (Salting-in) tandis qu'à force ionique élevée au contraire on assiste au relargage, c-à-d. à la précipitation des molécules protéiques (Salting-out). Les ions du milieu en quantité énorme par rapport aux forces ioniques de la protéine, entrent en compétition avec celle-ci et entraînent sa déshydratation.
- **Influence des solvants organiques** : Les protéines sont insolubles dans les solvants organiques : L'éthanol, le méthanol et l'acétone peuvent être utilisés pour précipiter les protéines ; on peut éviter la dénaturation en opérant à très basse température (4°C).

III.4.2. Dénaturation des protéines

La conformation tridimensionnelle (Structure primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire) est le propre d'une protéine native. Cette conformation peut être bouleversé, désorganisée sans que soit rompue la moindre liaison peptidique par rupture uniquement des liaisons qui permettraient à l'édifice de maintenir sa conformation dans l'espace, c'est ce qu'on appelle la dénaturation. Elle peut être provoquée par toute une variété d'agents physiques ou chimiques :

- Chaleur : la coagulation de l'ovalbumine du blanc d'œuf est un exemple bien connu de la dénaturation.
- Variations de PH : certains acides (nitrique, trichloacétique, perchlorique, etc...)
- Détergents.
- Solvants organiques.
- Solutions d'urée ou de guanidine.
- Dilution ou la simple agitation peuvent aussi provoquer la dénaturation des protéines.

La dénaturation peut être réversible ou irréversible.

III.4.3. Caractère amphotère des protéines

Constituées par des ampholytes (les aminoacides), les protéines possèdent un caractère amphotère. En effet si les groupes aminés et carboxyliques sont impliqués dans la liaison peptidique. Il existe encore des groupes polaires : les groupes terminaux et les chaînes latérales des acides glutamiques et aspartiques de la lysine, de l'histidine, de l'arginine, de la cystéine et de la tyrosine.

REFERENCE

Claude AUDIGIE et François ZONZAIN. Biochimie structurale. Edition Doin (Paris) 2007, 263 p.

Françoise QUENTIN, Paul-françois GALLET, Michel GUILLOTON et Bernadette QUINTARD. Biochimie en 84 fiches. Edition Dunod (Paris) 2015, 215p.

Elisabeth HEBERT. Biochimie. Edition Atlani 1994, 320p.

Jacques-Henry WEIL. Biochimie générale. Edition Dunod (Paris) 2005, 726p.
Gérard BOISSONNET, Bernadette BOISSONNET, Marie-Jeanne HAMMOUD, Claude ROUCH. Biochimie structurale. Edition SMER (Rabat) 1987, 326p.

Olivier MASSON. Biochimie, bases biochimiques de la diététique. Edition Lavoisier (Paris). 2007. 330p.

Raoui Mounir MAAROUFI. Cours de biochimie structurale (glucides). Université de Monastir. Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir 2015, 36p.

Pierre LOUISOT. Biochimie générale et médicale. Edition SIMEP 1989, 488 p.

Garret et Grisham. Biochimie. 2eme édition Américaine. De Boek. 2000, pp 14-18.

univ.ency-education.com/uploads/1/3/1/0/.../bioch 1

<https://www.fichier-pdf.fr/2011/11/19/1a-biochimie/>

univ.ency-education.com/1an_lessons-biochimie.html

<https://elearning.univ-bejaia.dz/course/view.php?id=3556>

<https://www.scribd.com/doc/6741297/Glucides>