

Niveau : 2 Année TC / SNV

Biochimie

Les Glucides

**Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires
2016 - 2017**

Aliments



Nutriments

protides ou protéines

lipides ou graisses

glucides ou sucres

vitamines

sels minéraux

eau

Les macronutriments



1.

Glucides

1.1

Importance des Glucides en Biologie

Rôle énergétique

- ❖ 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides
- ❖ Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène)

Rôle structural

- ❖ Éléments de soutien (cellulose), de protection et de renaissance dans la cellule
- ❖ Éléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon)
- ❖ Constituants de molécules fondamentales: acides nucléiques, coenzymes, vitamines,...

Importance des Glucides en Biologie

(Suite)

- ❖ Ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la terre est glucidique

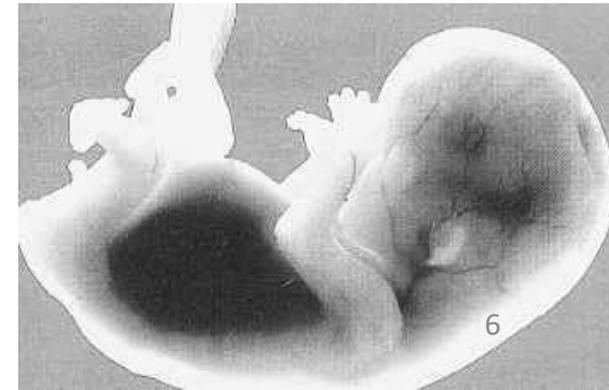
Rôle économique

- ❖ **Cellulose** :
milliards de tonnes / an
- ❖ **Amidon , saccharose** :
millions de tonnes / an



La place du glucose

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



Classification simplifiée des glucides ou hydrates de carbone

Oses ou monosaccharides

Osides (qui donnent des oses par hydrolyse)

Aldoses

Avec une fonction aldéhyde dans la forme linéaire. Ex. **glucose**

Cétoses

Avec une fonction cétone dans la forme linéaire. Ex. **fructose**

Hétérosides ou glycosides (qui donnent des oses par hydrolyse)

Composés d'oses et d'autres molécules. Ex. **amygdaline** dans les amandes, **coniférine**, **acides nucléiques**

Holosides (uniquement composés d'oses)

Oligoholosides ou oligosaccharides
Composés de moins de **10 oses**. On y trouve entre autres les diholosides ou disaccharides. Ex. **saccharose**, **maltose**, **lactose**, **cellobiose**.

Polyholosides ou polysaccharides
Composés de **10 à 3000 oses**. Ex. **cellulose**, **amidon**, **glycogène**.

Glucides

Oses



(Monosaccharides)
Unités simples non
hydrolysables

+

Dérivés d'oses

Osides

Glucides hydrolysables

2.1 Définition des glucides

Molécules organiques dont les carbones sont porteurs

- ❖ Fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
- ❖ fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
- ❖ Parfois d'une fonction acide ou aminée

Il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées

Car un **carbone** est porteur soit d'un **aldéhyde** soit d'une **cétone**, tous les **autres** étant porteurs de **fonctions alcools**

2.2

Classification des Glucides

2.2.1

Les critères de classification des oses

Ces critères font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose et à la nature du carboxyle

- ❖ Le nombre d'atomes de carbone : 3C (triose) ; 5C (pentose) ; 6C (hexose)

<u>Nombre de carbones</u>	<u>Nom</u>	<u>Exemple</u>
3	Trioses	Glyceraldehyde
4	Tetroses	Erythrose
5	Pentoses	Ribose
6	Hexoses	Glucose, Fructose
7	Heptoses	Sedoheptulose
9	Nonoses	Acide Neuraminique

Nomenclature

Groupe fonctionnel

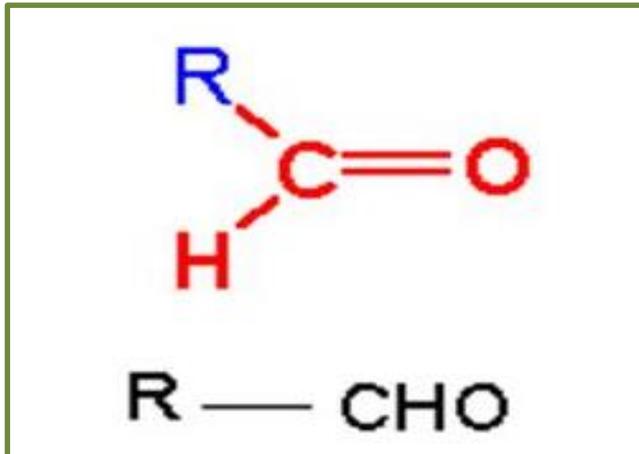
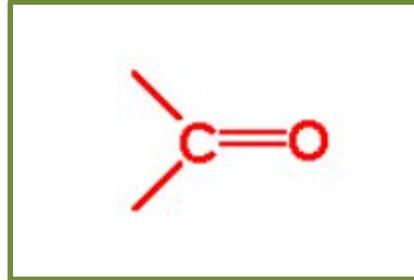
Nombre de carbones

	Cétone	Aldéhyde
4	Tetrose	Tetrulose
5	Pentose	Pentulose
6	Hexose	Hexulose
7	Heptose	Heptulose
8	Octose	Octulose

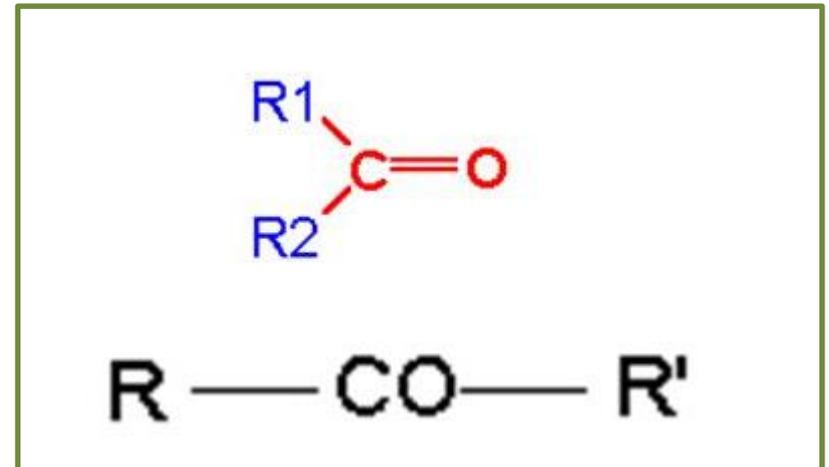
Classification des glucides

Rappel : la fonction carbonyle est présente dans les deux composés

Fonction
carbonyle



Formule générale
d'un **aldéhyde**



Formule générale
d'une **cétone**

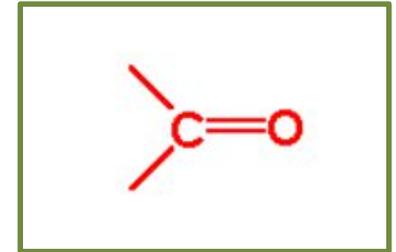
2.

Classification des Glucides

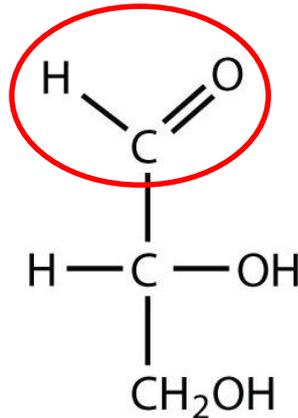
2.2.1

Les critères de classification des oses

- ❖ La nature du **carbonyle** :
Aldéhyde → **Aldose** ; Cétone → **Cétose**

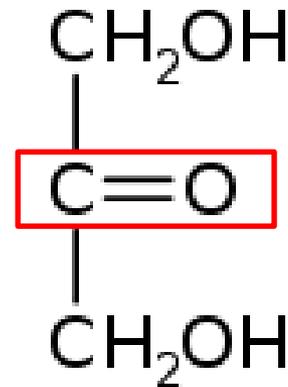


Fonction Aldéhyde



Aldose

Glycéraldéhyde



Fonction cétone

Cétose

Dihydroxyacetone

2.

Classification des Glucides

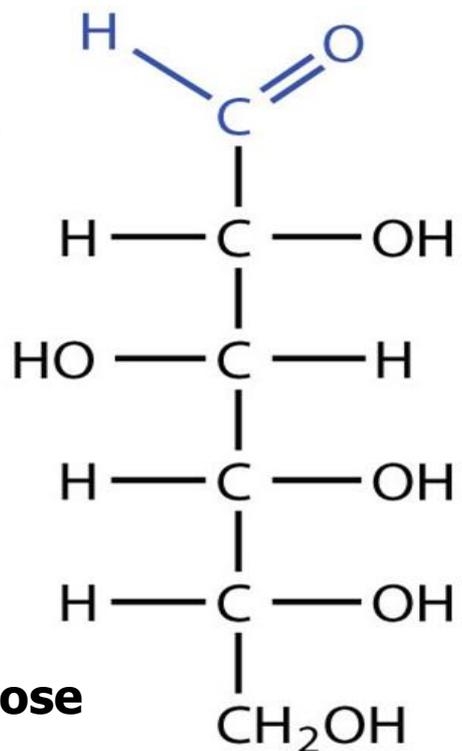
2.2.1 Les critères de classification des oses

❖ La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose

➤ **Aldopentose, Aldohehexose**

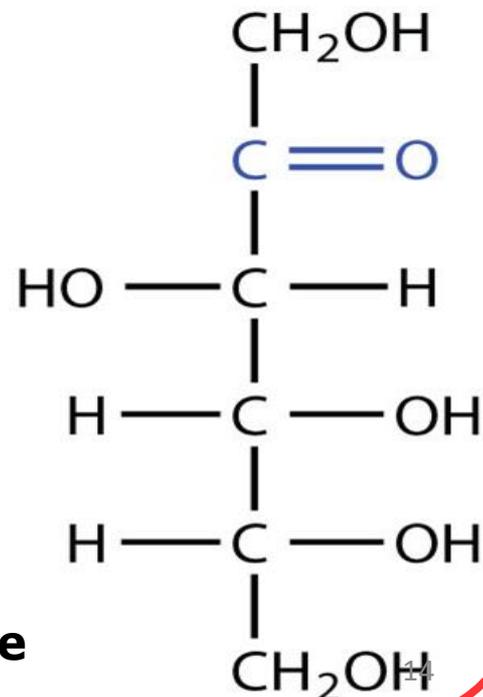
➤ **Cétopentose, Cétohehexose**

Glucose



Aldohehexose

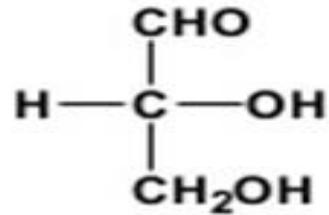
Fructose



Cétohehexose

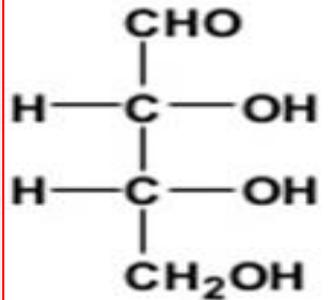
Exemples: Monosaccharides avec 3, 4 et 5 carbones (Aldoses)

Aldotriose

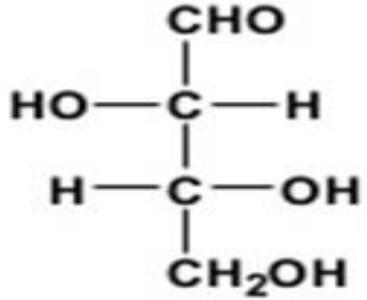


D-Glyceraldehyde

Aldotetroses

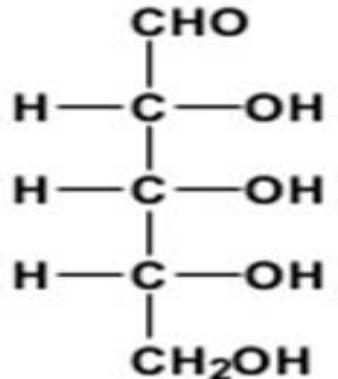


D-Erythrose

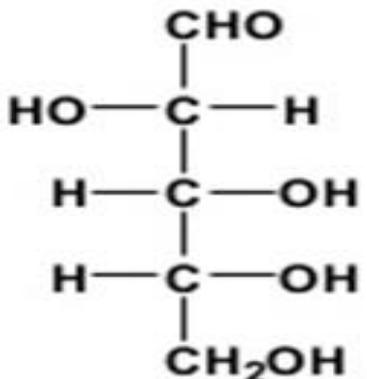


D-Threose

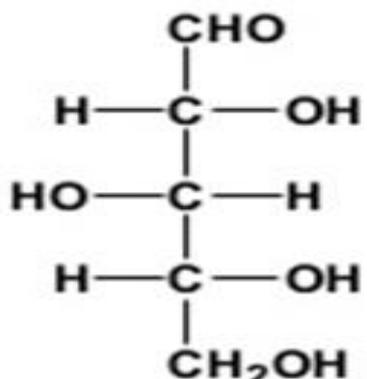
Aldopentoses



D-Ribose
(Rib)



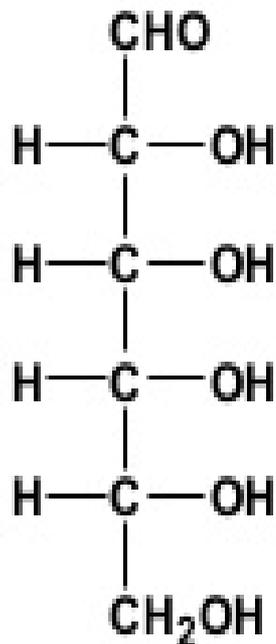
D-Arabinose
(Ara)



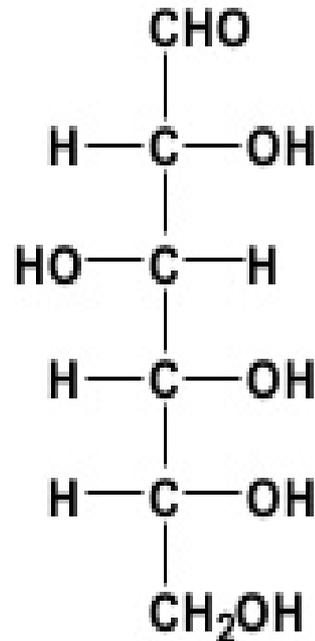
D-Xylose
(Xyl)

Exemples: Monosaccharides avec 6 carbones (Aldoses)

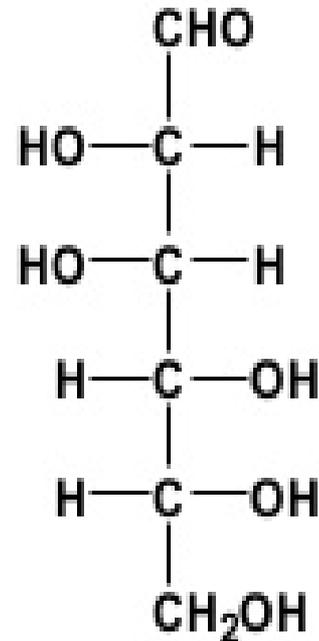
Aldohexoses



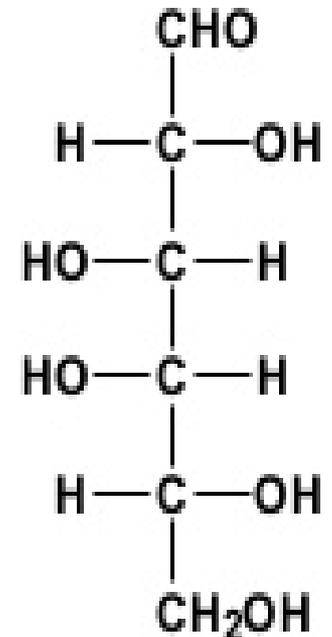
D-Allose



D-Glucose
(Glc)

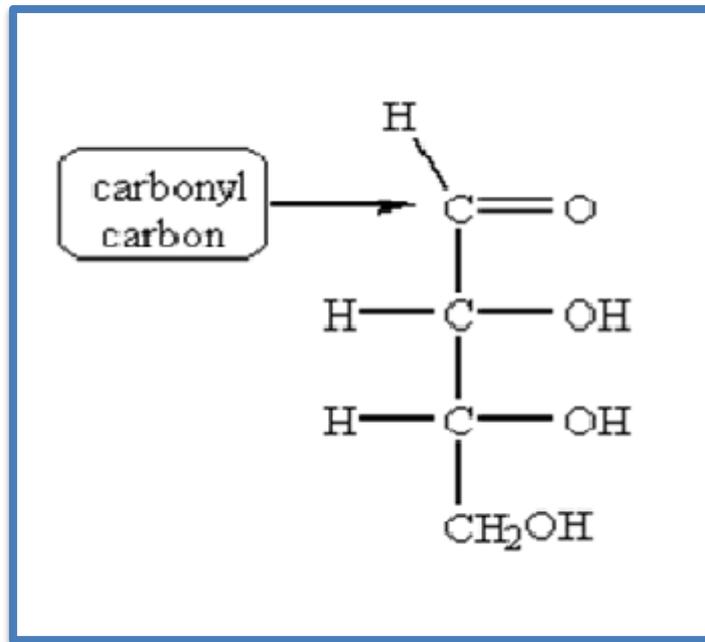


D-Mannose
(Man)

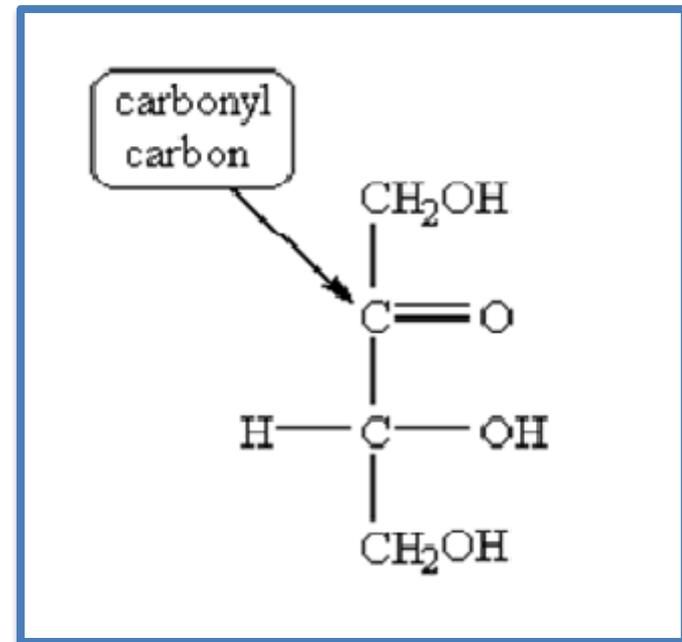


D-Galactose
(Gal)

Classification des glucides



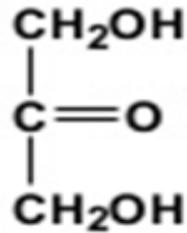
Aldose



Cétose

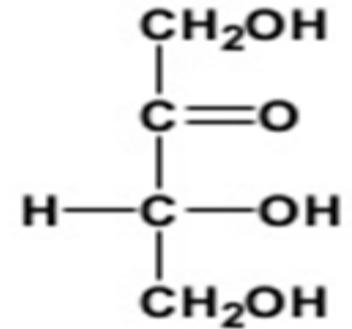
Exemples: Monosaccharides (Cétoses)

Cétotriose



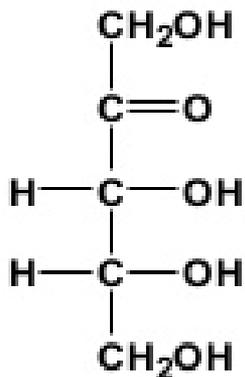
Dihydroxyacetone

Cétotetrose

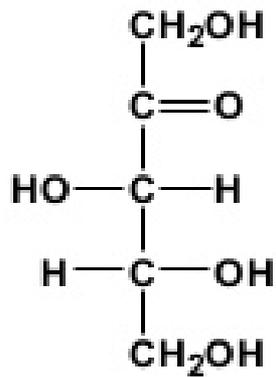


D-Erythrulose

Cétopentoses

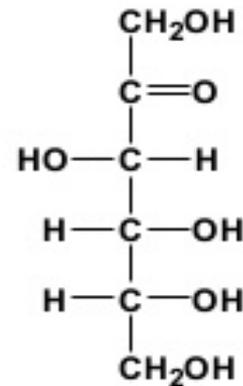


D-Ribulose

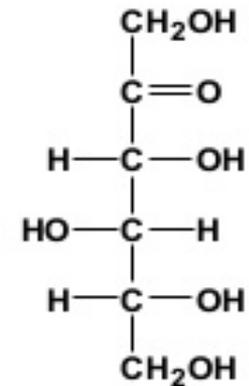


D-Xylulose

Cétohexoses



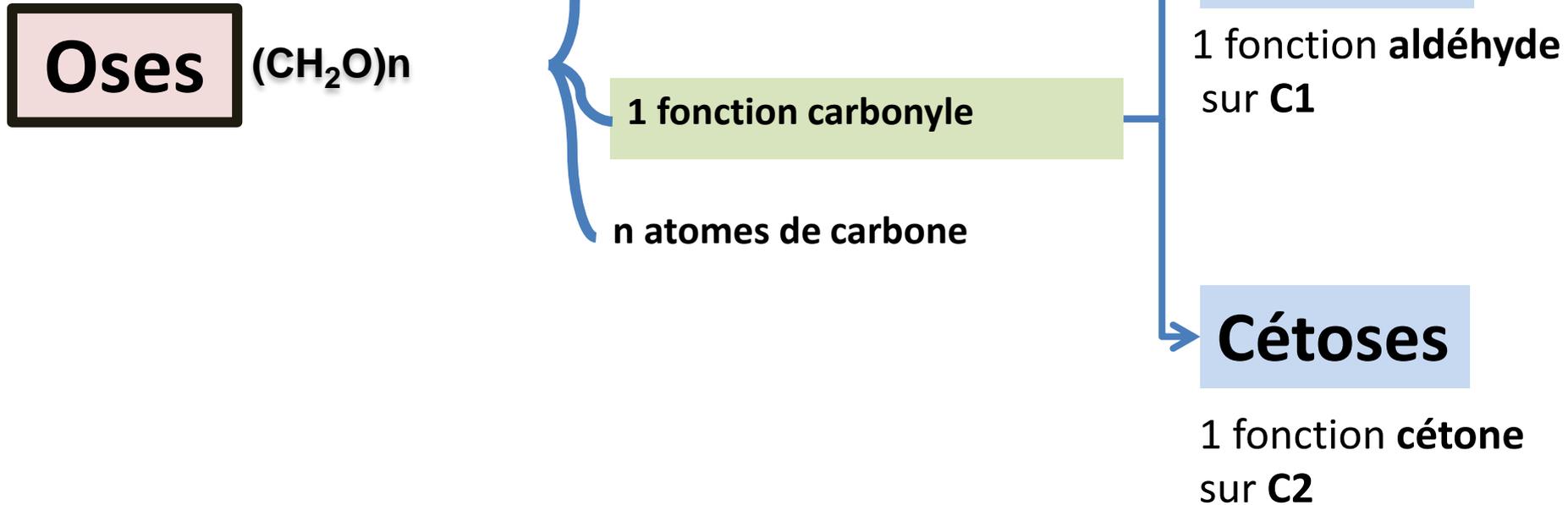
D-Fructose



D-Sorbose

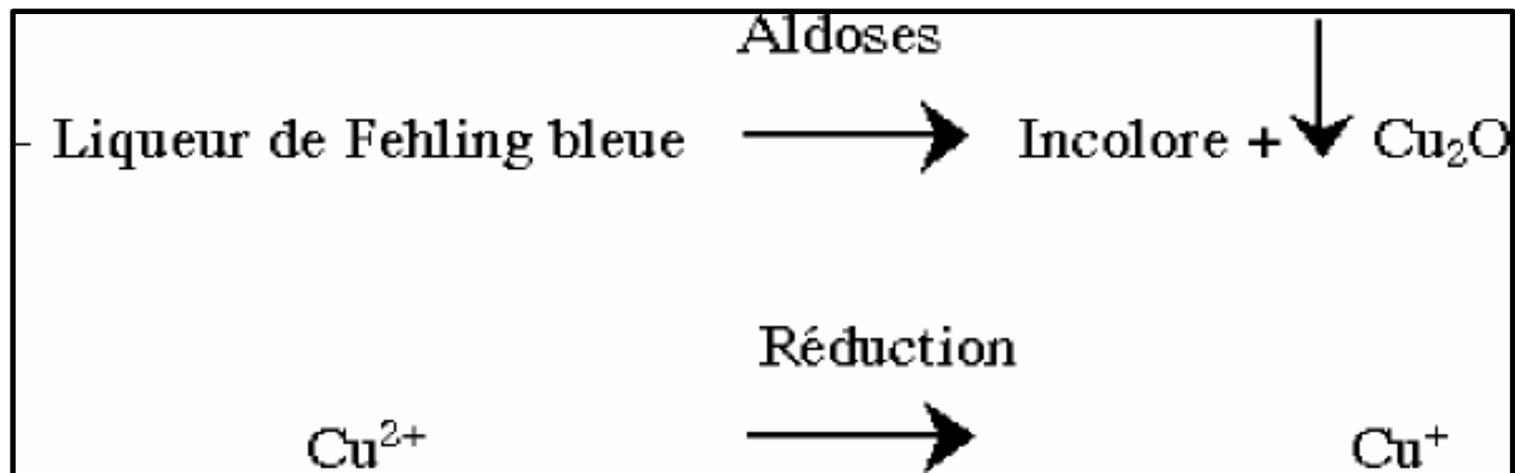
Classification des glucides

I. Les oses



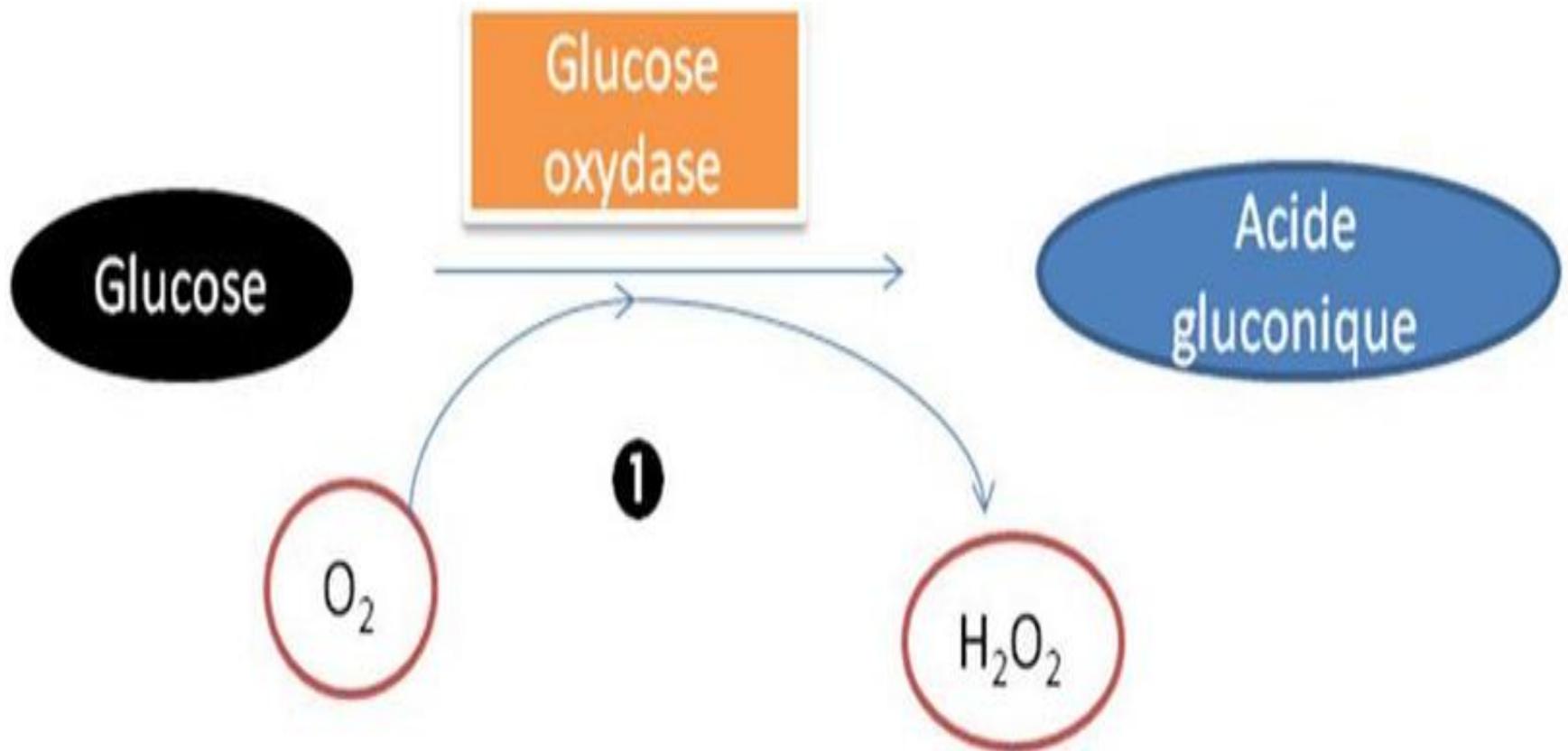
Principales propriétés des oses

1. Certains oses (fructose) ou osides (saccharose) ont un goût sucré
2. Les oses sont très hydrosolubles en raison de leurs nombreuses fonctions alcooliques
3. Les aldoses sont réducteurs par leur fonction hémiacétalique (pseudoaldéhydrique). Les cétooses sont très peu réducteurs



Principales propriétés des oses (Suite)

4. La **Glucose oxydase** oxyde spécifiquement le Glucose en acide gluconique

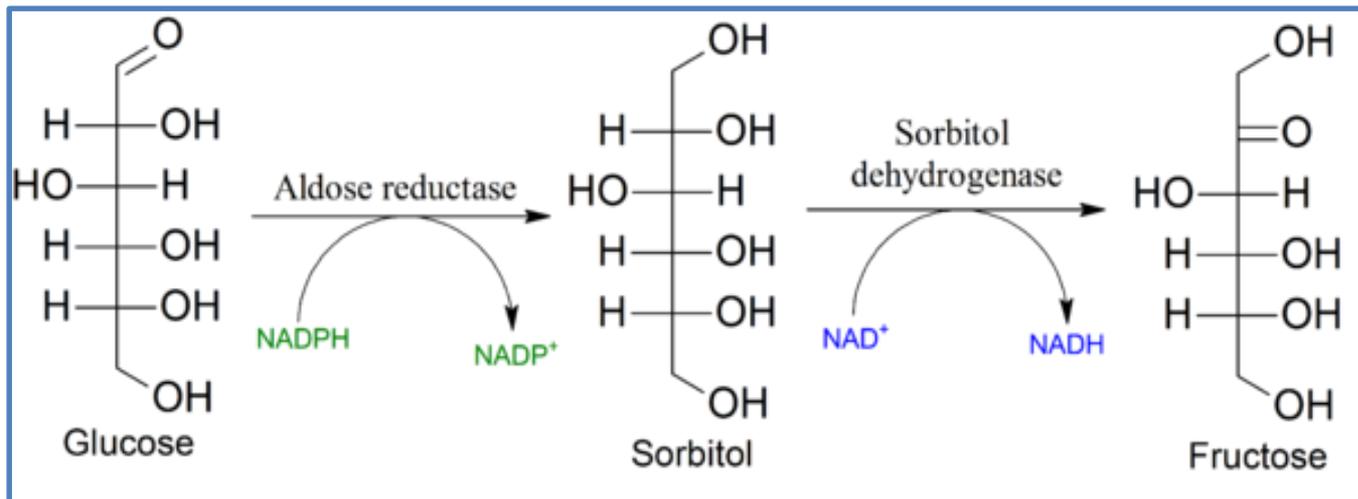


Principales propriétés des oses (Suite)

5. Les oses se réduisent en polyols par voie chimique ou enzymatique

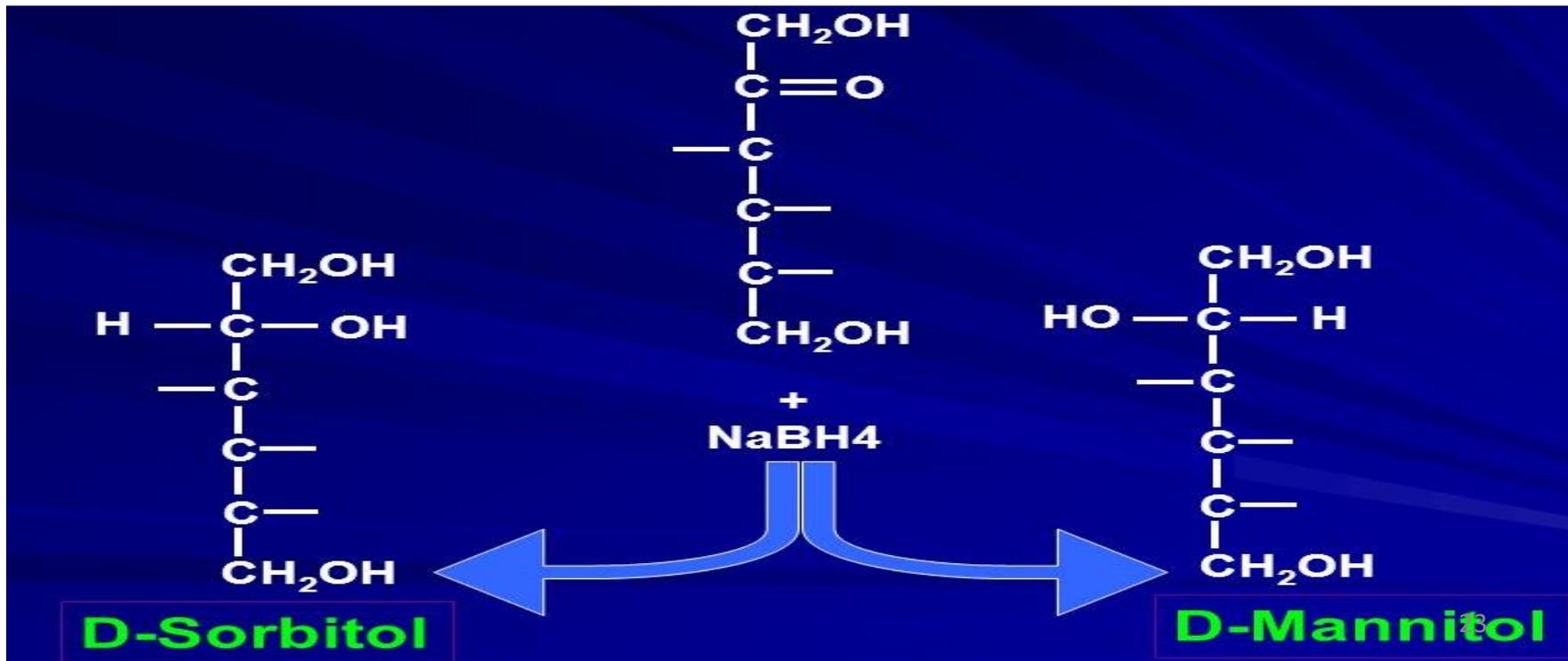
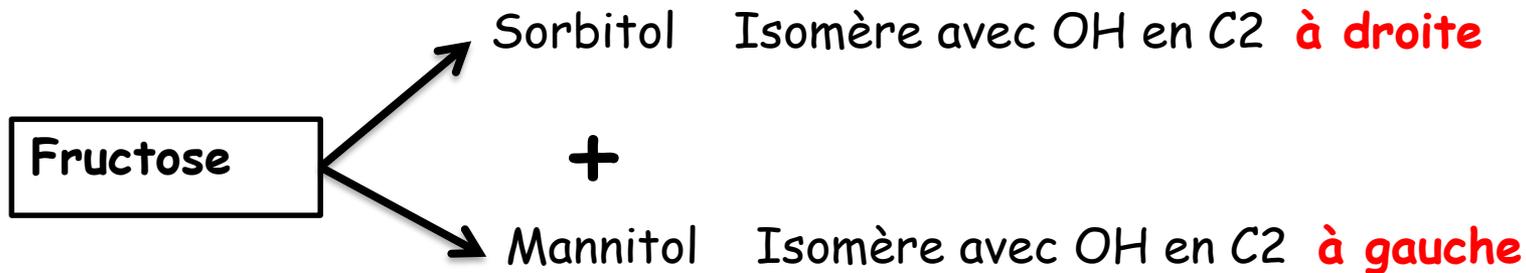
❖ La fonction aldéhydique ou cétonique est réduite en alcool

- Glucose ----- Glucitol (ou Sorbitol)
- Galactose ----- Galactitol (ou Dulcitol)
- Mannose ----- Mannitol
- Ribose ----- Ribitol



Principales propriétés des oses (Suite)

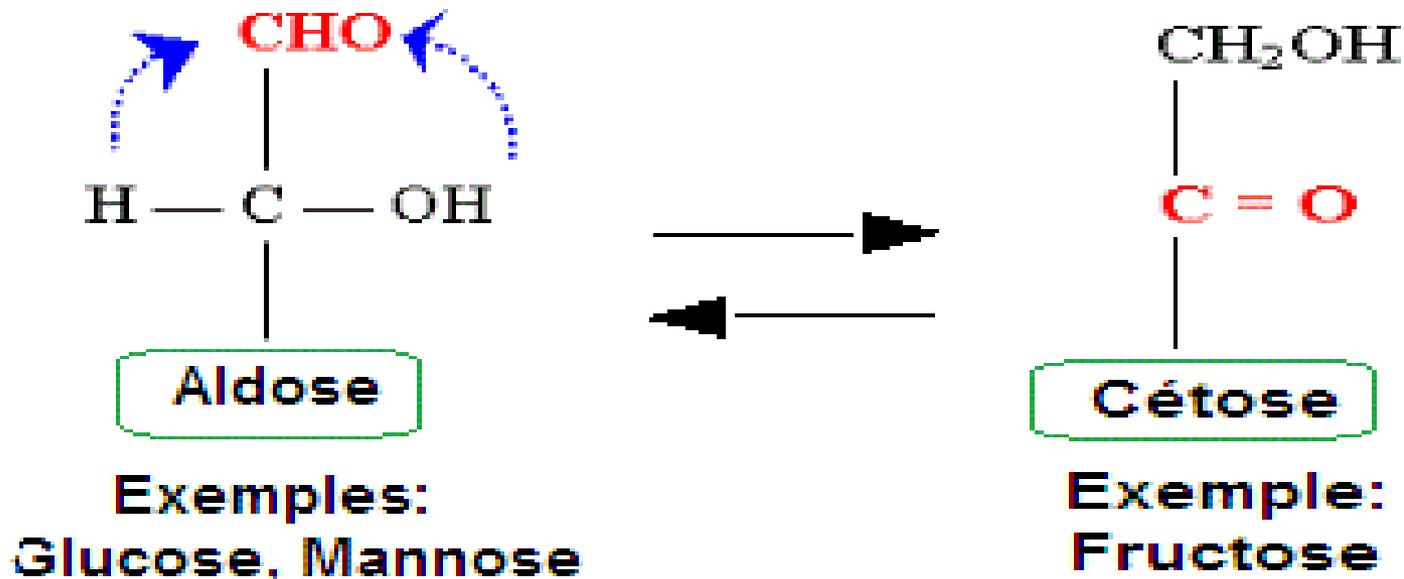
- ❖ Le Fructose donne 2 polyols car la réduction du C=O entraîne la formation d'un *C asymétrique:



Principales propriétés des oses (Suite)

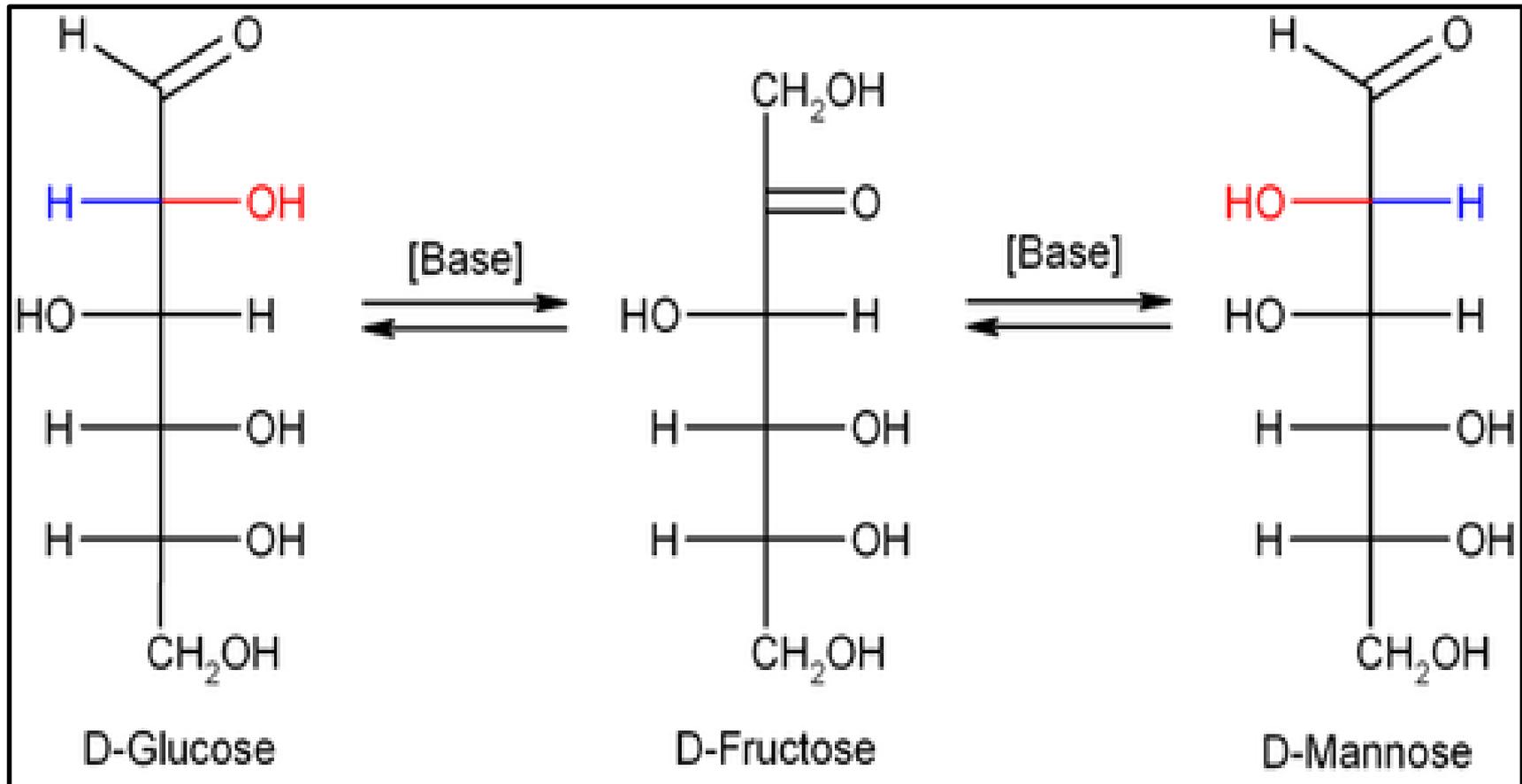
6. Les oses subissent une **interconversion** et une **épipimérisation** en milieu alcalin.

- Interconversion



Principales propriétés des oses

- Interconversion



Principales propriétés des oses (Suite)

- Epimérisation

Epimères en C2: Glc



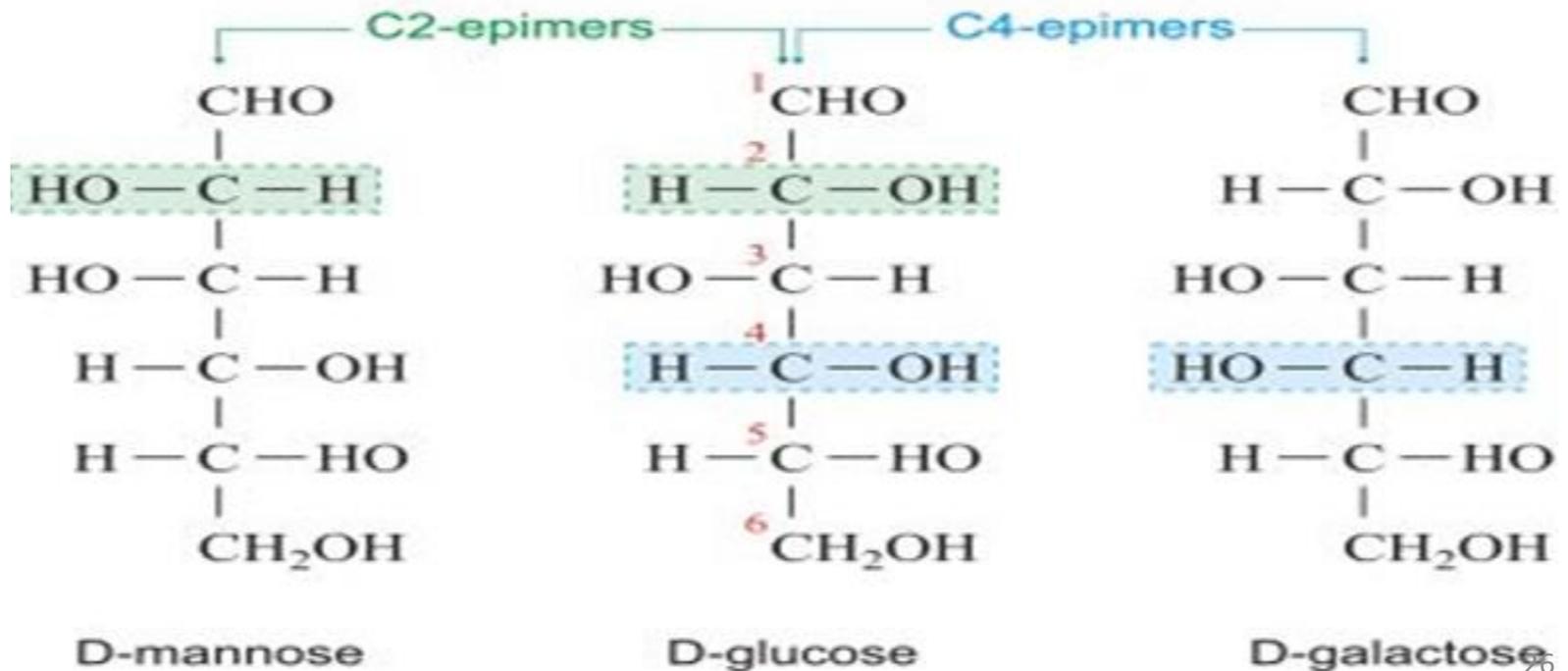
Mannose

Une épimérisation en C4 peut se faire par voie enzymatique grâce à une épimérase

Glc

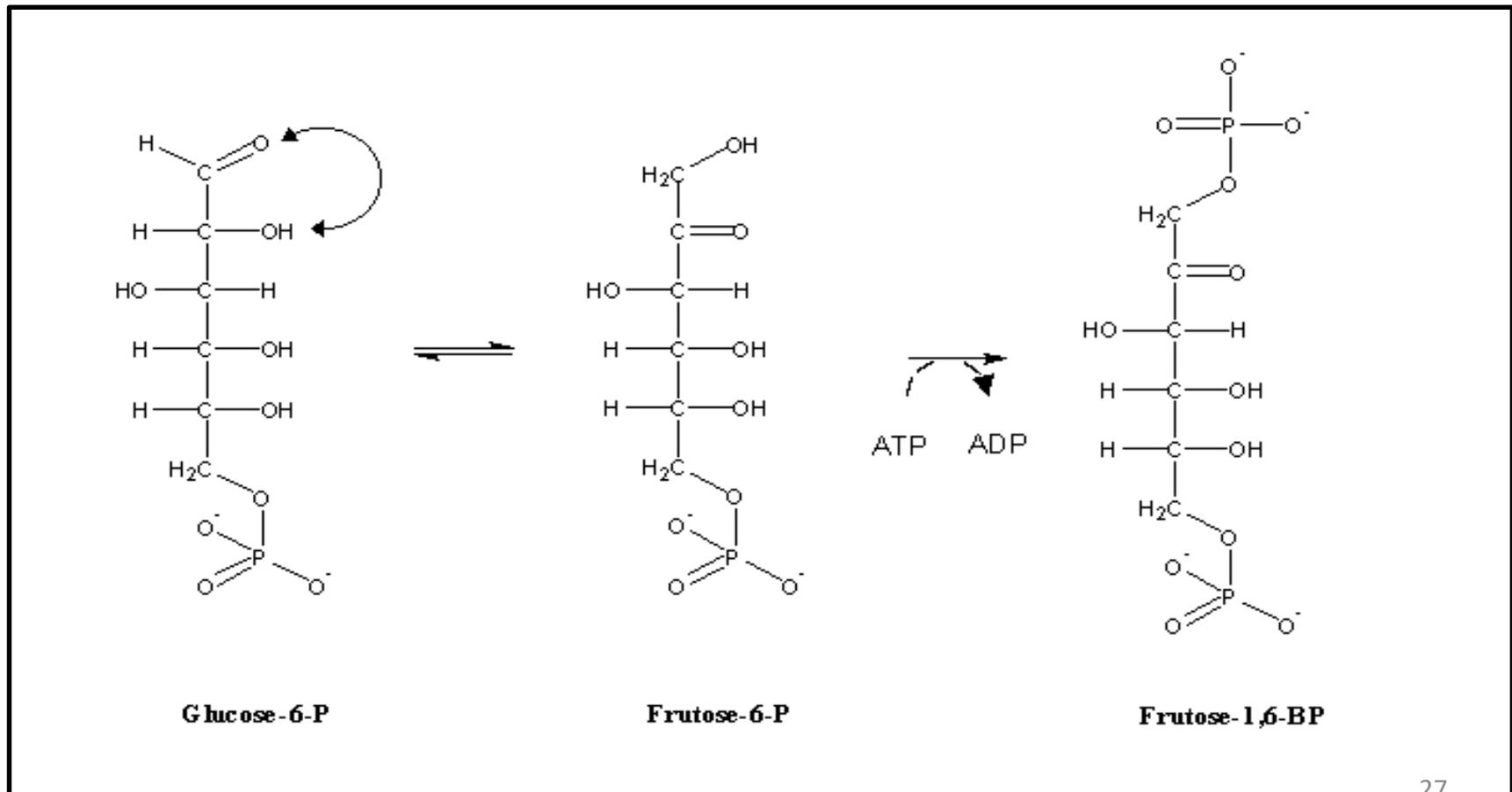


Galactose



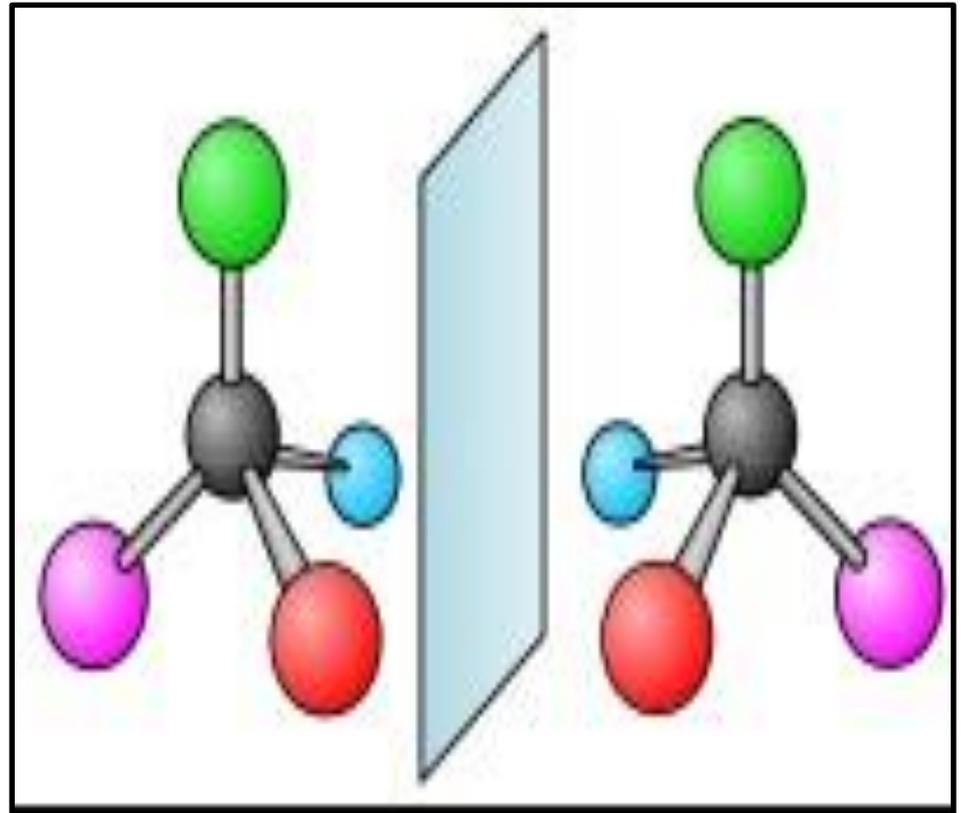
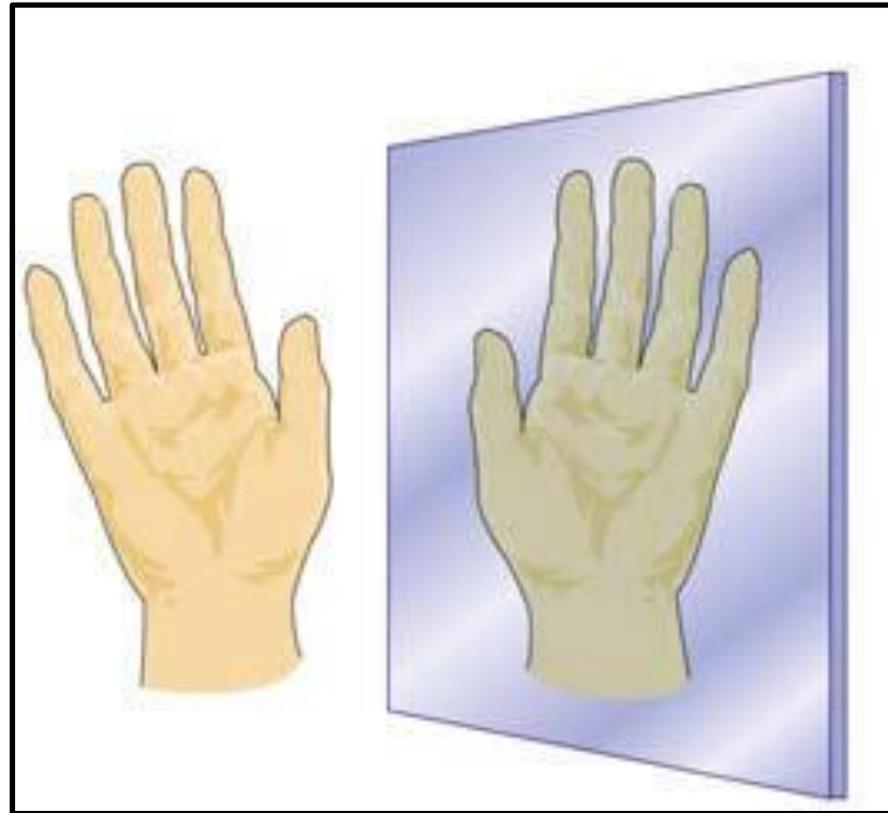
Principales propriétés des oses (Suite)

7. Les oses sont estérifiables : exemples du Glucose - 6 - Phosphate, du Fructose 1, 6 - bis Phosphate, molécules importantes du métabolisme énergétique



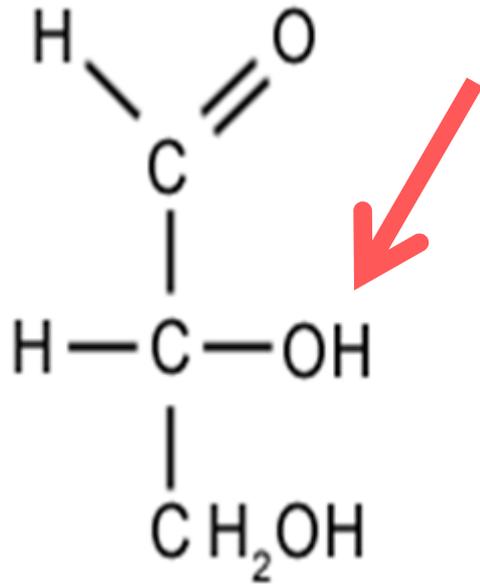
Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

a. Chiralité:

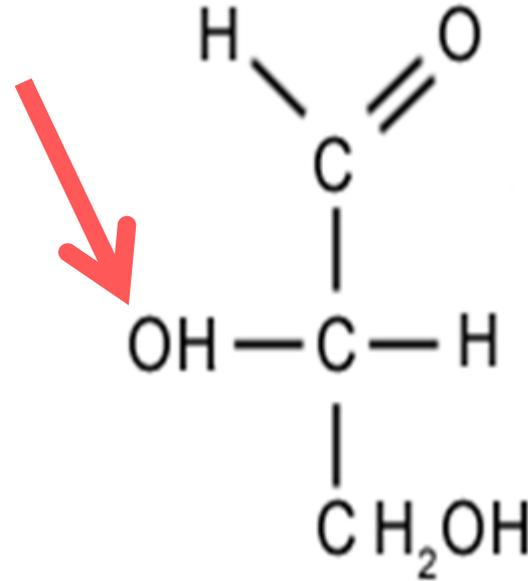
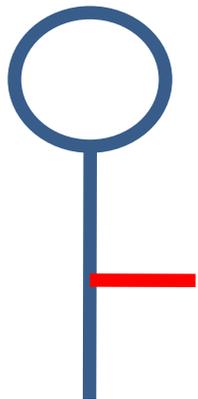


Un objet ou système est appelé **chiral** s'il **n'est pas superposable** avec son image miroir

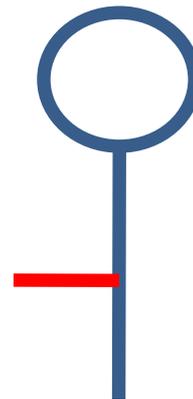
Emil Fischer
1852-1919



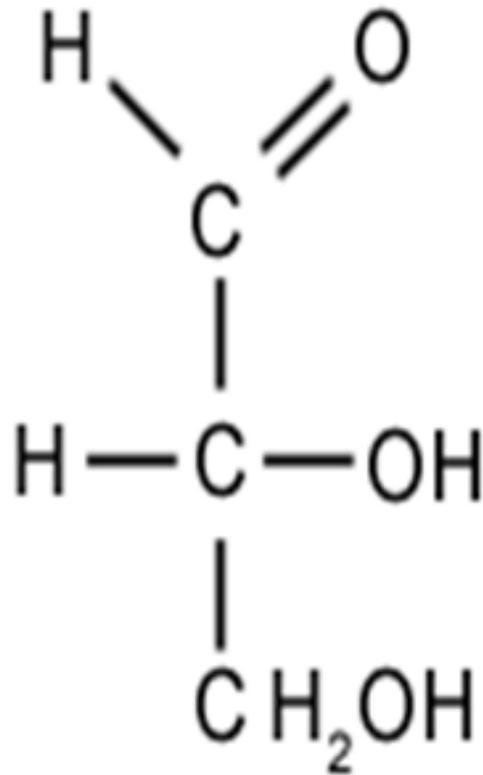
D- Glycéraldéhyde



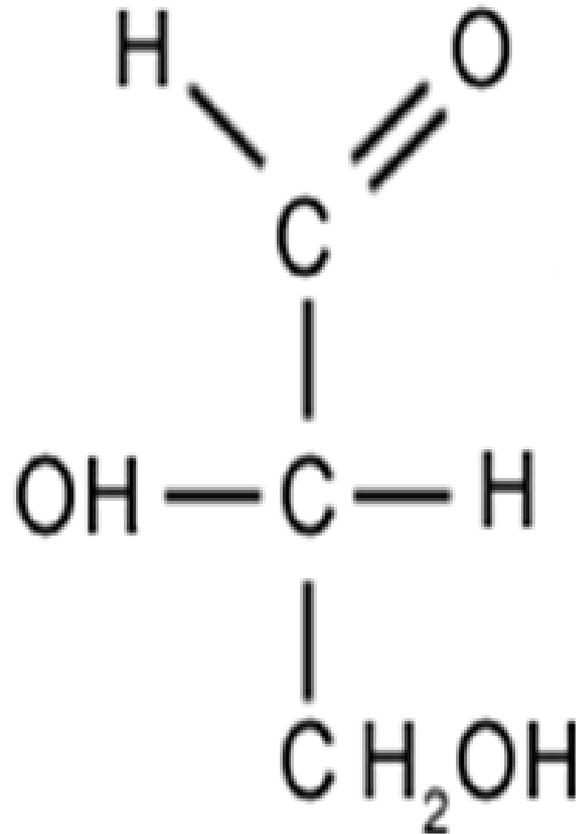
L- Glycéraldéhyde



Emil Fischer
1852-1919



D- Glycéraldéhyde

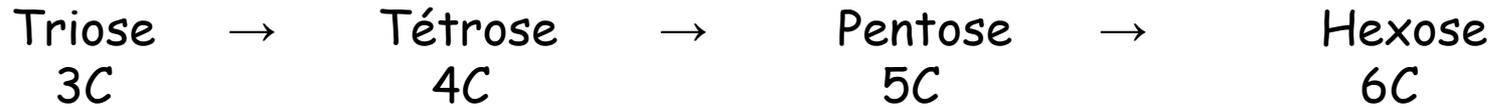


L- Glycéraldéhyde

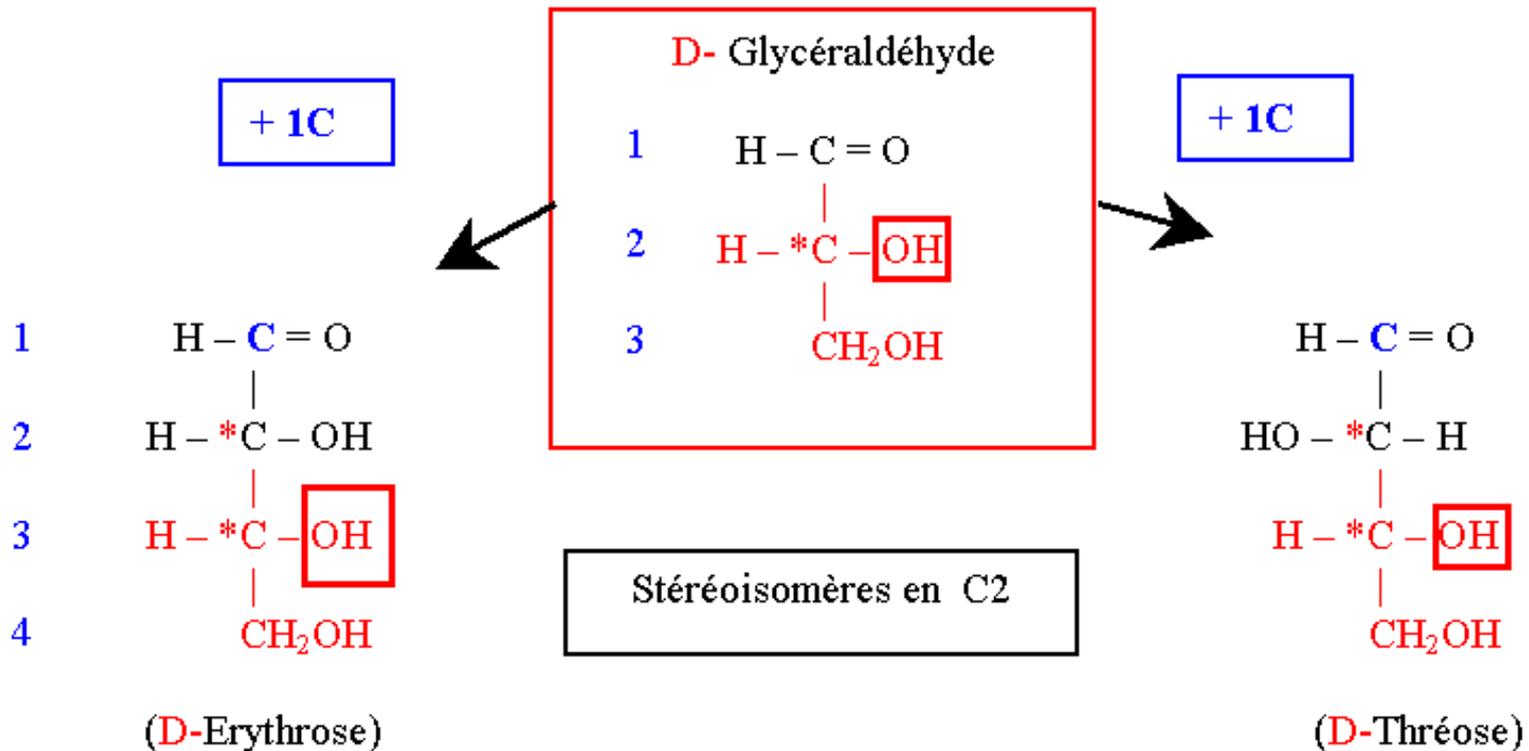


Filiation chimique des oses selon Fischer

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



2. Un Triose → Deux Tétroses



Série D et L des oses

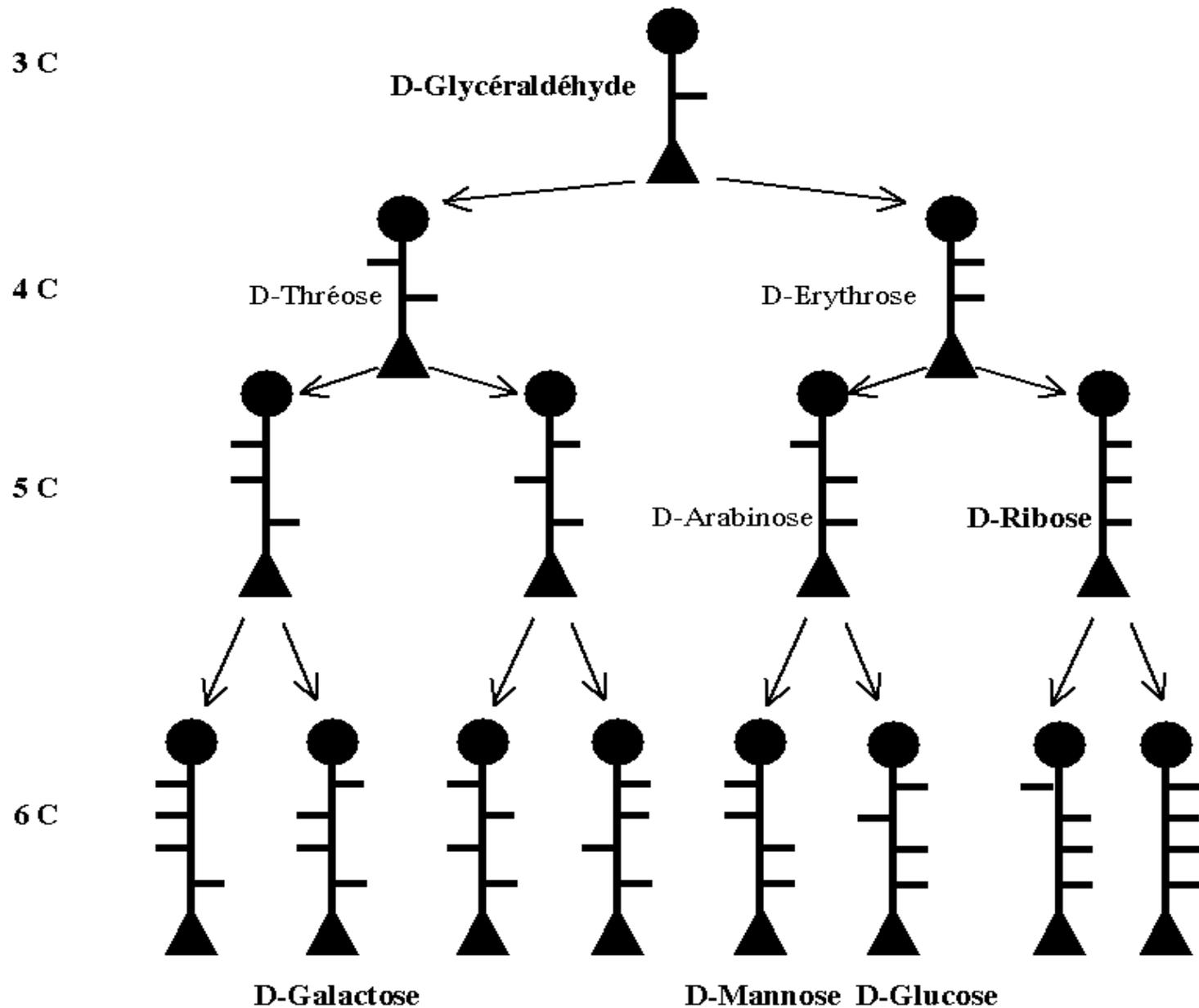
1. Oses de la série D

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

2. Oses de la série L

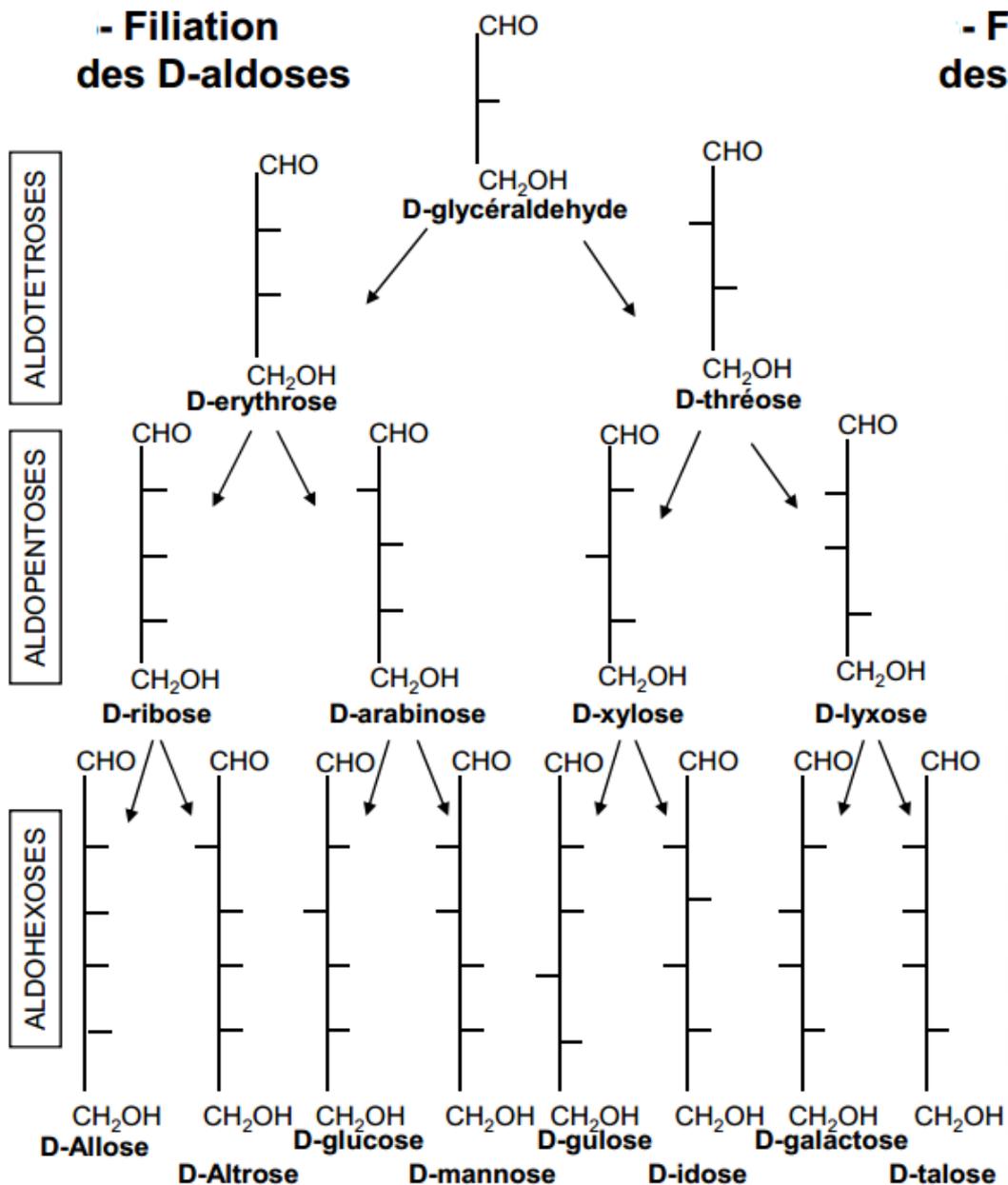
- Ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde

Filiation chimique des oses selon Fischer

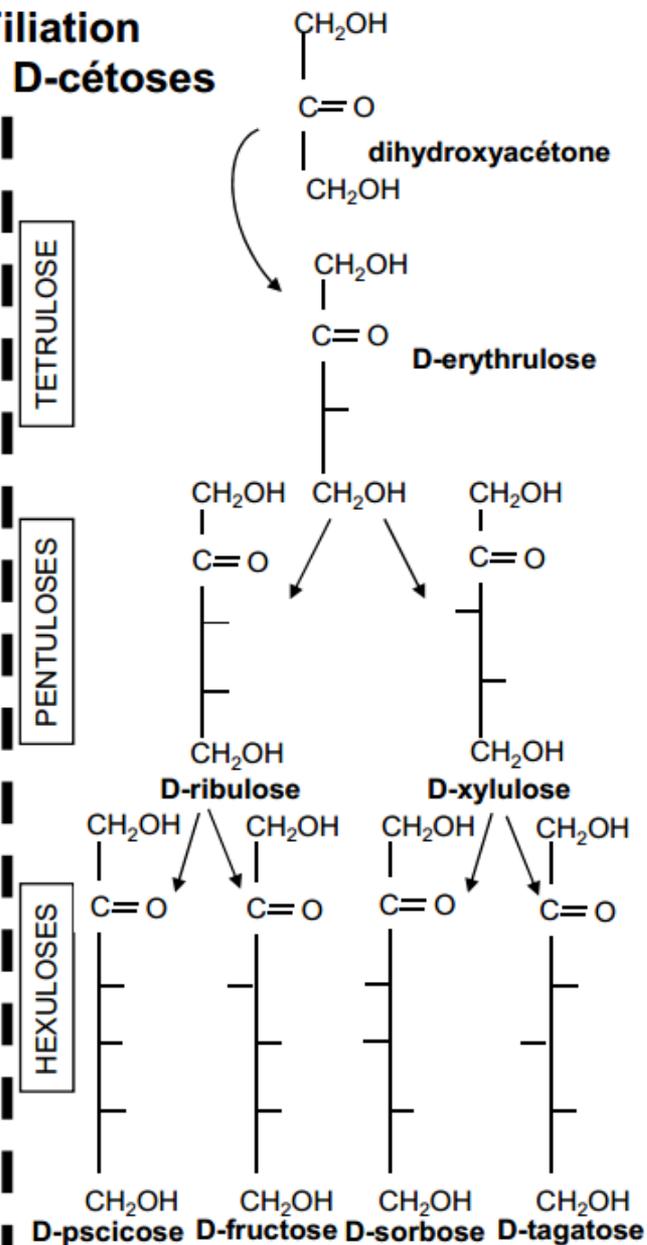


Filiation chimique des oses selon Fischer

- Filiation des D-aldoses



- Filiation des D-cétooses

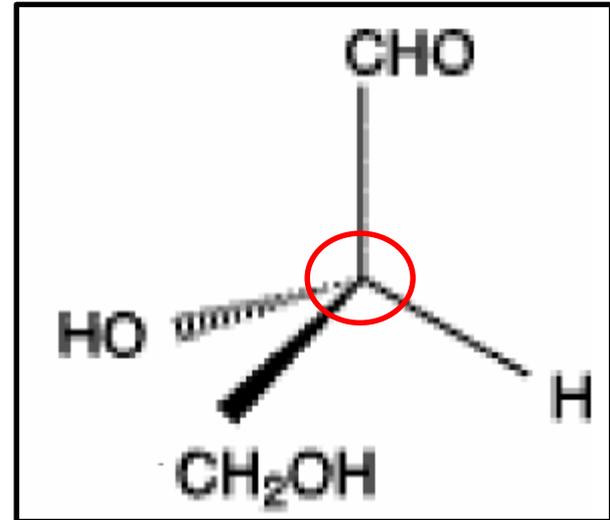
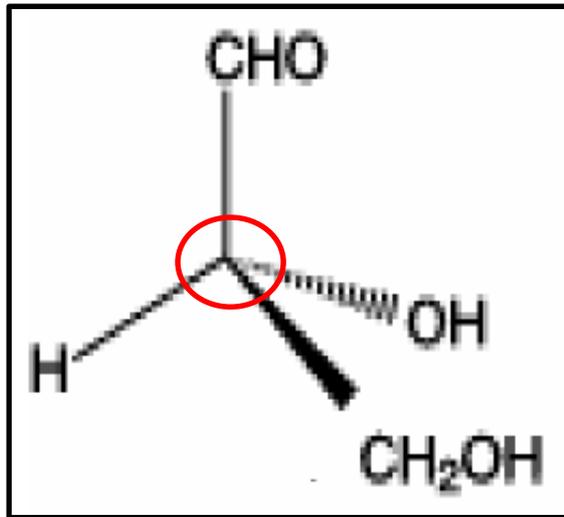


Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères (1 triose \rightarrow 2 tétroses \rightarrow 4 pentoses \rightarrow 8 hexoses).

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

a. Chiralité: Exemple du glycéraldéhyde

Miroir

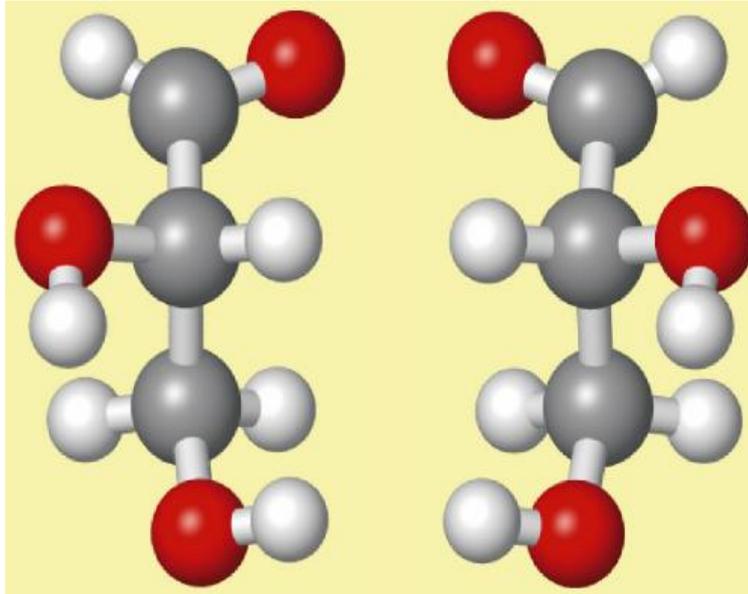


Le carbone **2** est lié à quatre substituants différents: C'est un carbone asymétrique. (**C***)

C'est un centre de chiralité = aucun élément de symétrie

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

a. Chiralité: Exemple du glycéraldéhyde

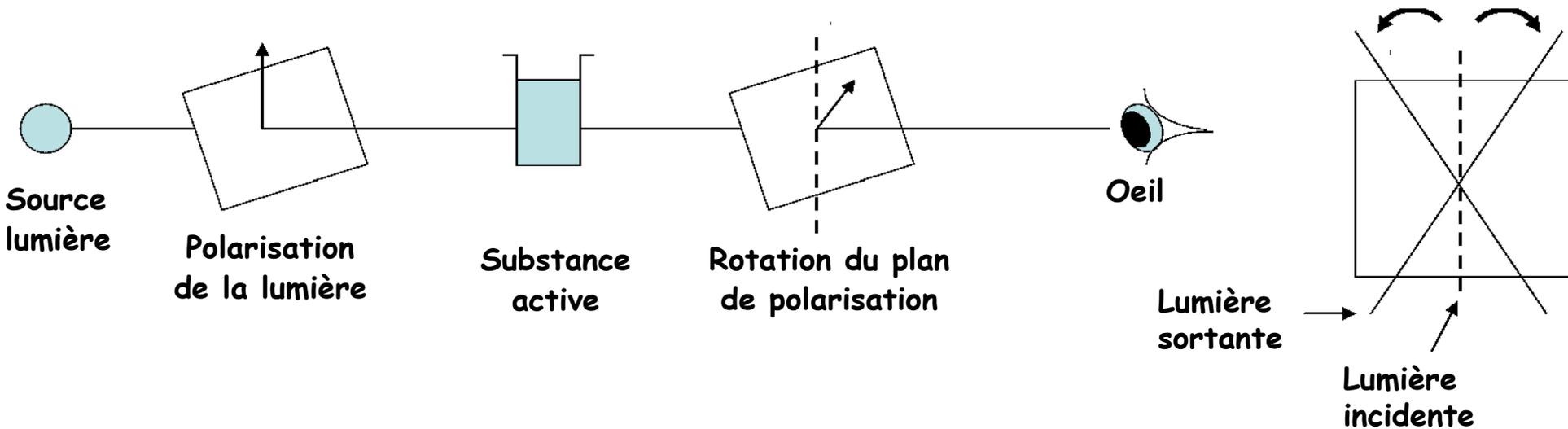


La molécule est dite **chirale** (non superposable à sa propre image dans un miroir)

Elle présente une **activité optique** : une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

b. Pouvoir rotatoire spécifique, Loi de Biot



Toute molécule chirale possède la particularité d'être **optiquement active** ou douée de **pouvoir rotatoire** :

- Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière

- L'angle α de rotation est donné par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C$$

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

b. Pouvoir rotatoire spécifique, Loi de Biot

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C$$

[α] est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée

l est la longueur de la cuve polarimétrique

C la concentration de la solution étudiée

- Lorsque la rotation est **vers la droite** le composé est dit **dextrogyre** et son **pouvoir rotatoire est positif**

- Lorsque la rotation est **vers la gauche** le composé est dit **levogyre** et son **pouvoir rotatoire est négatif**

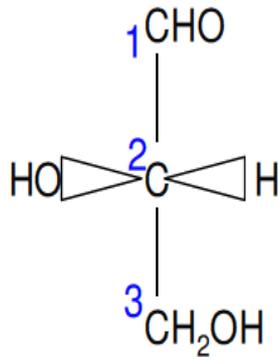
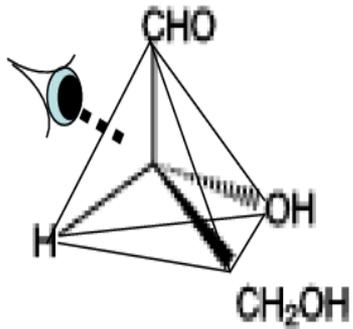
NB

Le pouvoir rotatoire d'un mélange de substances est la somme des pouvoirs rotatoires de chaque substance

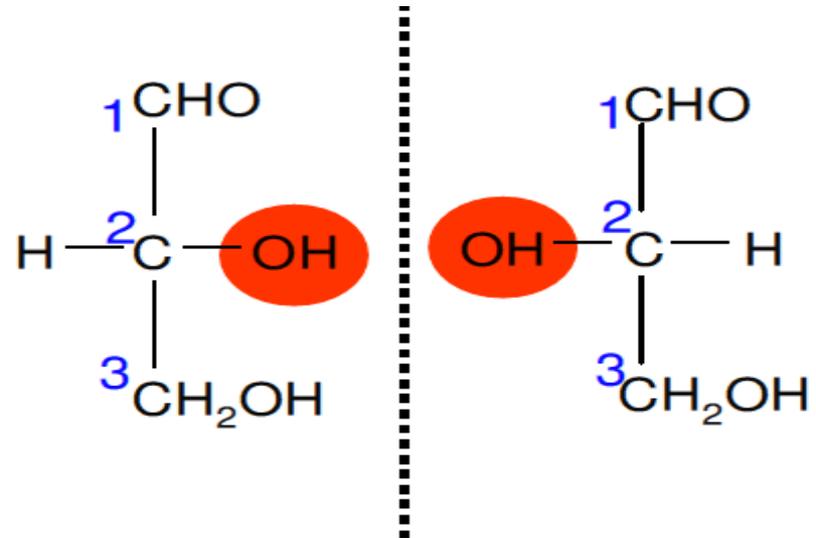
$$= \sum [a_i | C_i]$$

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

c1. Cas du Glycéraldéhyde



Perspective



Miroir

Aldotriose (molécule chirale)
C2 est asymétrique

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

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

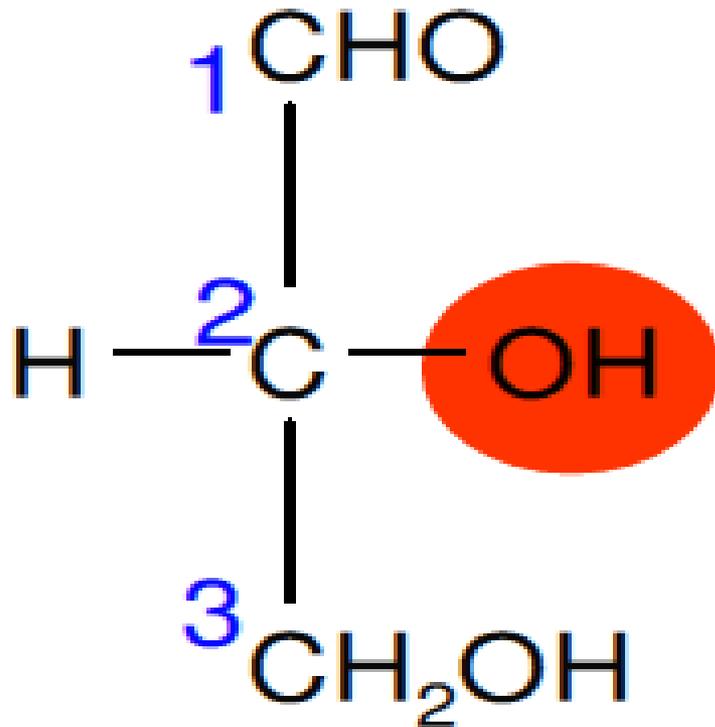
Appartenance à la série D ou L

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

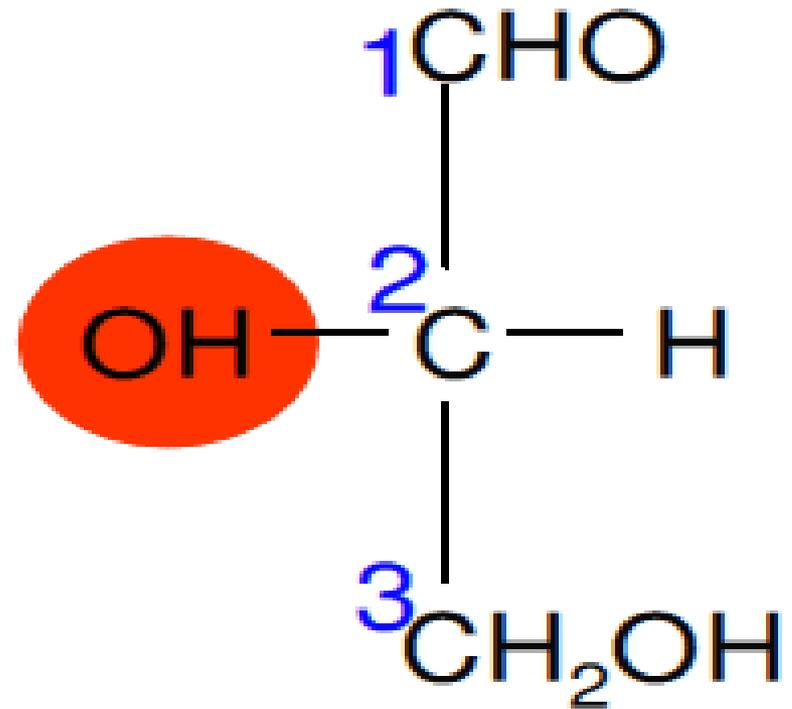
NB pour un ose donné, les formes D et L sont appelées **énantiomères**

Ils ont les **même propriétés chimiques** mais le **pouvoir rotatoire est différent**

Ils ont les mêmes propriétés chimiques mais le pouvoir rotatoire est différent



D-glycéraldéhyde



L- glycéraldéhyde

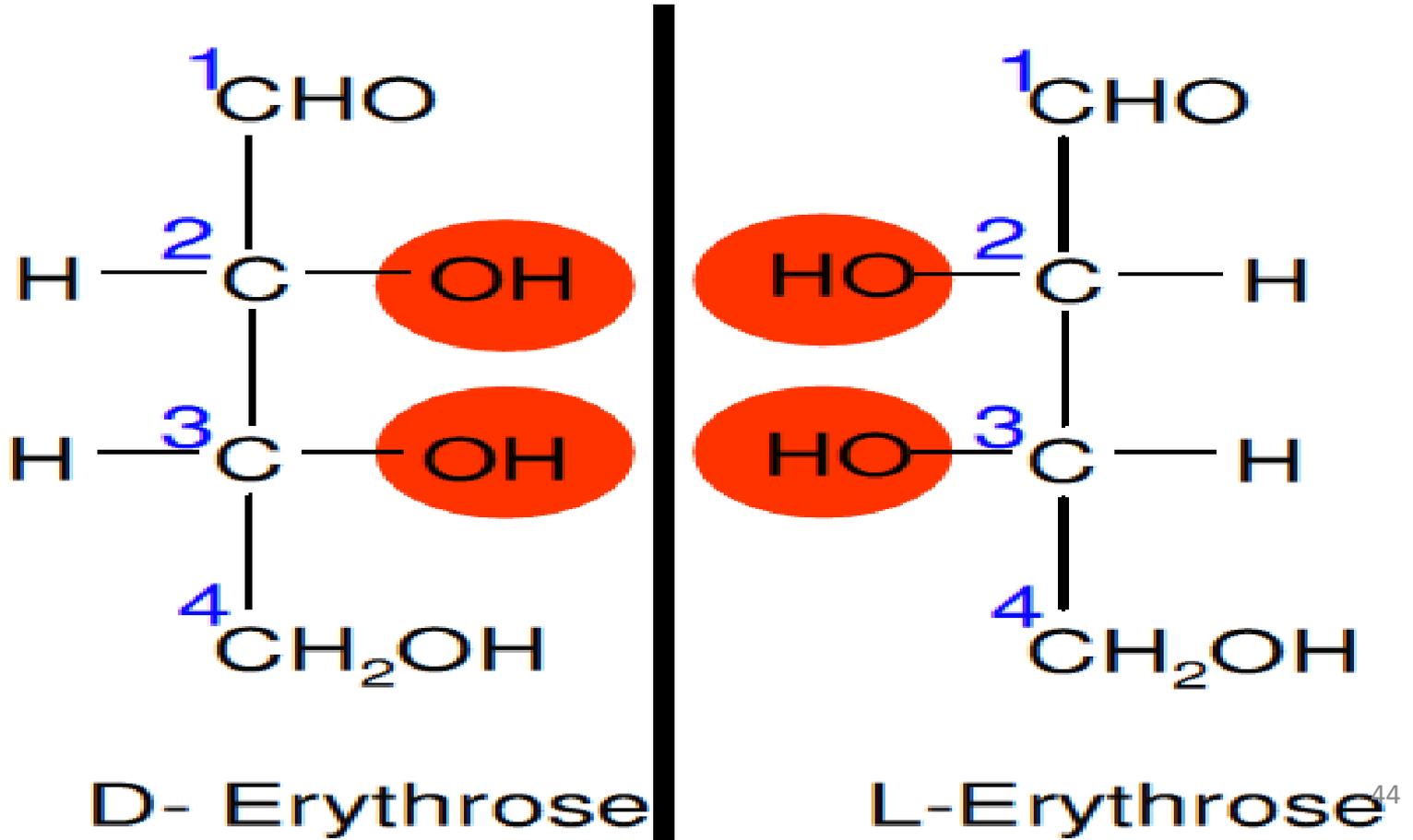
c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

c2. L'érythrose

Aldotetrose (molécule chirale)

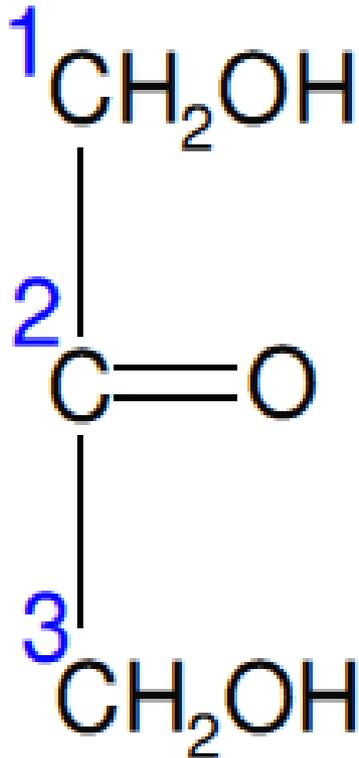
Les carbones C2 et C3 sont asymétriques

2 centres de chiralité



c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

c3. Cas de la dihydroxyacétone



Cétotriose (molécule **a**chirale)

Aucun carbone asymétrique

La dihydroxyacétone n'a pas d'activité optique

Pas de pouvoir rotatoire

Donc son image dans un miroir est elle-même

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

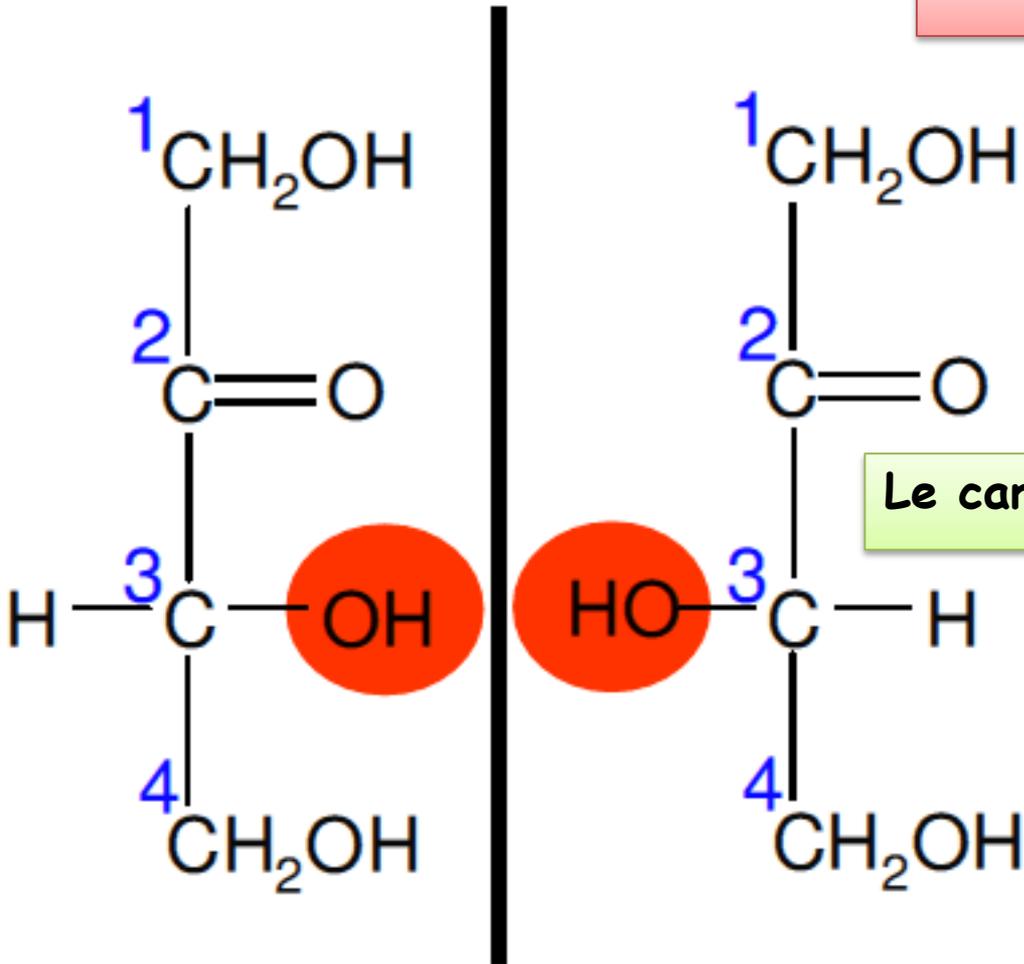
c4. L'érythrulose

Cétotetriose (molécule chirale)

C3 carbone asymétrique

Le carbone C3 est asymétrique

1 centre de chiralité



Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses sont identiques ou différents

On en distingue 2 grands groupes :
Holosides et **Hétérosides**

a. Holosides

composés d'oses uniquement

- ❖ Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques
- ❖ Selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra ...
holosides
 - **Oligosides** : jusqu'à quelques dizaines d'oses.
 - **Polyosides** : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon)

b. Hétérosides

- ❖ Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non sucrée)
- ❖ Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases

Les osides

Plusieurs oses
(Polymères d'oses)

Holosides

Oses uniquement

Hétérosides

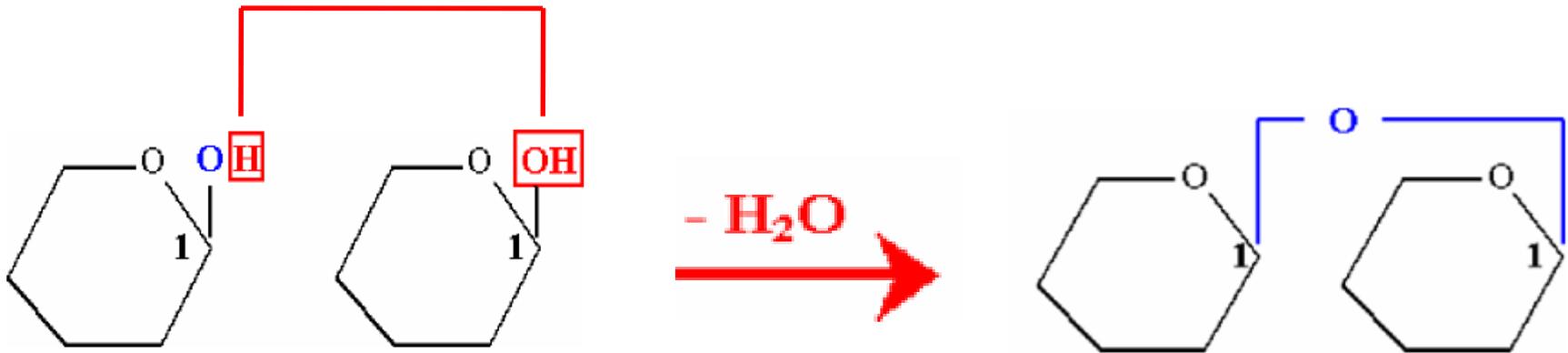
Oses + Aglycones

Mode de liaison des oses

Deux oses sont unis entre eux par une **liaison osidique** (ou **glycosidique**) pour donner un **diholoside**.

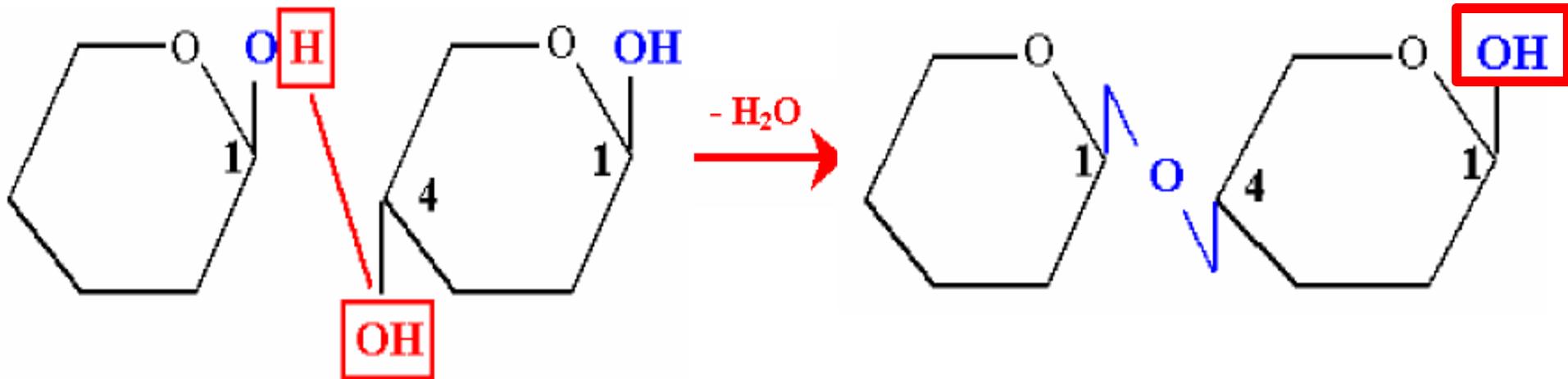
Selon le mode de liaison des 2 oses, le **diholoside** est **non réducteur** ou **réducteur**

- Diholoside non réducteur : liaison **osido-oside**



Diholoside réducteur : liaison osido-ose

Condensation d'une **fonction hémiacétalique** d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une **liaison osido-ose**



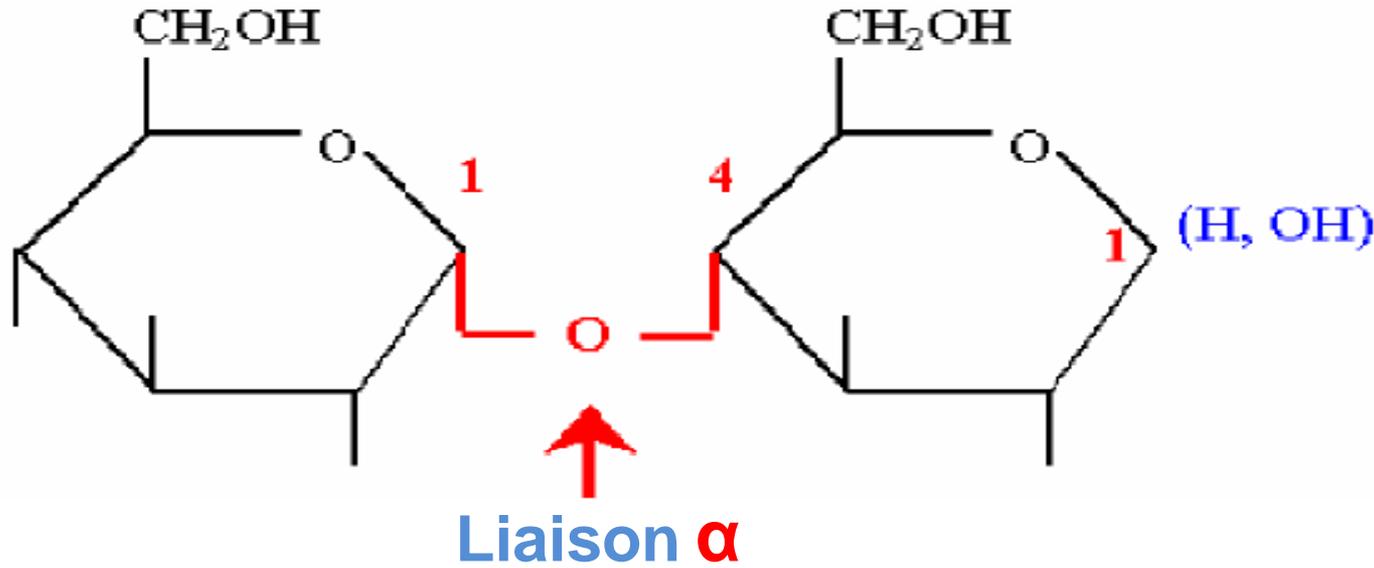
Il reste donc dans le diholoside un **-OH** hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule

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

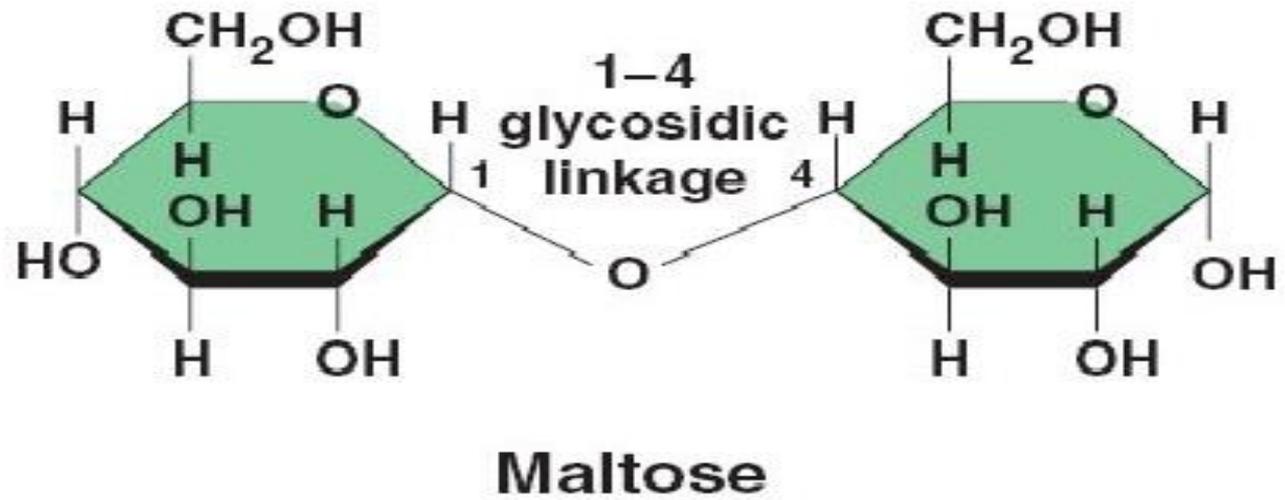
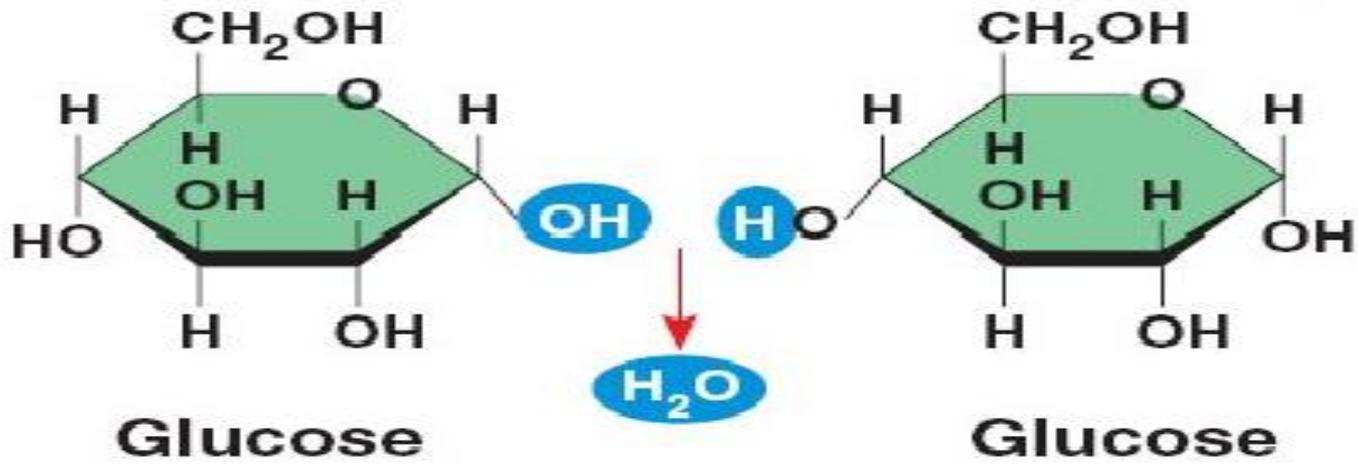
Les principaux diholosides

1. Le Maltose

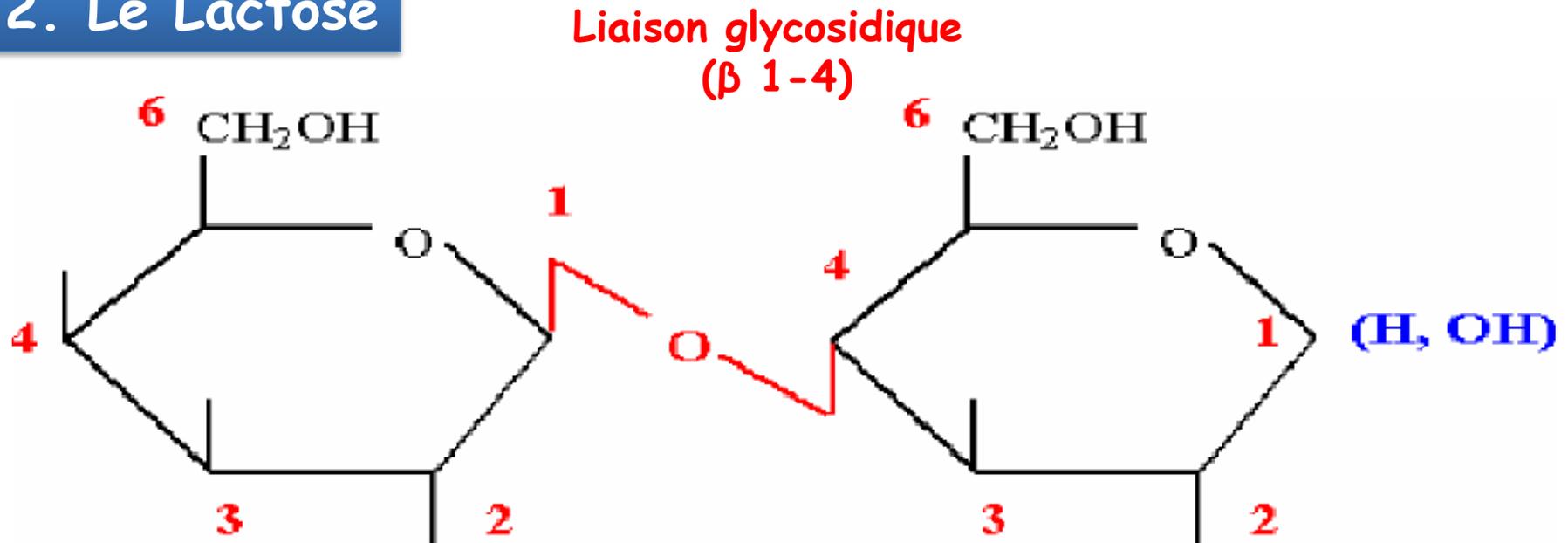
Maltose = α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



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

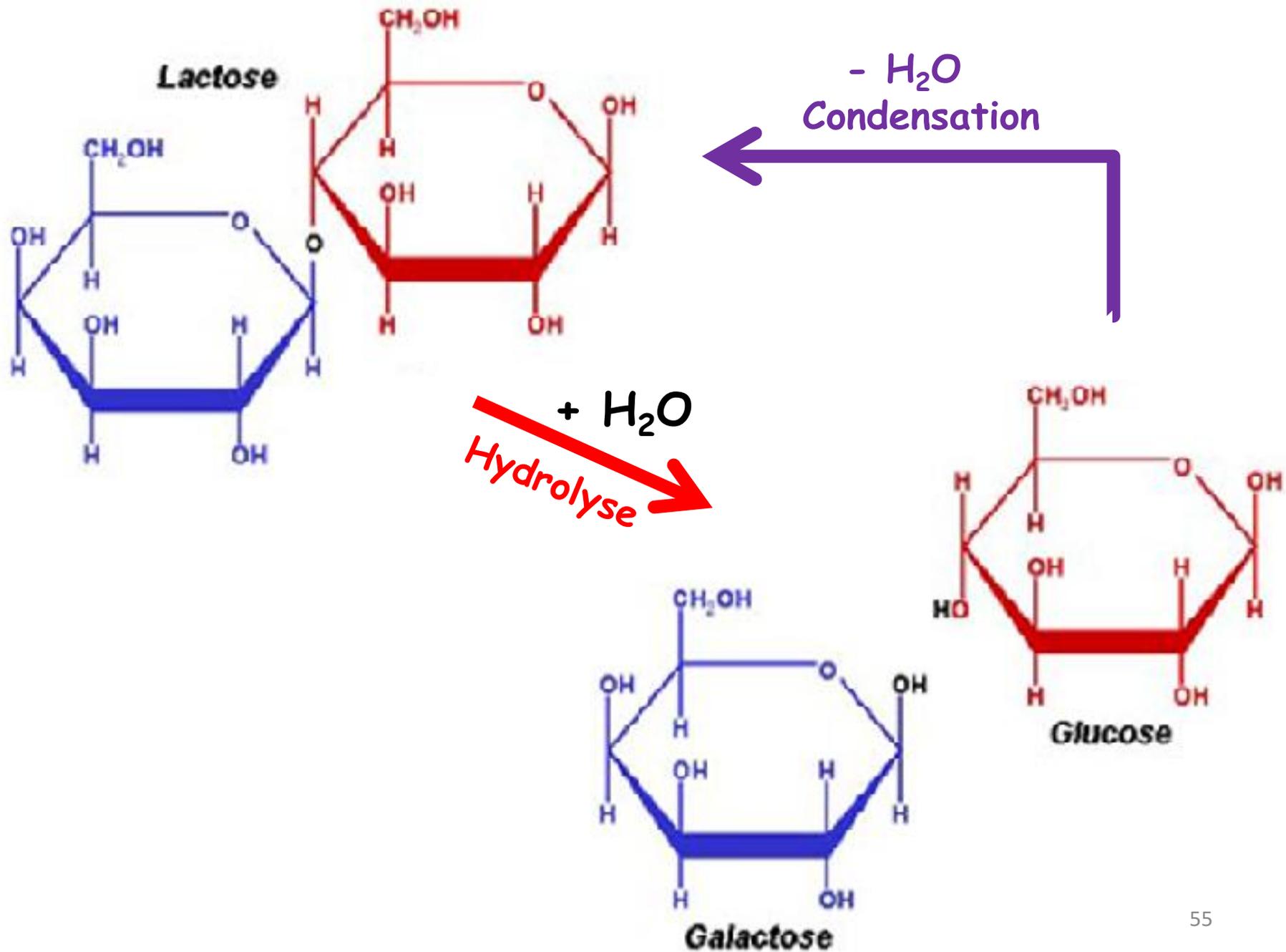


2. Le Lactose



β D- Galactopyranosido, (1 - 4) D- Glucopyranose
osyl

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

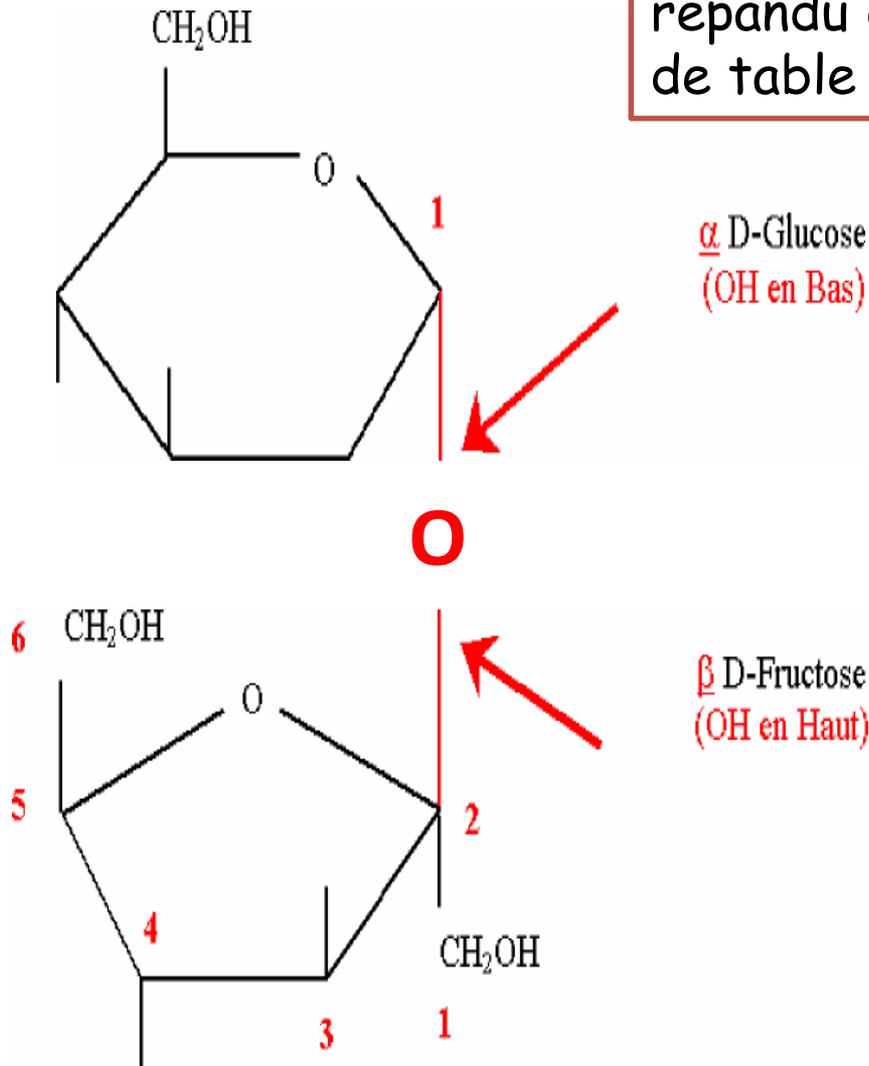


3. Le Saccharose

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

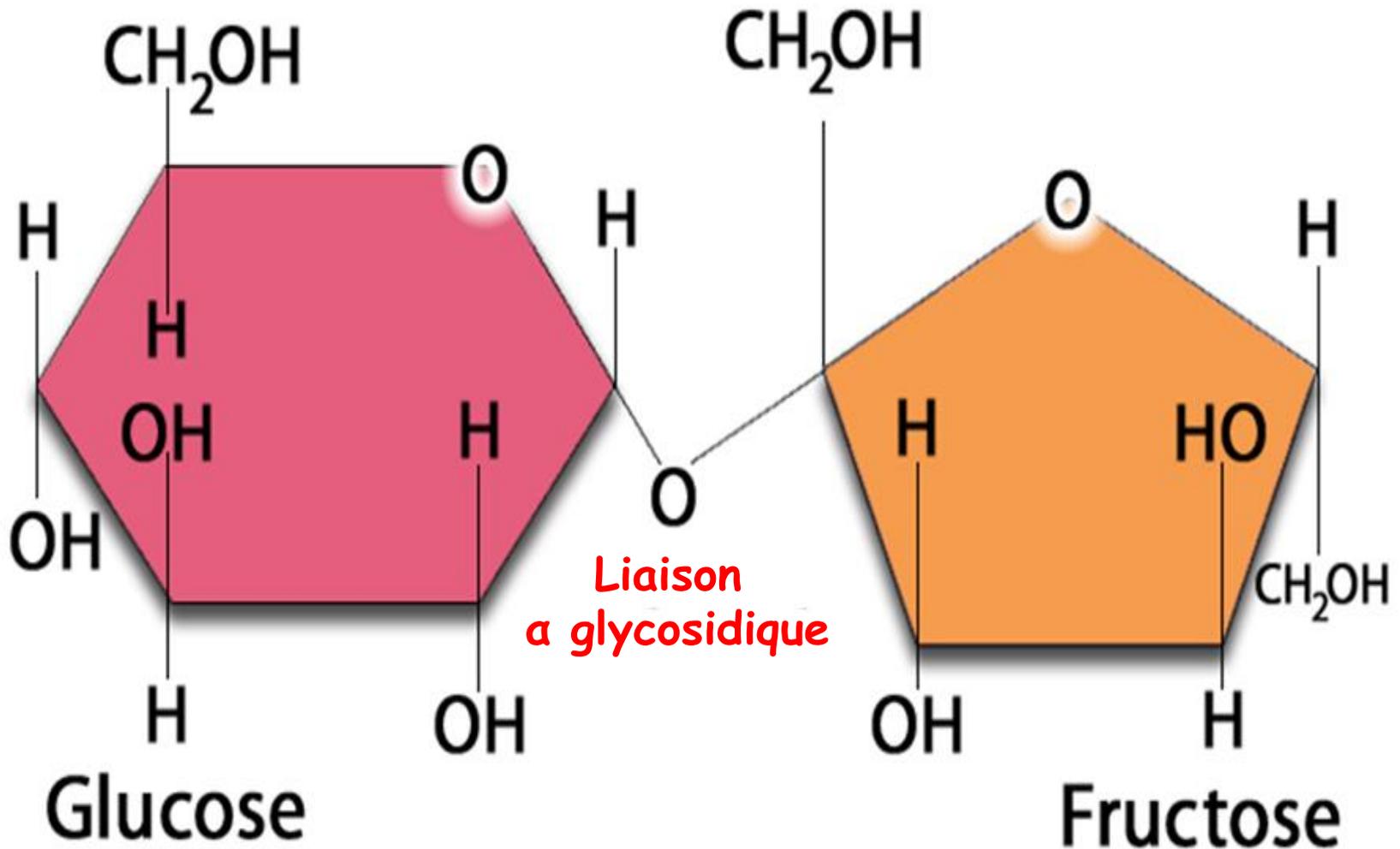
Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre

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



α D- Glucopyranosyl (1 - 2) β D- Fructofuranoside

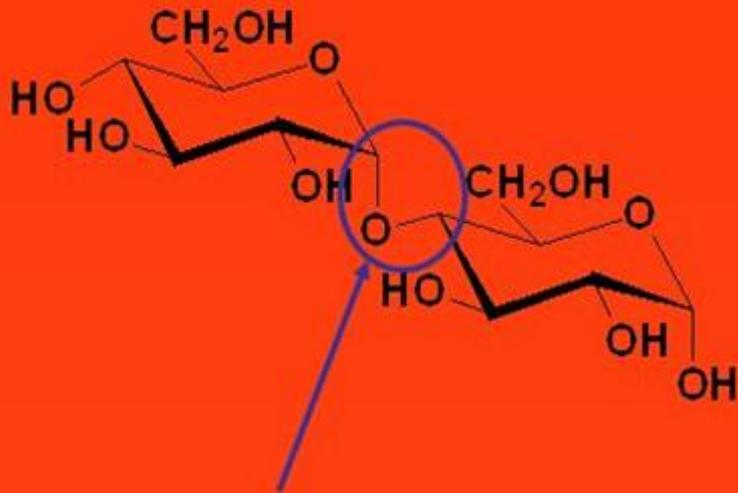
Saccharose



Liaisons α et β glycosidiques

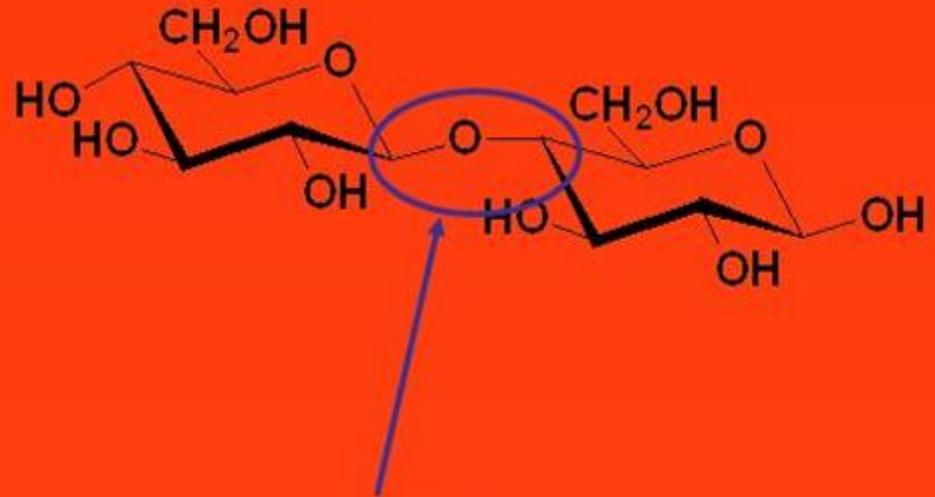
Les liaisons glycosidiques peuvent être soit α ou β , en relation avec la position de l'oxygène sur le carbone anomérique qui est soit vers le haut (β) ou vers le bas (α)

Maltose



Liaison 1,4'- α -glycosidique

Cellobiose



Liaison 1,4'- β -glycosidique

3. Les Polyosides

Les polyosides homogènes sont constitués d'un seul type d'ose.

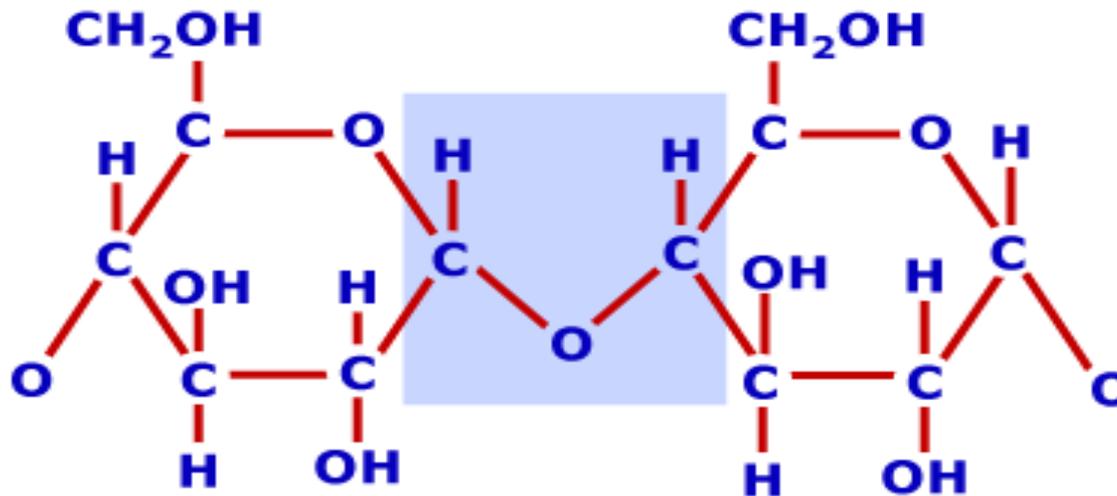
Polyosides de réserve

amidon, glycogène

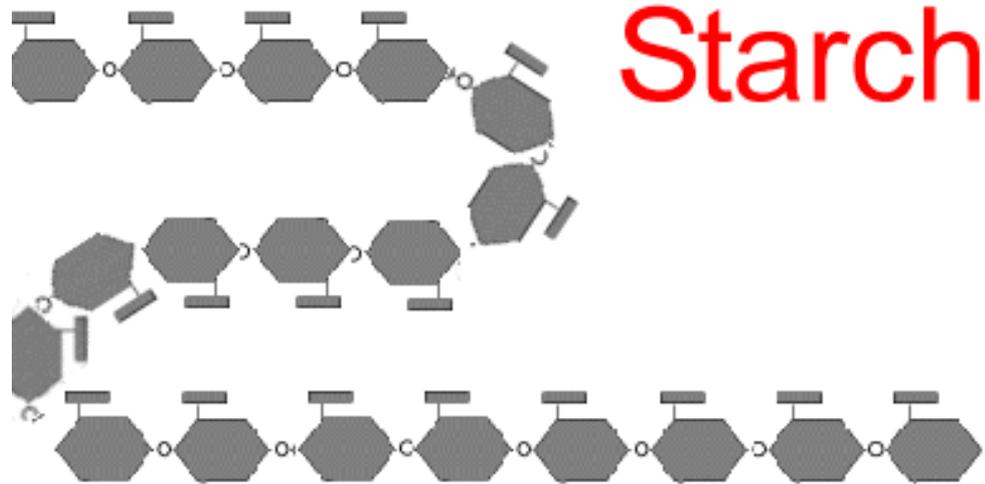
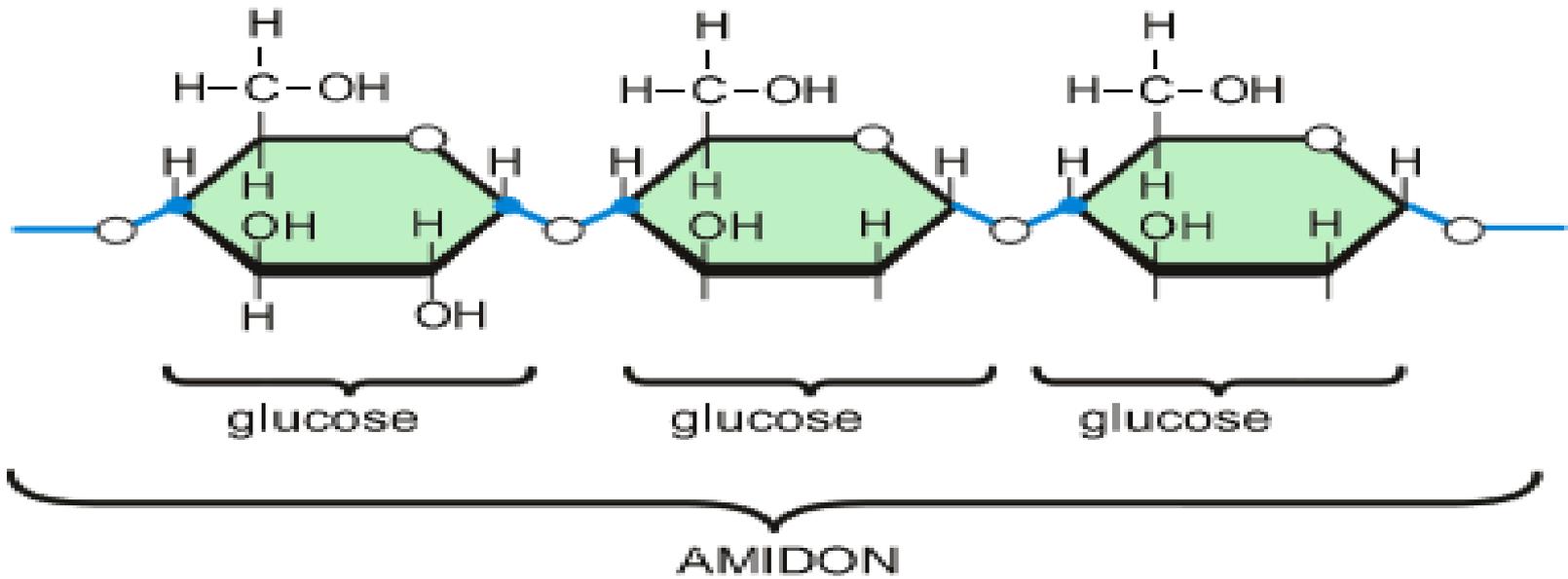
Polyosides de structure

cellulose

1. L' Amidon



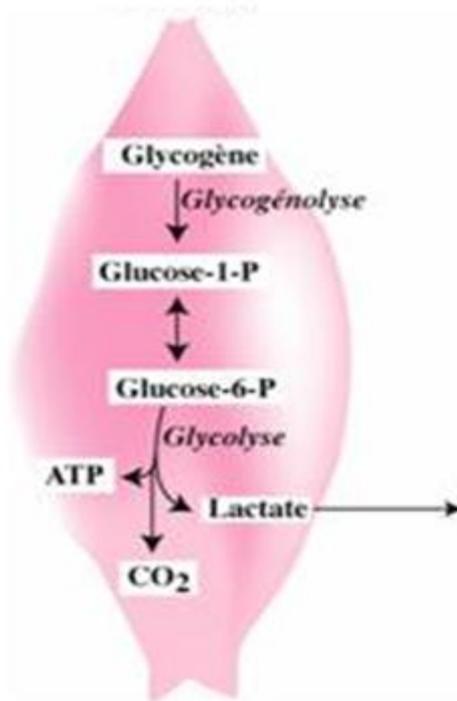
Amidon simple



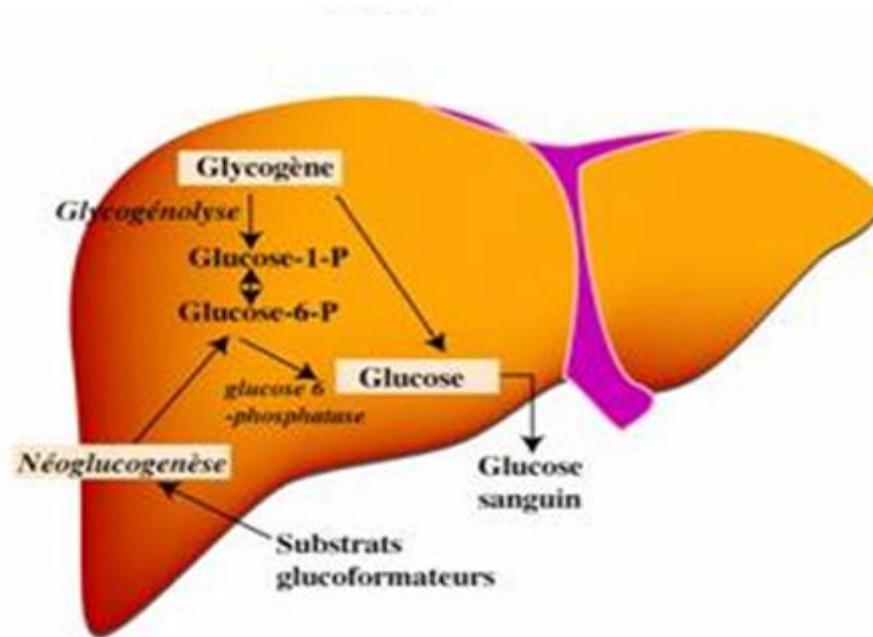
- C'est le polysaccharide végétal le plus abondant (réserve glucidique) qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal
- Il est synthétisé dans les grains d'**amyloplast**es des cellules végétales
- Son poids moléculaire est variable selon l'espèce végétale et peut atteindre plusieurs millions
- Il est constitué d'une chaîne principale faite de glucoses unis en **α 1-4** et de ramifications (ou **branchements**) faites de glucoses unis en **α 1-6**

2. Le Glycogène

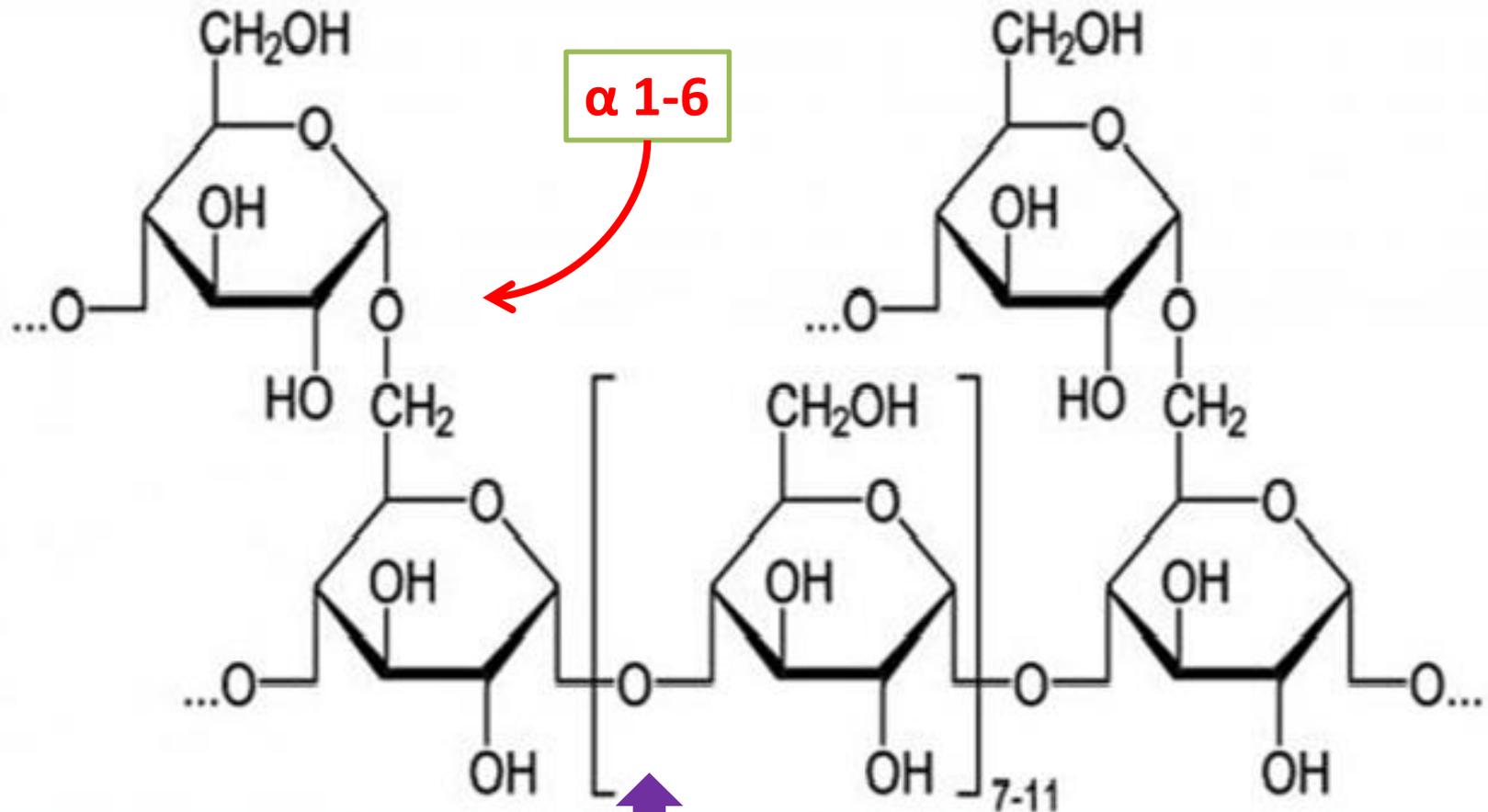
Muscle



Foie



- C'est la forme de stockage du glucose dans le foie et les muscles
- Un polysaccharide plus ramifié que l'amidon car ses branchements sont plus nombreux (liaisons α 1-6) et plus rapprochés



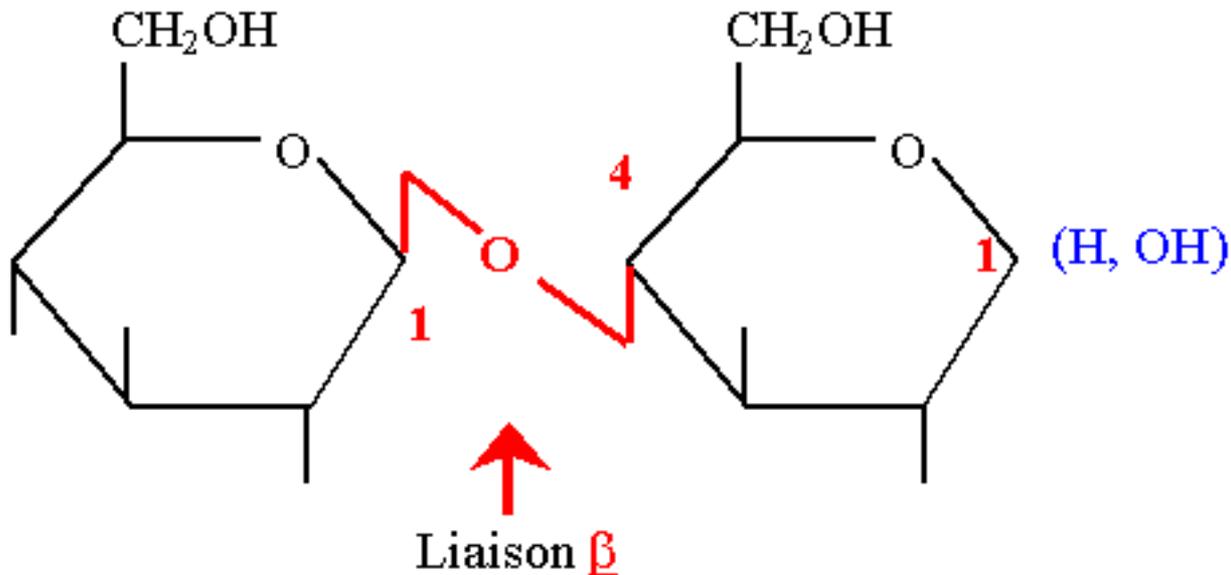
α 1-4

Le glycogène , polymère du glucose

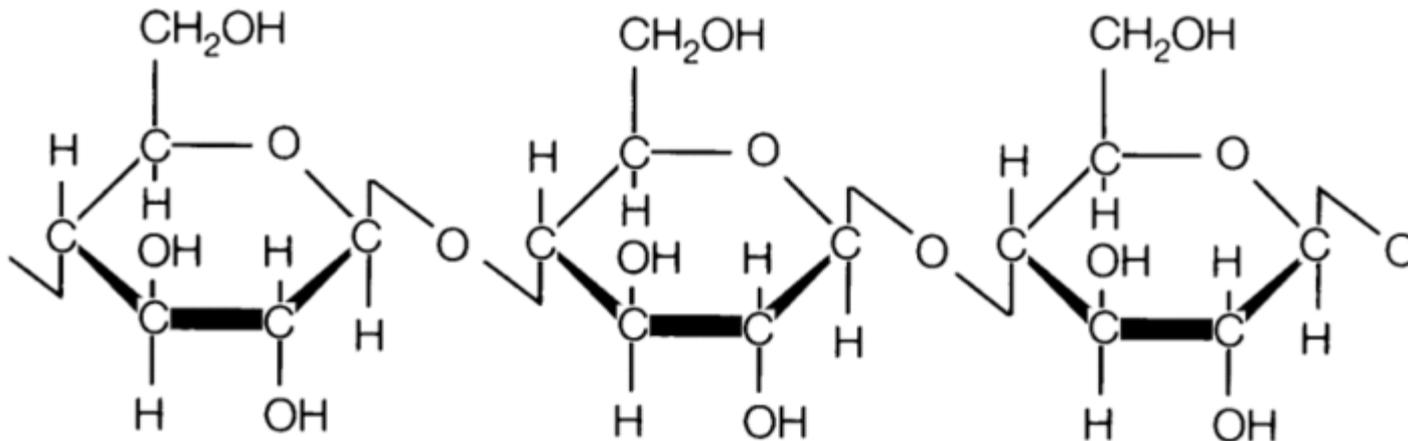
3. La Cellulose

- C'est un polyside linéaire qui représente 50 % du carbone végétal
- Il est formé de l'union de 2 Glucoses unis en α 1-4 (cellobiose)
- Il est hydrolysé par une α glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme

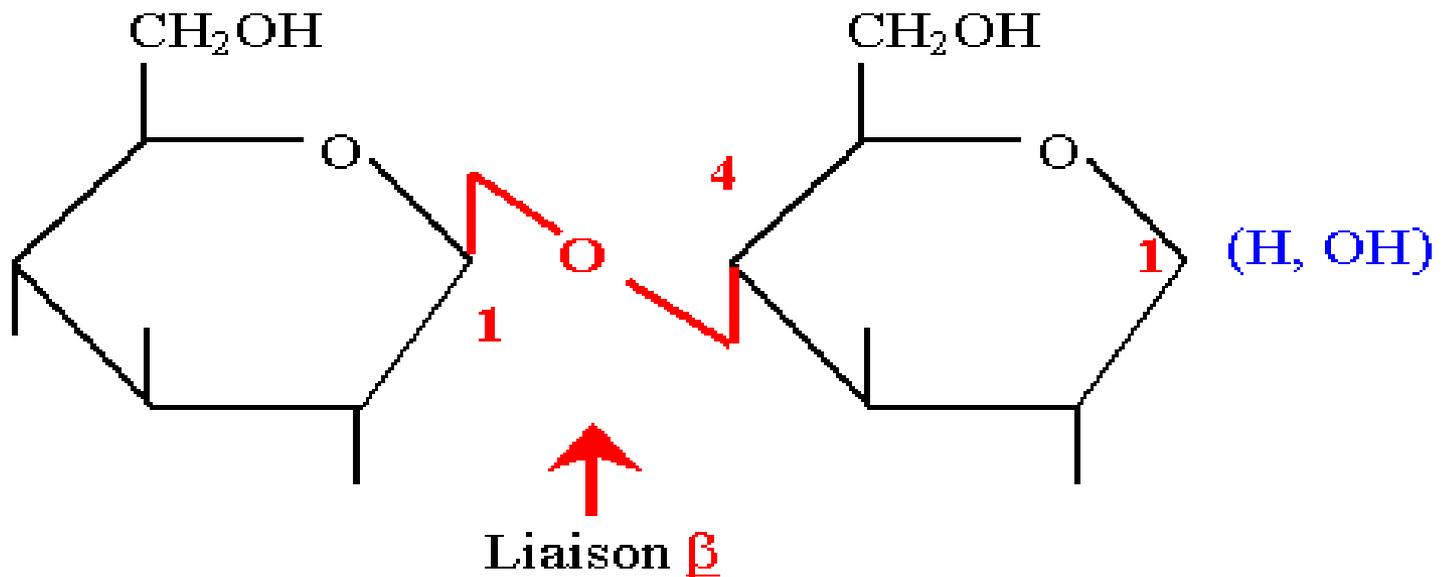
β D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



Motif de structure de la cellulose



β D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose



Hydrolyse enzymatique des osides et polyosides

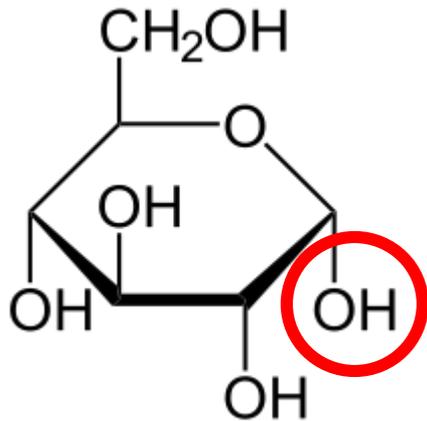
Cette hydrolyse est réalisée par des **osidases** qui sont spécifiques:

- de la nature de l'ose
- de la configuration anomérique **α** ou **β** de la liaison osidique
- de la dimension des unités attaquées dans le polyoside.

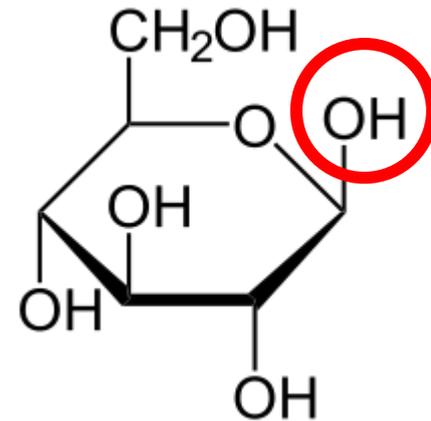
A. Hydrolyse des polyosides lors de la digestion

L'amidon représente la moitié des glucides apportés par l'alimentation chez l'homme. Sa digestion se fait dans le tube digestif grâce à différents enzymes spécifiques

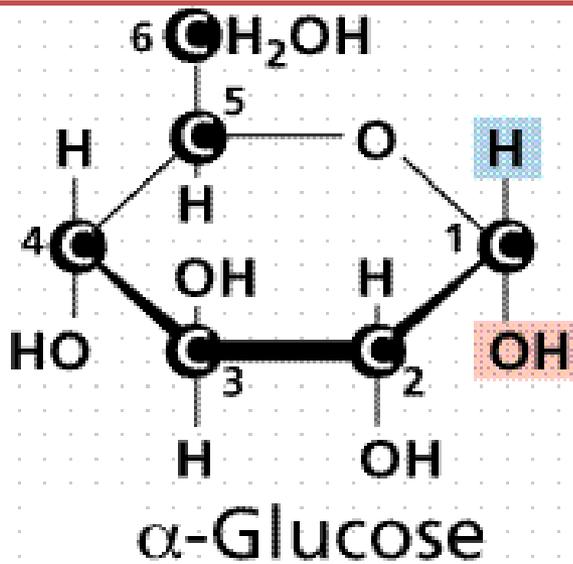
α - D - glucose



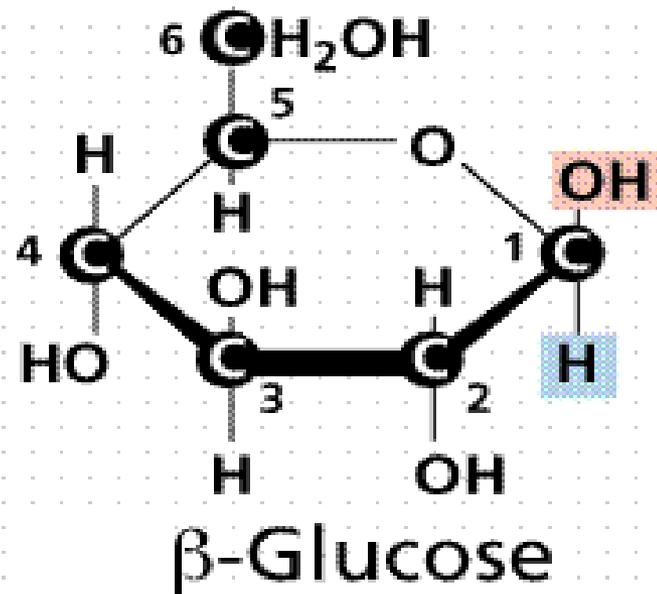
β - D - glucose

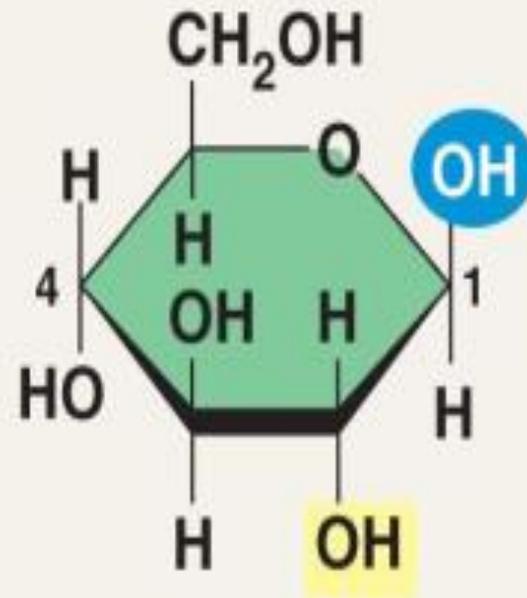
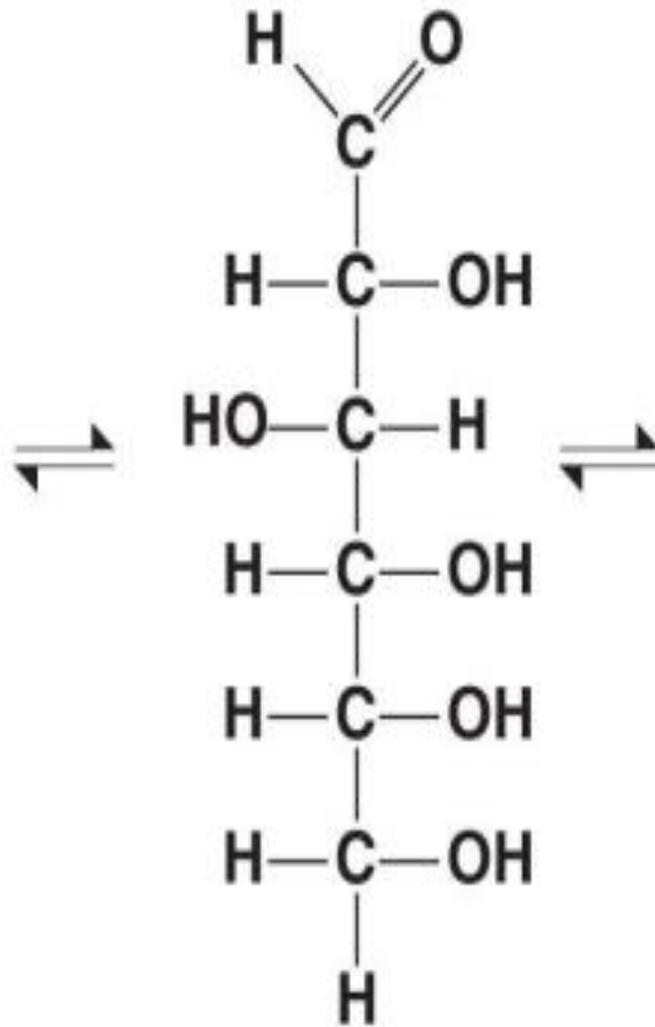
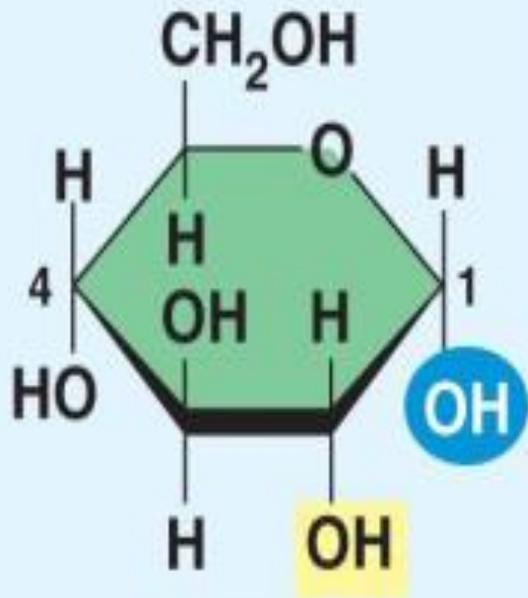


Stéréo-isomères



Enantiomères





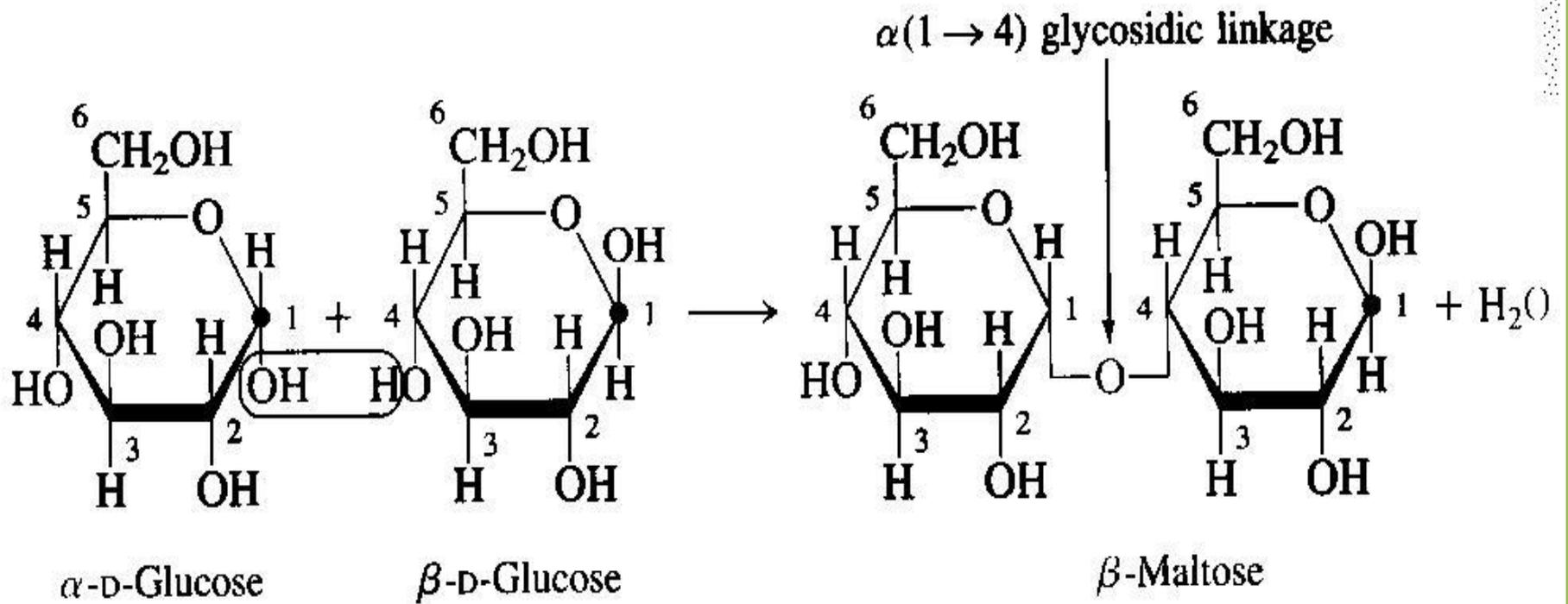
1.1. Les α -amylases (α 1-4 glucosidases)



Amylase : Enzyme digestive classée comme **Saccharidase** (enzyme qui brise les polysaccharides)

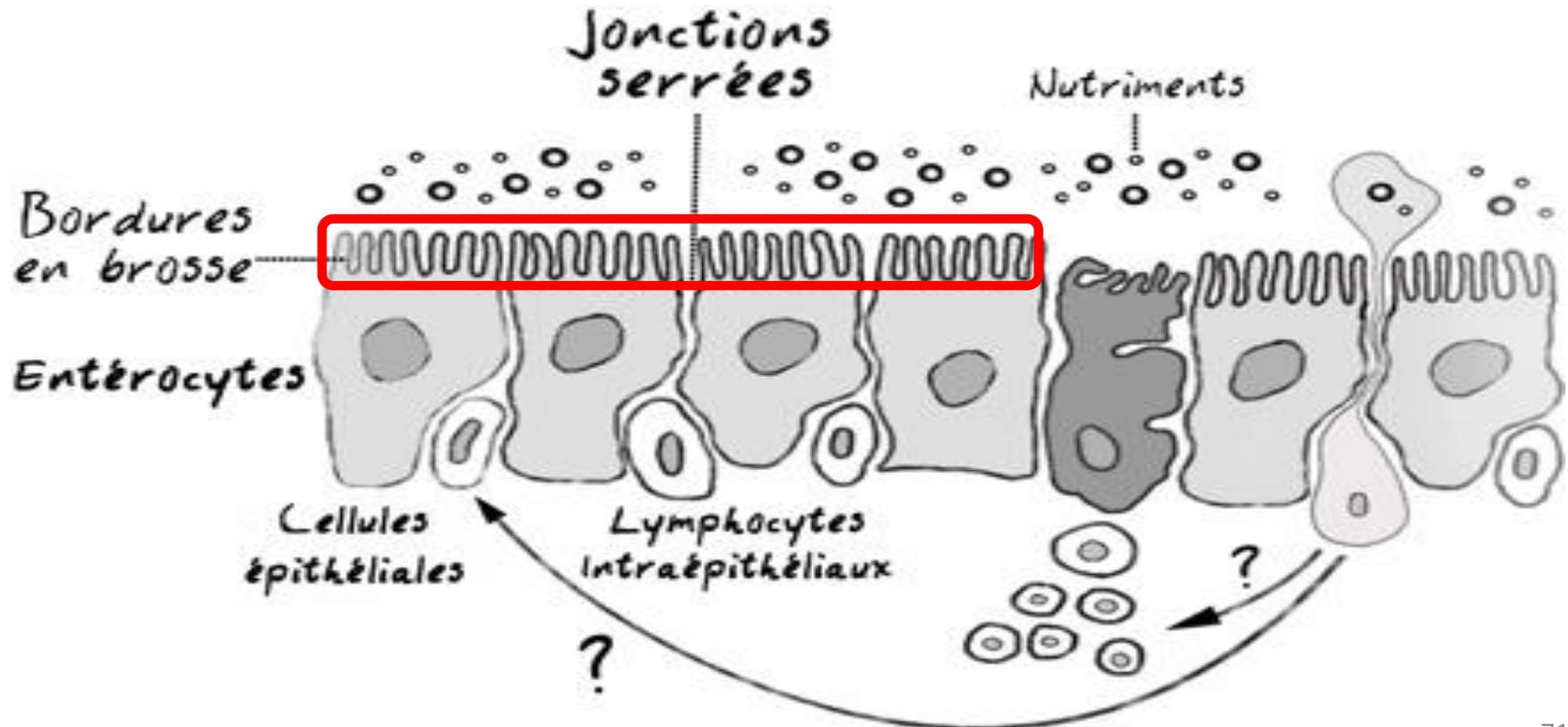
L' α -amylase brise les liaisons glycosidiques de type α (1-4) à l'intérieur des chaînes de l'amylose et de l'amylopectine pour ultimement donner des molécules de maltose (disaccharides de α -glucose)

Hydrolyse de l'amidon : amylose, amylopectine, maltose, glucose



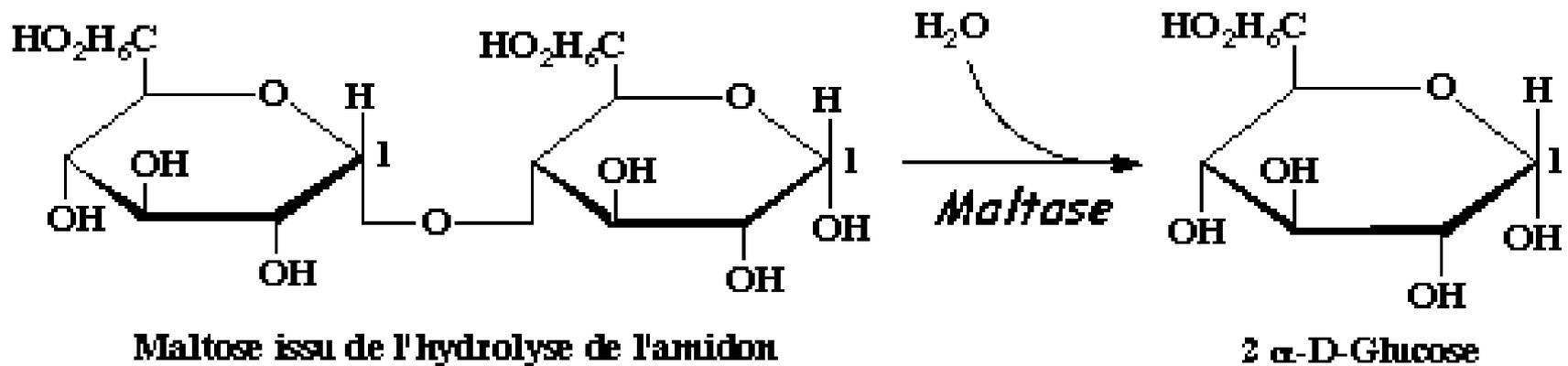
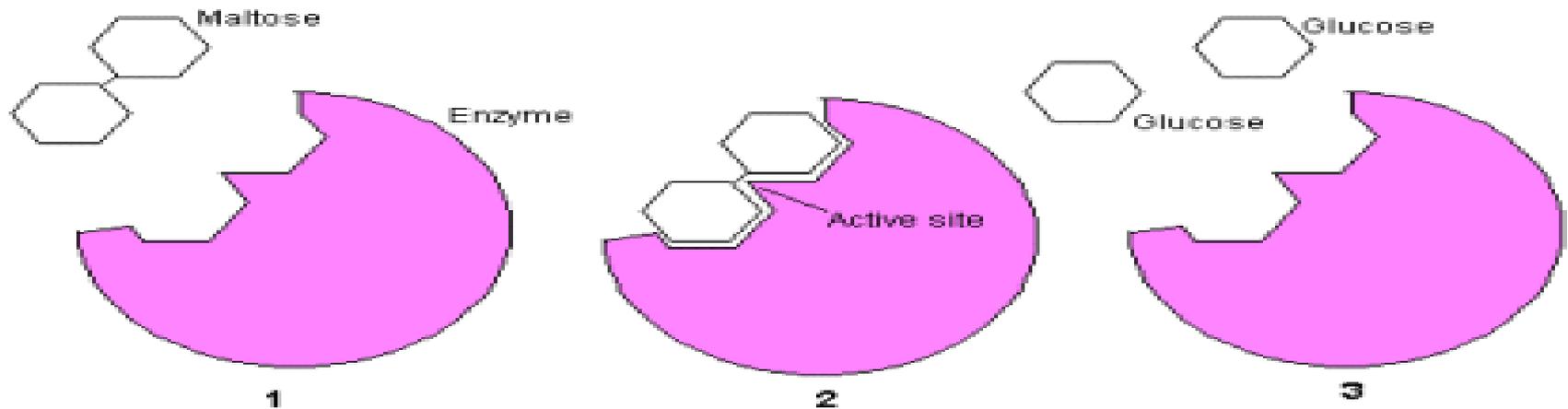
1.2. L'enzyme débranchant ou α (1-6) glucosidase

- Il scinde la liaison α (1-6) glucosidique c'est-à-dire les points de branchement
- Il est présent dans la bordure en brosse de l'intestin



1.3. La maltase

Tous les maltoses sont hydrolysés en 2 molécules de glucose par la maltase (a 1-4 glucosidase)



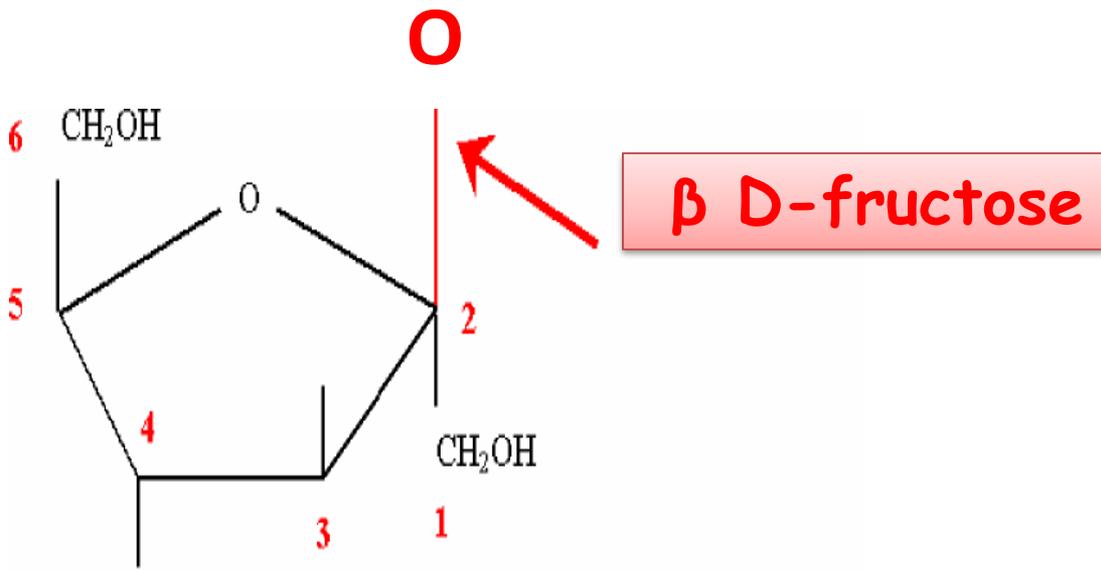
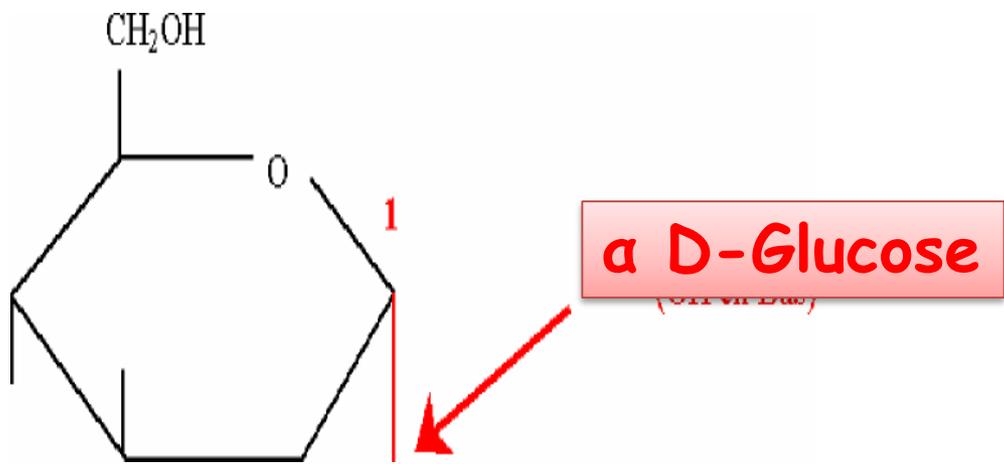
E. Jaspard (2009)

B. Hydrolyse des diholosides

- ❖ La β fructosidase (saccharase ou invertine) hydrolyse le saccharose

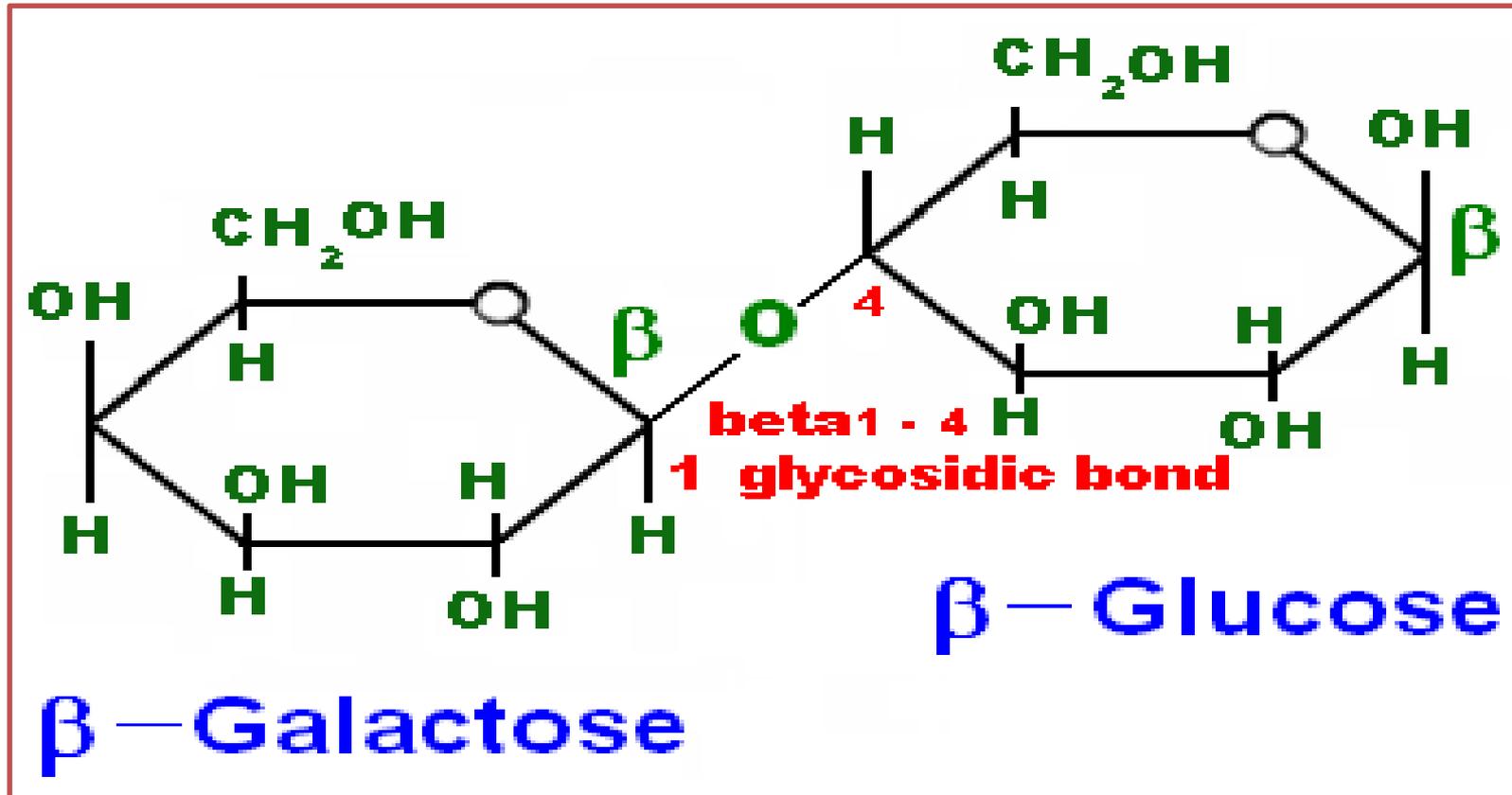
B. Hydrolyse des diholosides

❖ La β fructosidase
saccharase
ou
invertine
hydrolyse le saccharose

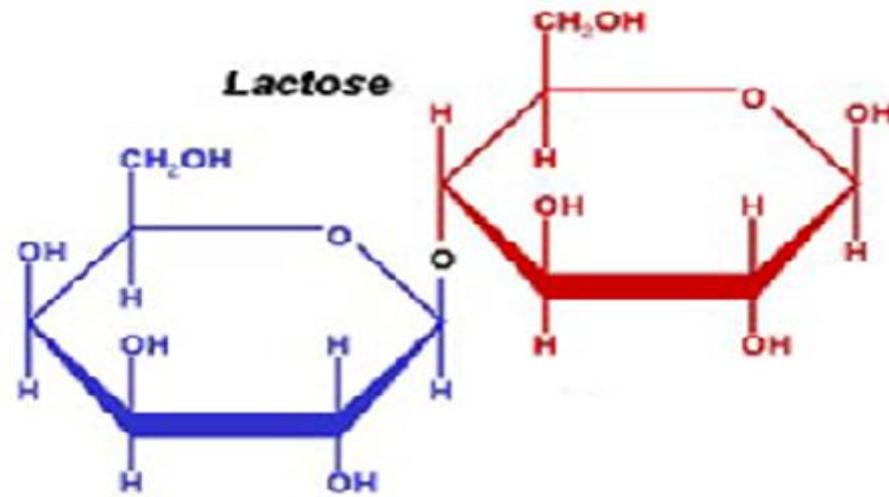


α D- Glucopyranosyl (1 - 2) β D- Fructofuranoside

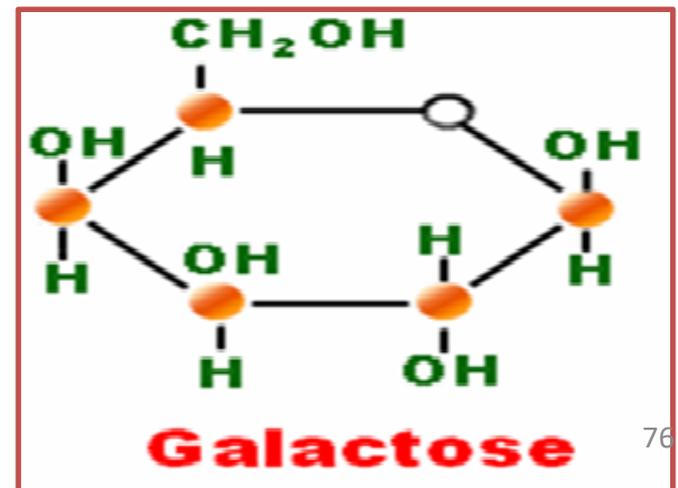
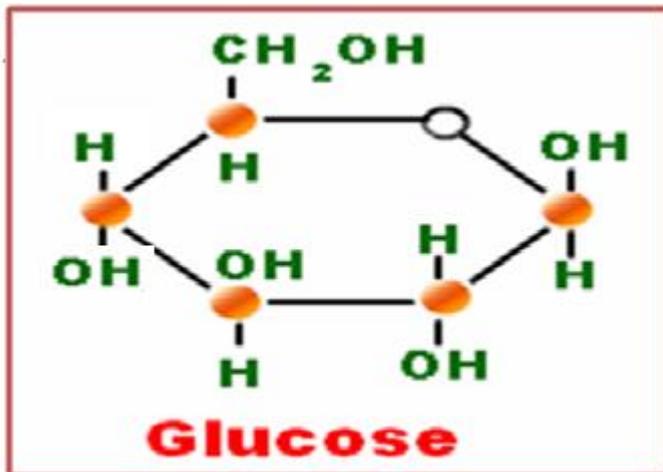
- ❖ **La β galactosidase** (lactase intestinale du nourrisson) hydrolyse le lactose



La **β glucosidase**, absente chez l'homme, hydrolyse la cellulose



Lactase
+
H₂O

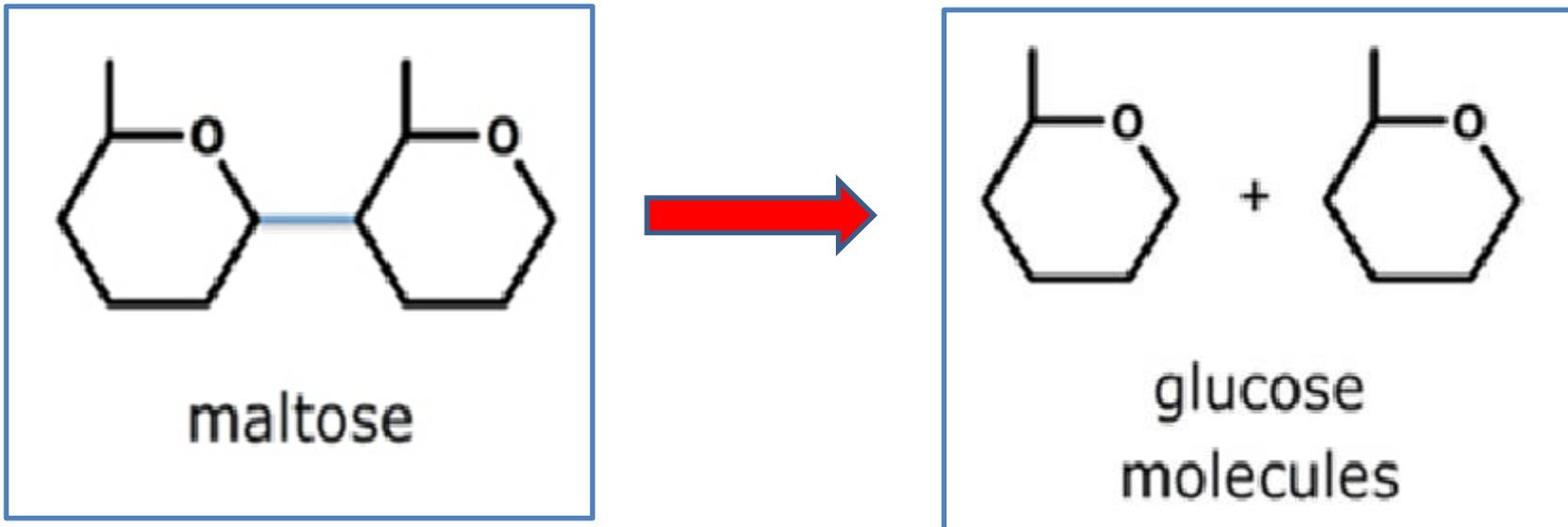


La β glucosidase

Absente chez l'homme, hydrolyse la cellulose

La maltase

est une α (1-4) glucosidase spécifique qui hydrolyse le maltose en 2 molécules de glucose

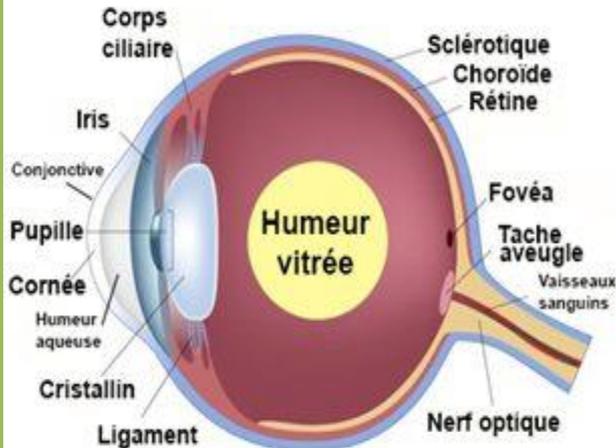


Glycosaminoglycanes

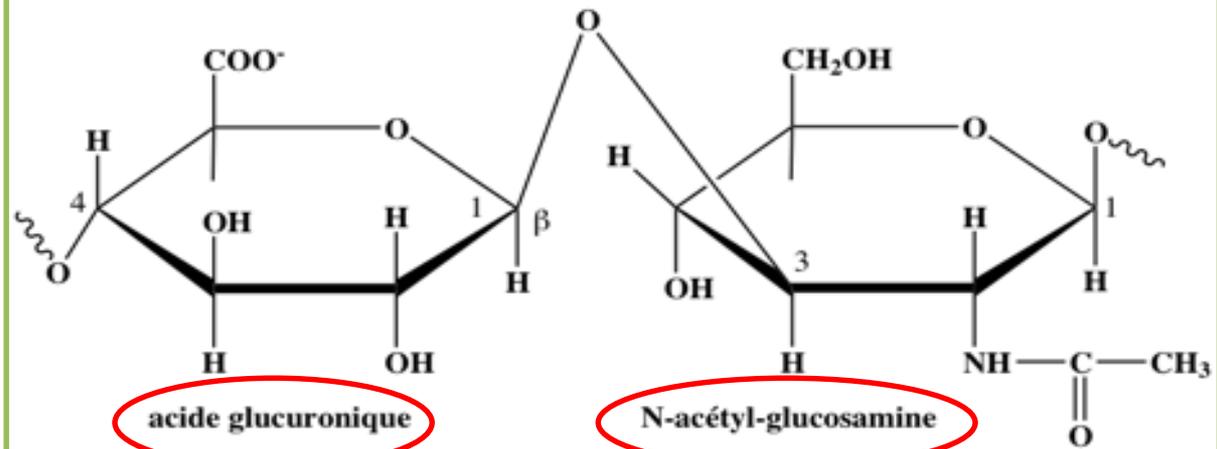
Ce sont des polysides hétérogènes qui résultent de la polycondensation d'osamines et d'acides glucuroniques

1. L'acide hyaluronique

Anatomie de l'oeil



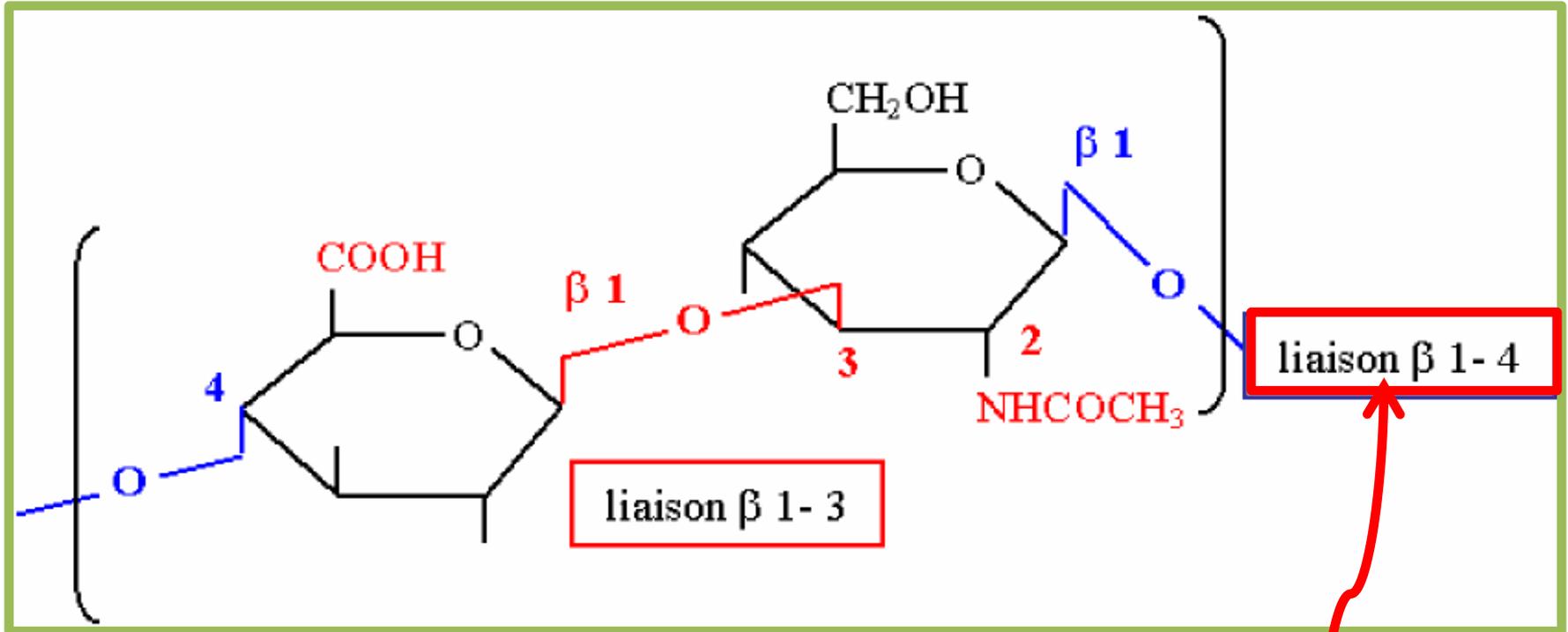
Acide hyaluronique



E. Jaspard (2011)

Il représente une barrière pour les substances étrangères. Il est présent dans l'humeur vitrée et dans les articulations où il a un rôle de lubrifiant

- C'est le plus simple des glycosaminoglycanes. Il est constitué de motifs disaccharidiques répétés n fois :



[Acide β D glucuronique + N-acétyl D glucosamine]_n

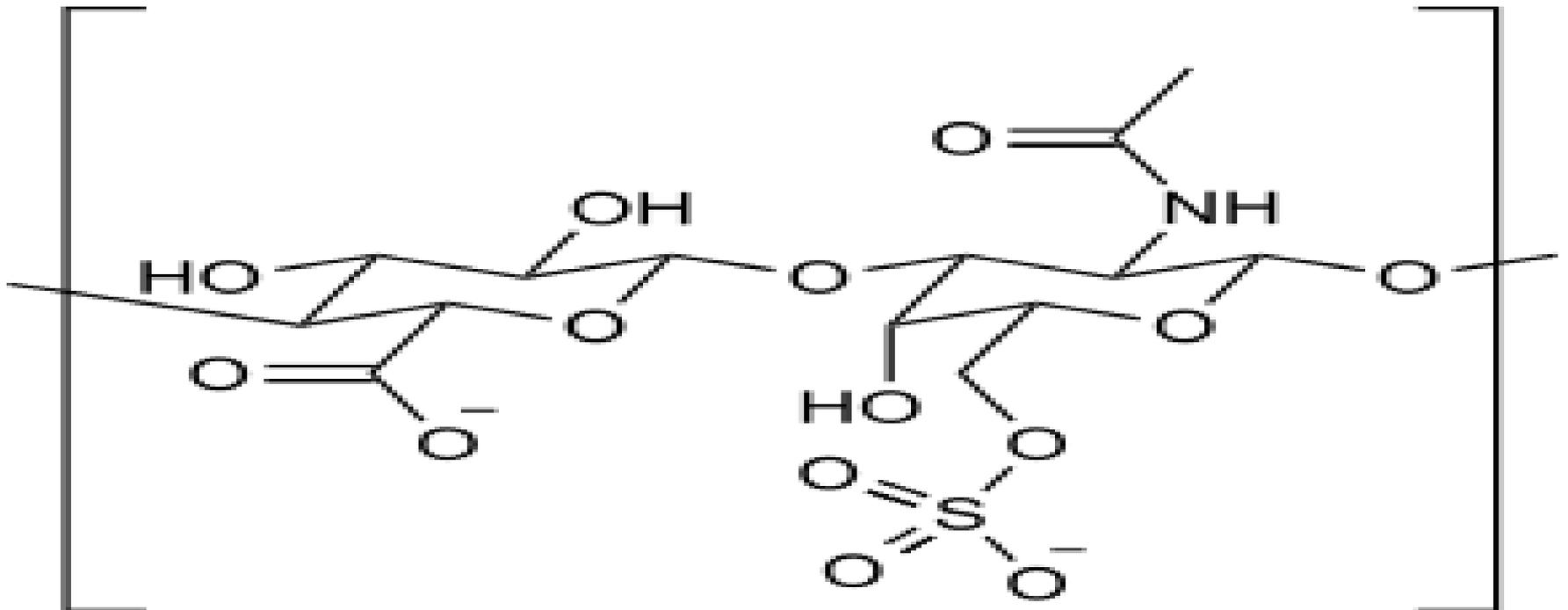
Les liaisons sont :

- β 1-3 dans le motif
- β 1-4 entre les motifs

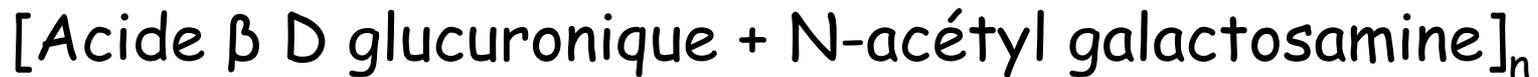
Il est hydrolysé par une enzyme de dépolymérisation, la **hyaluronidase** qui agit entre les chaînes, sur les liaisons β 1-4.

Cette enzyme se retrouve dans les **bactéries**, le **venin de serpent**, le **sperme** où elle facilite la pénétration du spermatozoïde dans l'ovule lors de la fécondation en hydrolysant l'enveloppe de l'ovule

2. Les chondroïtines sulfates



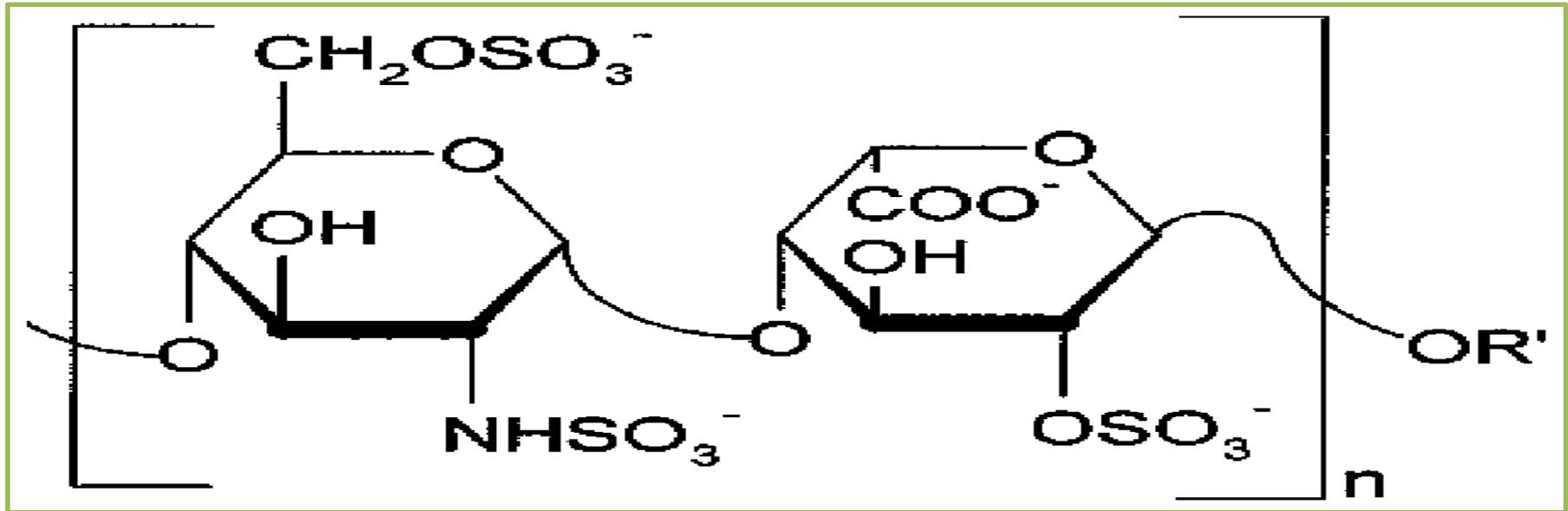
- On les trouve dans le tissu conjonctif et le cartilage
- Elles sont constituées de la polycondensation de motifs disaccharidiques :



- Les liaisons sont également β 1-3 dans les motifs et β 1-4 entre les motifs

3. L' Héparine

C'est un anticoagulant physiologique qui est présent dans de nombreux tissus (foie, poumon, reins, cœur)



- Elle est constituée de la polycondensation de :
[Acide α D glucuronique + D Glucosamine N-Sulfate] $_n$
- Les liaisons sont α 1-4 dans le motif et entre les motifs

Les glycoprotéines

- Ce sont des hétéroglycoprotéines qui résultent de l'union d'une fraction glucidique (de type oligoside) et protéique par des liaisons covalentes.
- Elles sont très répandues dans la nature
- Elles renferment plus de 5 % de glucides

La fraction glucidique

4 groupes de glucides :

- **Oses** : D mannose D galactose
- **6-désoxyhexoses** : L fucose (6 désoxy L galactose)
- **Glucosamine** et **galactosamine** souvent acétylées
- **Acide N-acétylneuraminique (NANA)** souvent terminal qui donne leur caractère acide aux glycoprotéines.

Rôle biologique des fractions glucidiques

- Elles permettent la reconnaissance spécifique par d'autres protéines comme les lectines.
- Elles interviennent dans l'interaction cellule-cellule : contact, transfert d'information, ...
- Elles influencent le repliement des protéines
- Elles protègent les protéines contre les protéases
- La spécificité des groupes sanguins dépend de la fraction glucidique des glycoprotéines des globules rouges

Les principales glycoprotéines

- Les hormones hypophysaires : LH et FSH
- Les glycoprotéines du plasma: Orosomucoïdes, haptoglobine
- Les glycoprotéines du blanc d'œuf: ovalbumine.
- Les glycoprotéines végétales ou lectines, sont des réactifs utilisés pour leurs propriétés d'agglutination des globules rouges, leurs propriétés mitogènes, etc.

Les lipides

1. Définition :

Les lipides (du grec **lipos**, graisse, huile) sont caractérisés :

- Par une propriété physique : **solubilité**
- **Insoluble** dans l'eau (hydrophobe)
- Ils sont **miscibles** entre eux (liposolubles) , **Soluble** dans les solvants organiques non polaires: (méthanol (CH_3OH), chloroforme (CHCl_3), cyclohexane C_6H_{12} , éther ($\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$) , acétone (CH_3COCH_3))

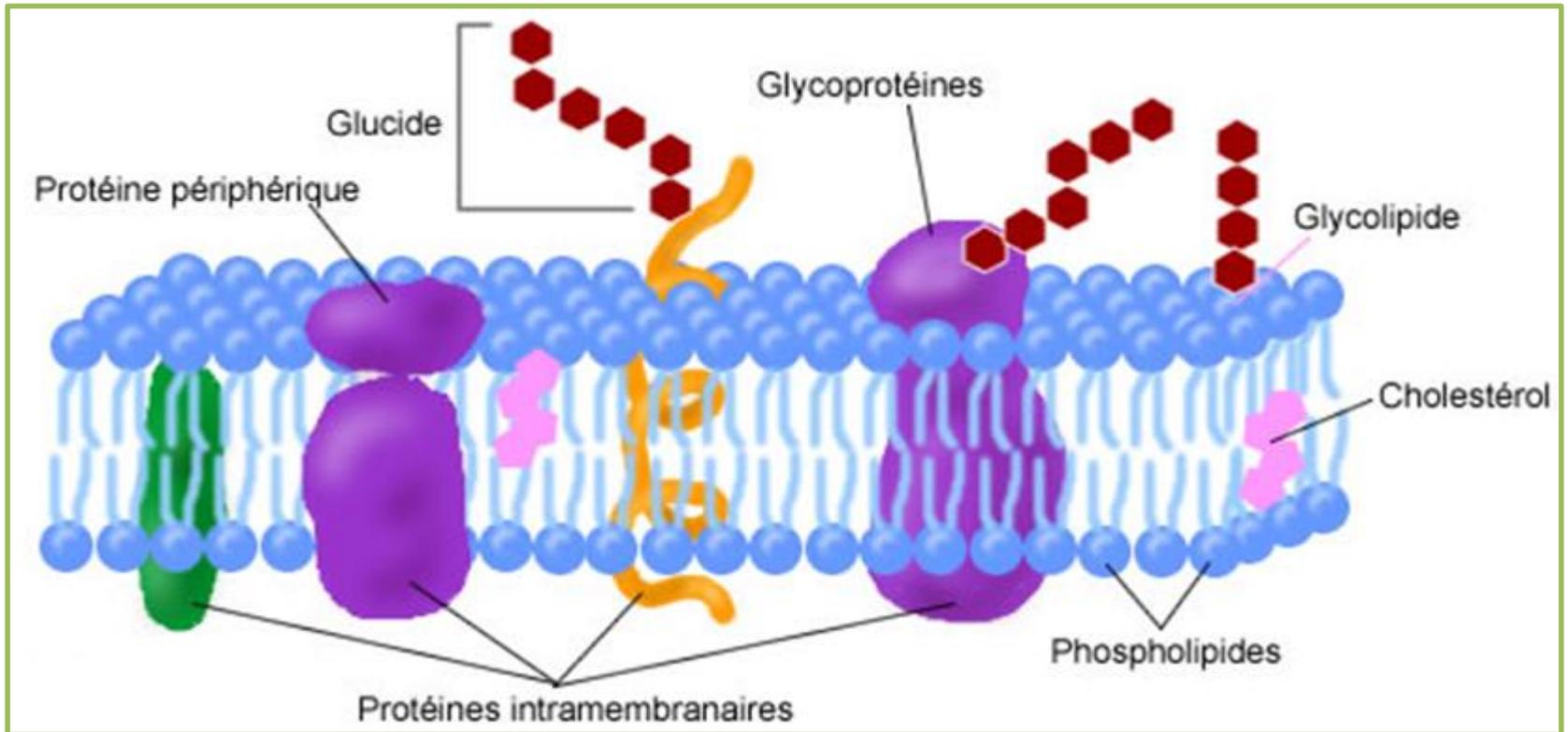
- Ce sont des molécules organiques (C,H,O)

- Sont synthétisés à partir d'unités d'acétyl-CoA

Rôle biologique

- Les lipides représentent environ **20 %** du poids du corps
- Ils sont une réserve énergétique mobilisable:
1g lipides → 9 Kcal
- Ils ont un rôle de précurseurs:
stéroïdes, vitamines, prostaglandines
- Deux acides gras polyinsaturés sont **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 (**C18:2**) et acide linoléique (**C18:3**)

- Les membranes ont une structure lipidique



- Les plaques d'athérome constituées de dépôt lipidique entraînent le durcissement des artères (athérosclérose).

Lipides

Lipides à base d'Acides Gras
(Lipides saponifiables)

Lipides Polyisopréniques
(Lipides insaponifiables)

Acides Gras

Lipides simples

Lipides complexes

AGS

AGI

Glycérides

Cérides

Stérides

Lipides phosphorés

Lipides soufrés

Lipides azotés

Lipides

Lipides à base d'Acides Gras
(Lipides saponifiables)

Lipides Polyisopréniques
(Lipides insaponifiables)

Terpénoïdes

Caroténoïdes

Quinones à chaîne
isopréniques

Stéroïdes

I. Les acides gras

Ils sont monoacides, linéaires, à nombre pair de carbone, soit saturés, soit insaturés

1. Les acides gras saturés

AGS



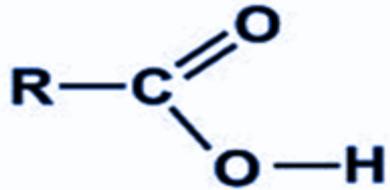
4C Acide butyrique

16C Acide palmitique

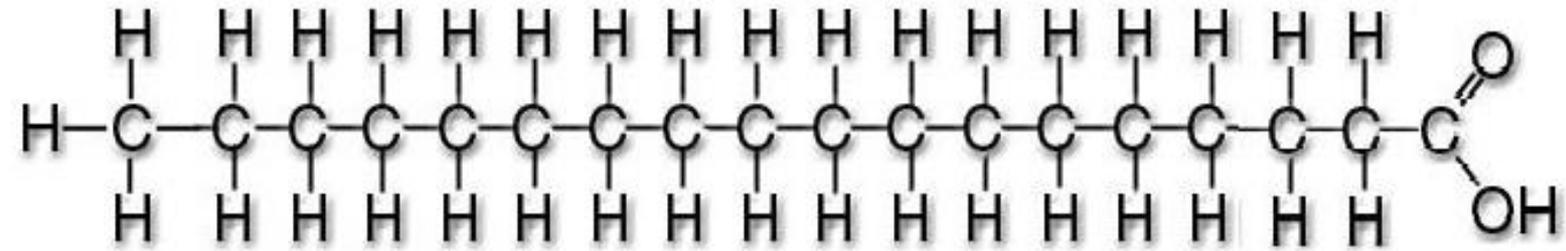
18C Acide stéarique

24C Acide lignocérique

Formule générale des Acides Carboxyliques



Formule développé d'un acide gras saturé

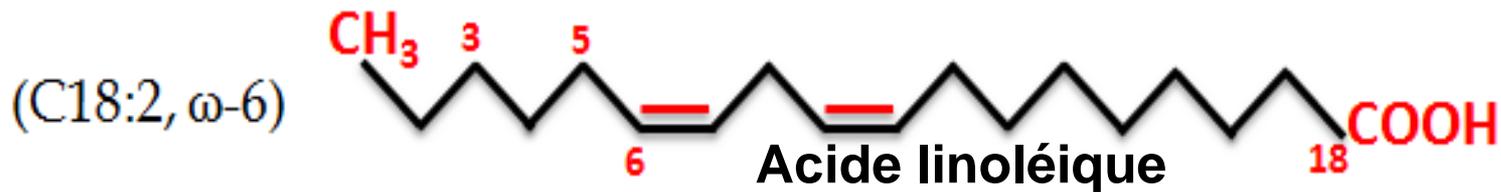


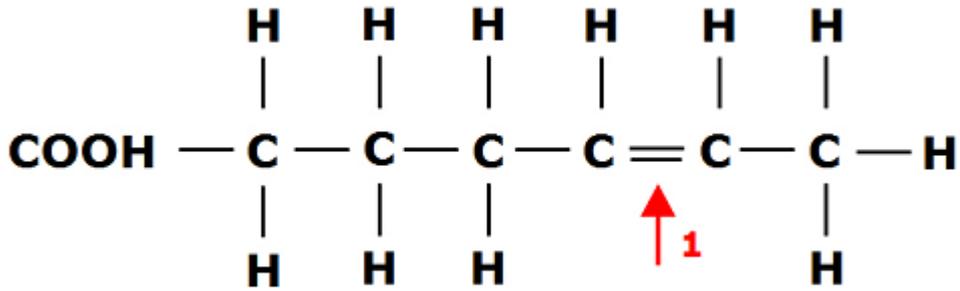
Acide stéarique

Formule topographique d'un acide gras



Exemples



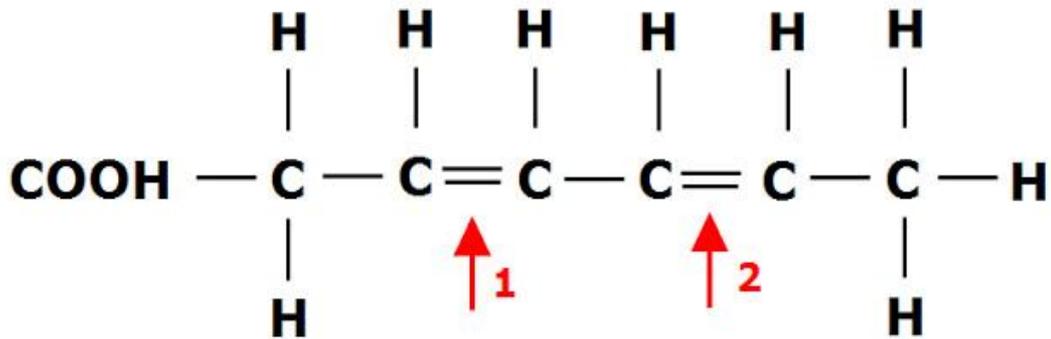


MUFA

Monounsaturated Fat

AGMI

Acide Gras Monoinsaturé



PUFA

Polyunsaturated Fat

AGPI

Acide Gras Polyinsaturés

TRANS

Processed Foods, Margarine, Shortening

SATURATED

Animal Fat, Butter, Lard

POLYUNSATURATED

Fish & Vegetable Oils – sunflower, canola, corn

MONOUNSATURATED

Olive Oil, Nuts, Avocados

Acide stéarique
C 18:0



Acide butyrique (C 4:0) (beurre, métabolisme des bactéries)

Acide lignocérique (C 24 :0) lipides du tissu nerveux

Sources d'acides gras saturés (AGS)

Exogènes (alimentaire)

- Viandes, charcuteries, lait et dérivés (fromages)
- **Les plus athérogènes** : acide laurique (C12:0) , myristique (C14:0) et palmitique (C16:0)

Endogène : biosynthèse par la voie malonique

Recommandations nutritionnelles (2010) :

La somme des trois AG athérogènes est fixée à
8 g /j contre 12 g /j pour l'ensemble des AGS

H₃C



C16:0

Acide palmitique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$

Le premier carbone est le carboxyle

2. Les acides gras insaturés

AGI

2.1. Les acides gras monoinsaturés

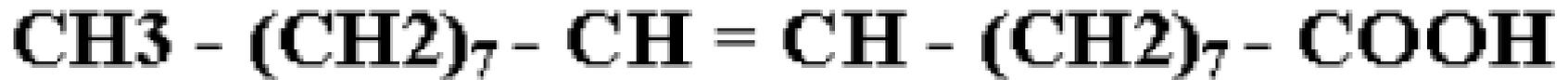
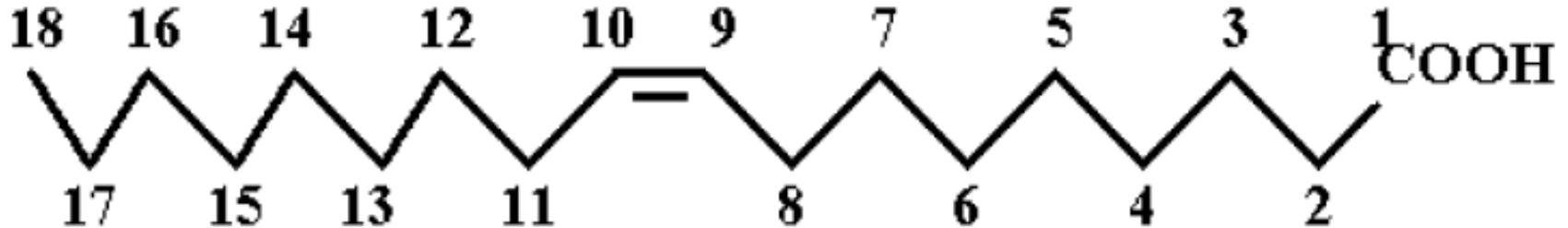
AGMI

Dans les acides gras insaturés, la position de la première double liaison peut s'exprimer:

- soit en partant du carboxyle (1^{er} carbone) ; le symbole est Δ
- soit en partant du méthyl (dernier carbone); le symbole est oméga ω

L'acide oléique C18:1 w9

L'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (w9) ce qui s'écrit C18 : 1 w9

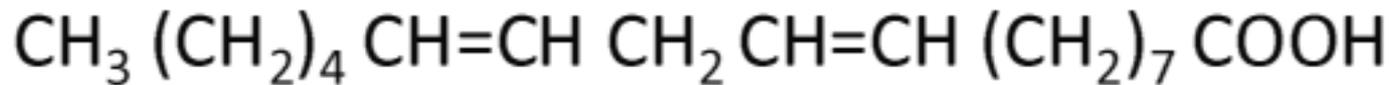
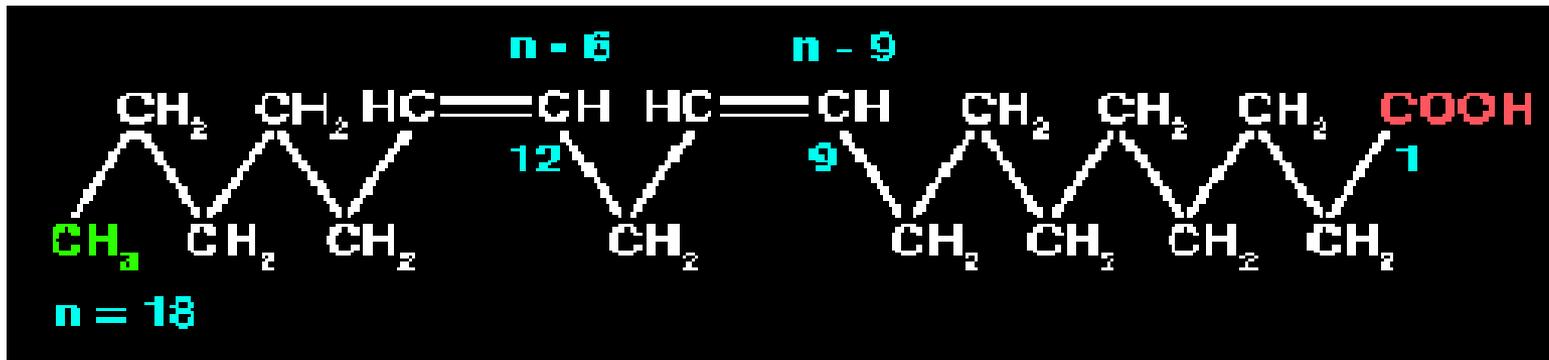


C'est un acide gras très abondant dans les graisses végétales et animales

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

A. Famille linoléique (w6)

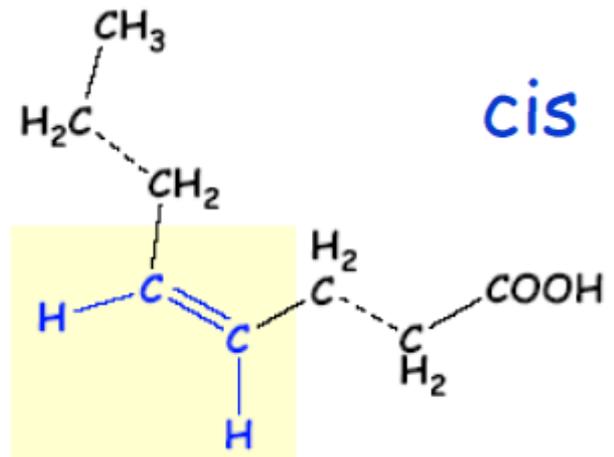
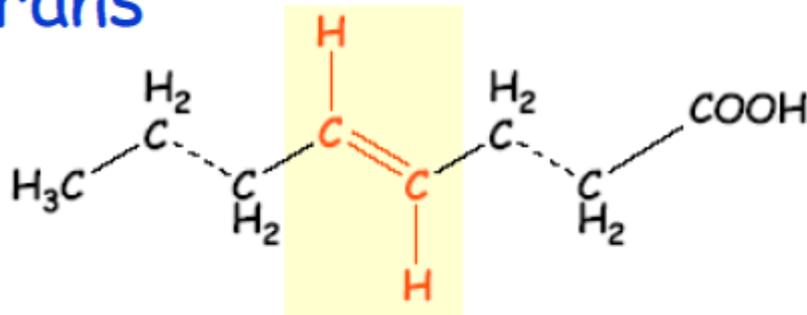
- Acide linoléique C18 : 2 w6



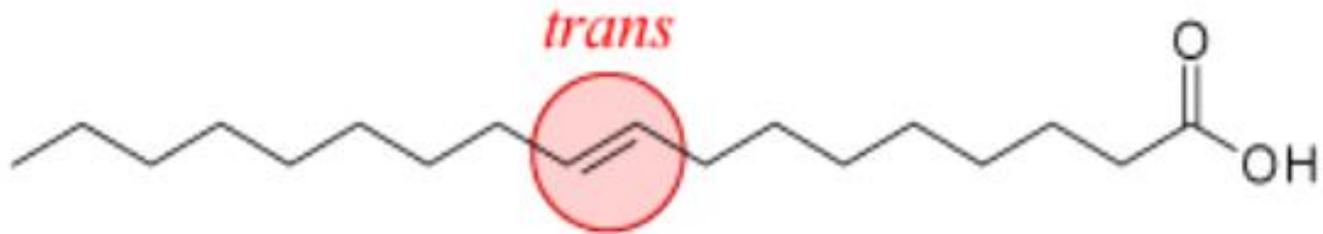
- L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : **3-4 g**)
- C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons (w6, 9)
- Il conduit par **voie enzymatique** à l'acide arachidonique dans l'organisme

Un acide gras trans est un AGI possédant **une** ou **plusieurs** doubles liaisons de configuration géométrique **trans**.

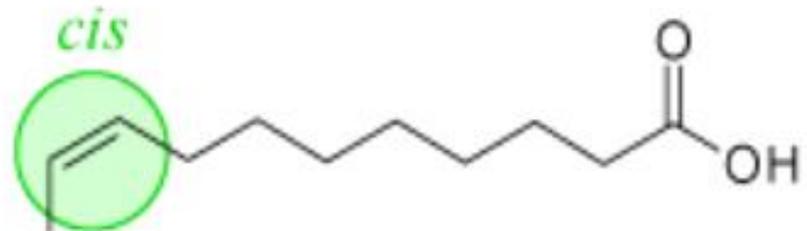
trans



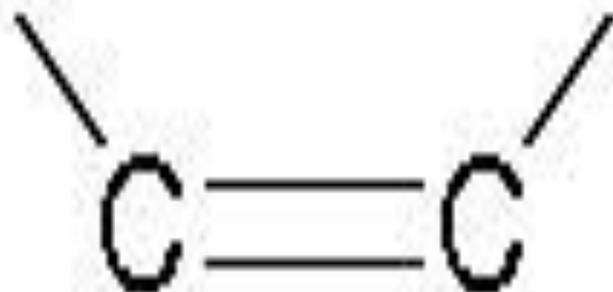
Acide trans-9-octadécénoïque



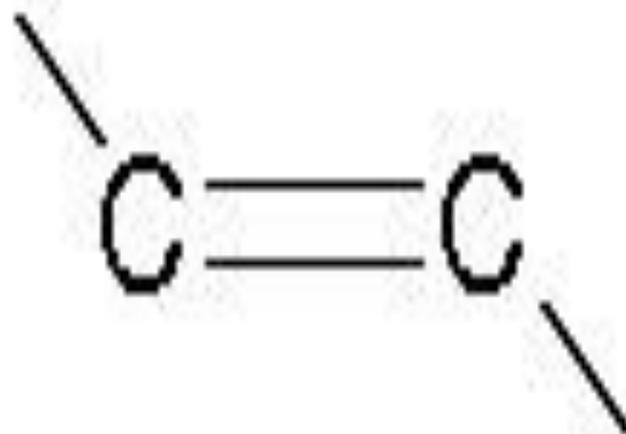
acide oléique (ω 9)



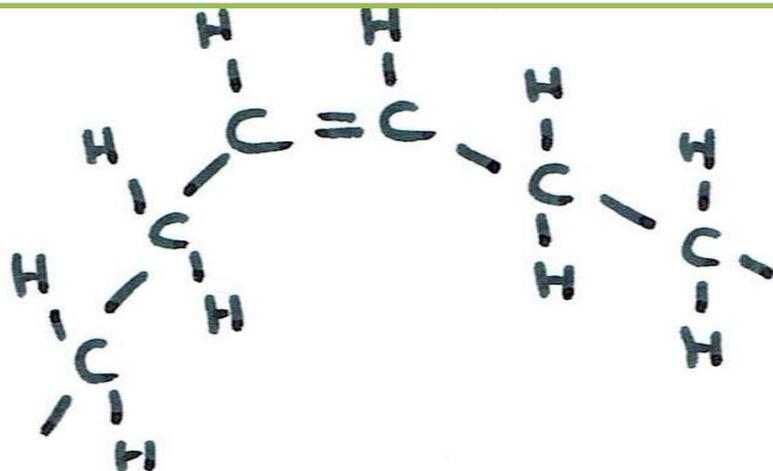
Acide cis-9-octadécénoïque



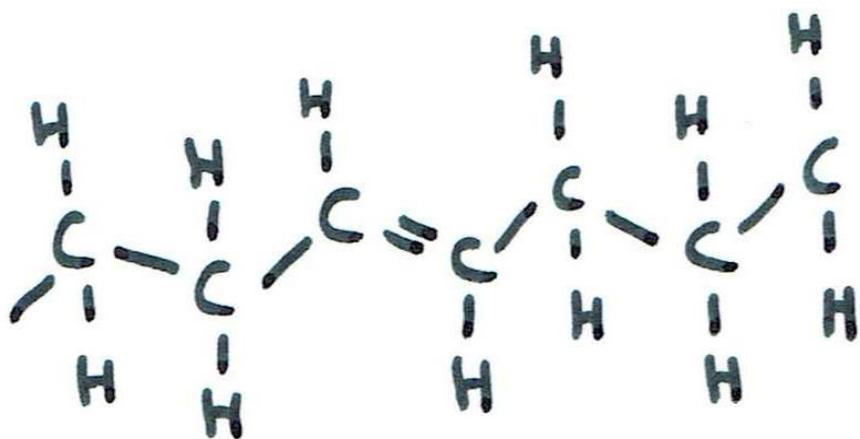
Liaison "cis"
("bateau")



Liaison "trans"
("chaise")

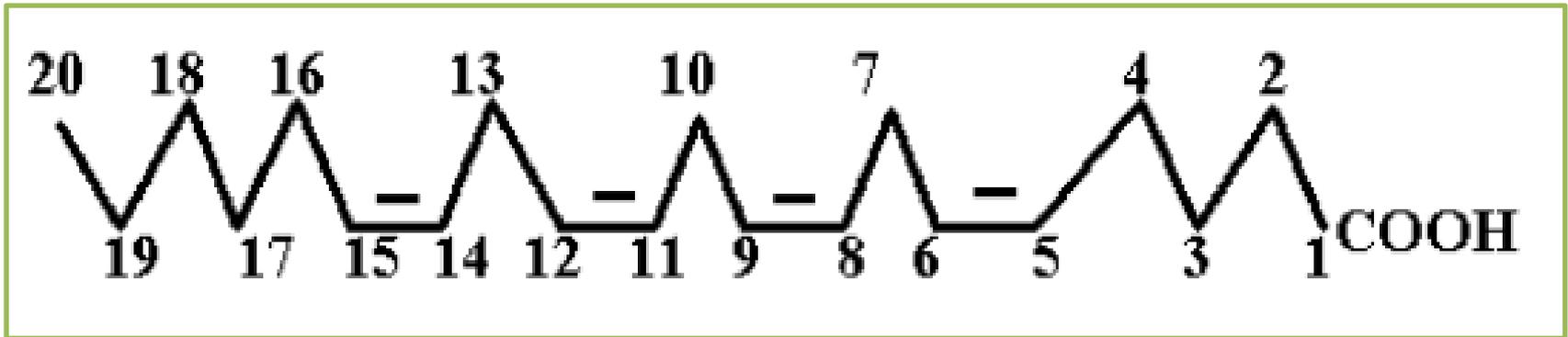


Cis



Trans

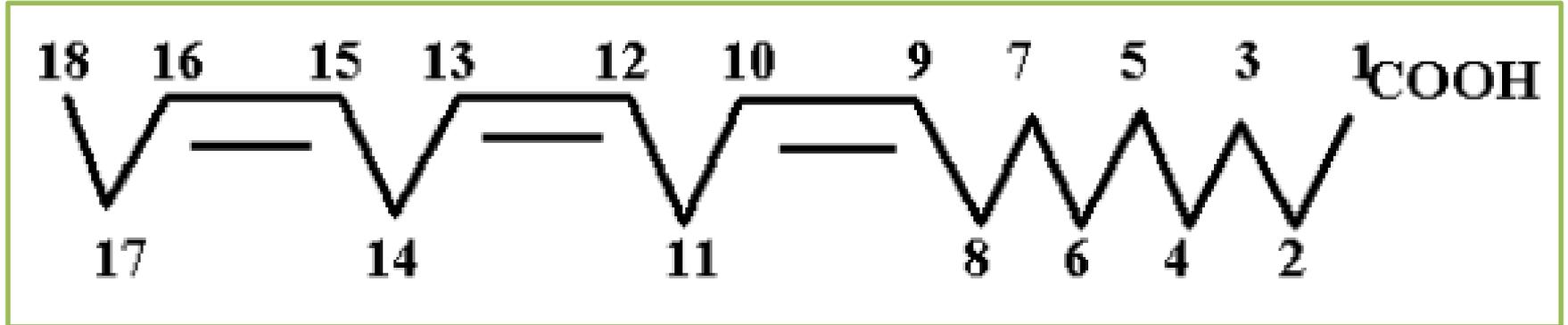
- Acide arachidonique C20 : 4 w6



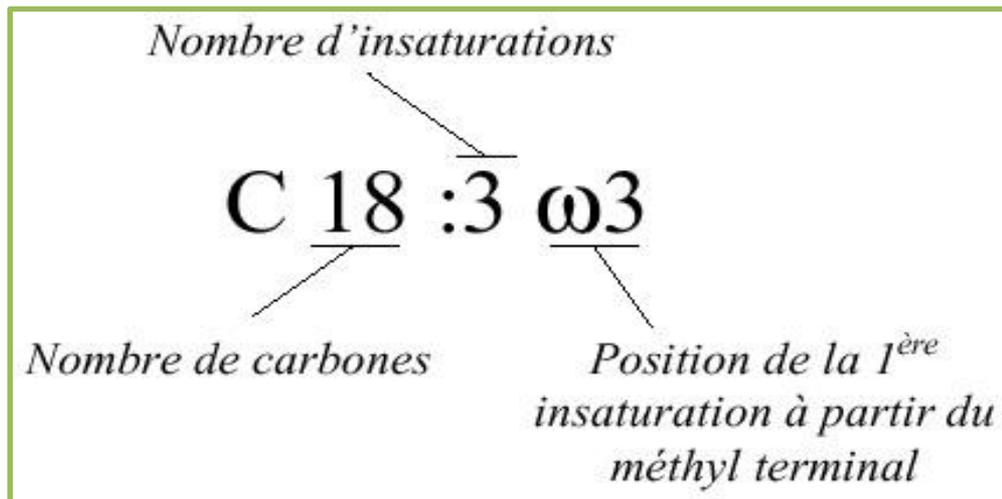
- Il possède 4 doubles liaisons en w6, 9, 12, 15
- L'acide linoléique donne naissance dans l'organisme à l'acide arachidonique à 20 C et 4 doubles liaisons.
- En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide arachidonique devient indispensable

B. Famille linoléénique ($\omega 3$)

- Acide α linoléénique C18 : 3 $\omega 3$



- Il possède 3 doubles liaisons en $\omega 3, 6, 9$



Propriétés des acides gras

A. Propriétés physiques:

a. Solubilité :

- L'acide butyrique à 4C est soluble dans l'eau, puis la solubilité des acides gras baisse progressivement et ils sont insolubles à partir de 10C
- Soluble dans les solvants organiques non polaires (méthanol, chloroforme (CHCl_3), cyclohexane C_6H_{12} , éther ($\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$), acétone (CH_3COCH_3)

b. Le point de fusion :

- Augmente avec le nombre de C
- Diminue quand le nombre de doubles liaisons augmente
- Ils sont liquides à 20°C si $n < 10$
- solides si $n = 10$

On désigne par « **point de fusion** » la température de passage (changement de phase) de l'état solide à l'état liquide

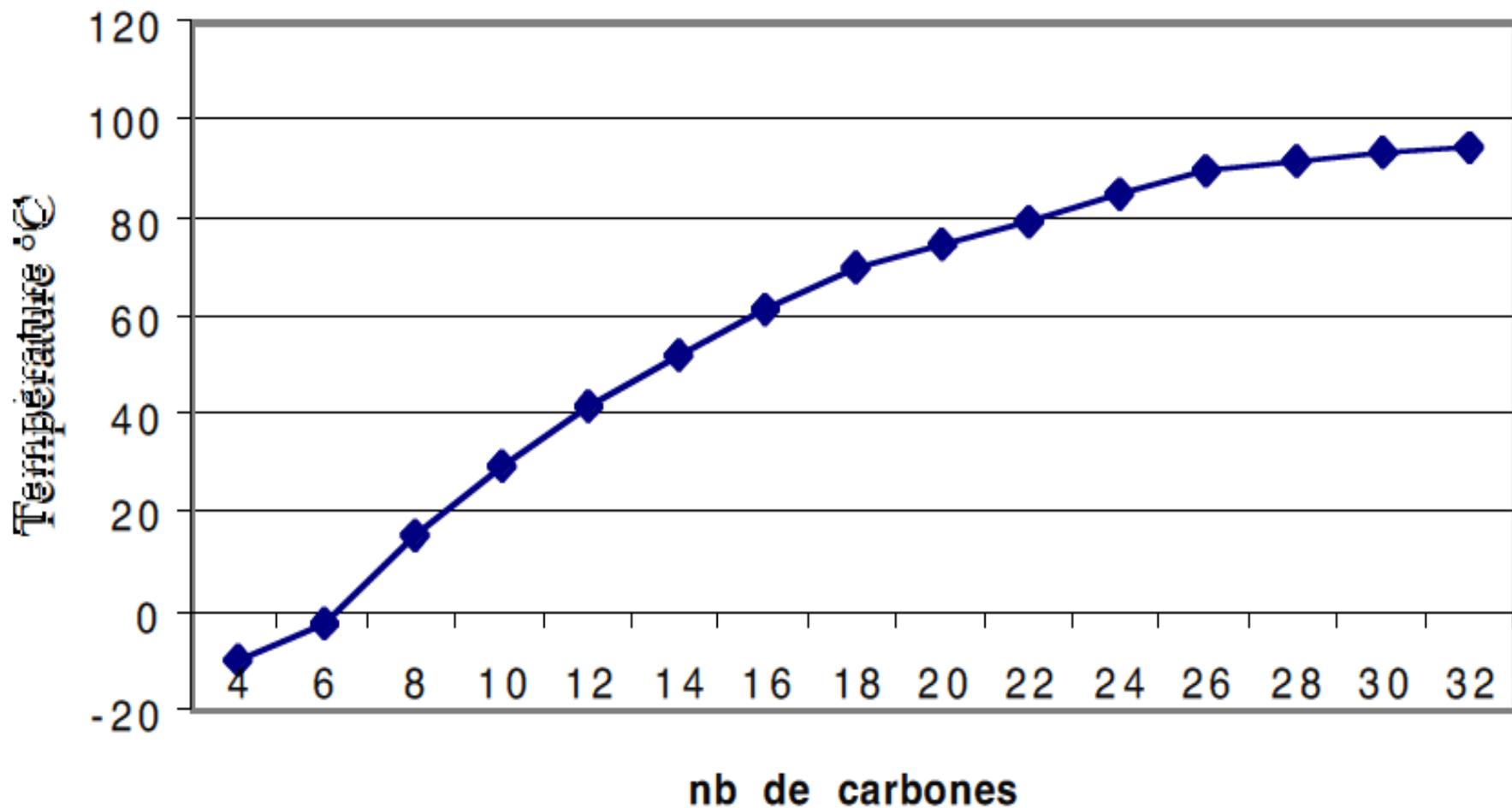
Le point de fusion augmente avec la longueur de la chaîne.

Par contre, plus il y a de doubles liaisons plus le point de fusion est bas

Une insaturation crée un « coude » rigide dans la molécule, ceci « désorganise » les interactions possibles entre chaînes carbonées

Ainsi, le beurre, (d'origine animale), riche en acides gras saturés est solide, alors que les huiles d'origines végétales, riches en acides gras insaturés, sont liquides

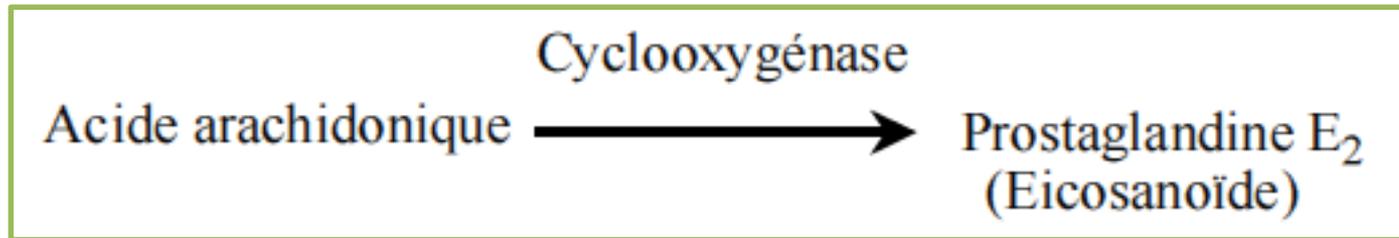
Température de fusion des acides gras saturés



B. Propriétés chimiques

a. Oxydation des doubles liaisons

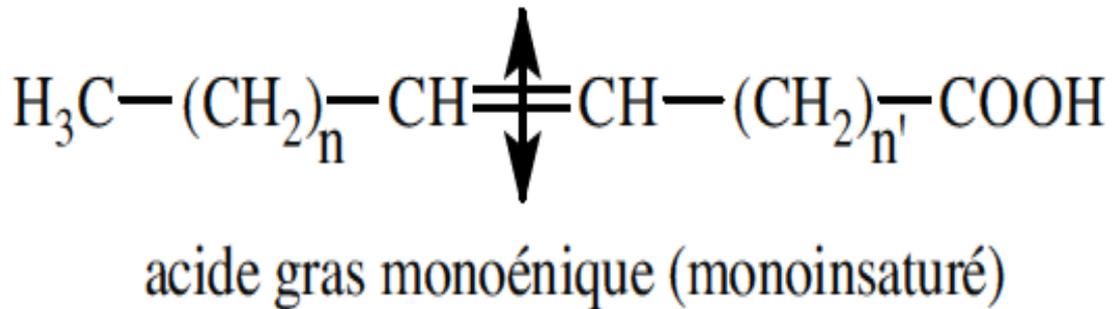
- L'oxydation par l'oxygène de l'air conduit au **rancissement** des graisses
- L'oxydation enzymatique intracellulaire de l'acide arachidonique par la cyclooxygénase (cyclisation + oxydation) conduit aux prostaglandines qui sont des médiateurs très actifs, très rapidement dégradés



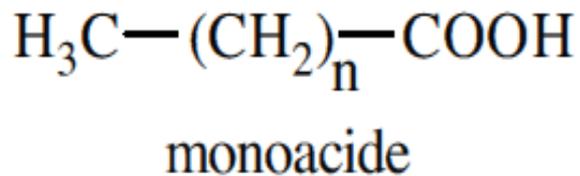
PROSTAGLANDINES

- Contraction des muscles lisses (intestin, utérus, vaisseaux)
- Régulation des métabolismes
- Agrégation plaquettaire

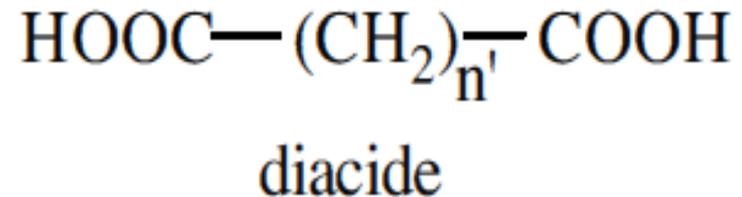
Les oxydants puissants (ozone, ion permanganate en milieu alcalin) provoquent la scission de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides



Oxydant puissant



+



L'oxydation chimique

- L'auto-oxydation des huiles et des graisses à l'air libre a pour résultat :

le rancissement qui produit des peroxydes puis, par rupture de la chaîne, des aldéhydes responsables de l'odeur, et des acides (tous toxiques)

la siccativité : des huiles polyinsaturées comme l'huile de lin, par fixation du dioxygène, se polymérisent en vernis et solides imperméables.

L'oxydation biologique

les lipides insaturés des membranes subissent une dégradation lors d'agression oxydative (irradiation ultra-violette, espèces réactives de l'oxygène comme les peroxydes ou les radicaux libres)

La vitamine E, composé terpénique, a un effet protecteur contre cette dégradation.

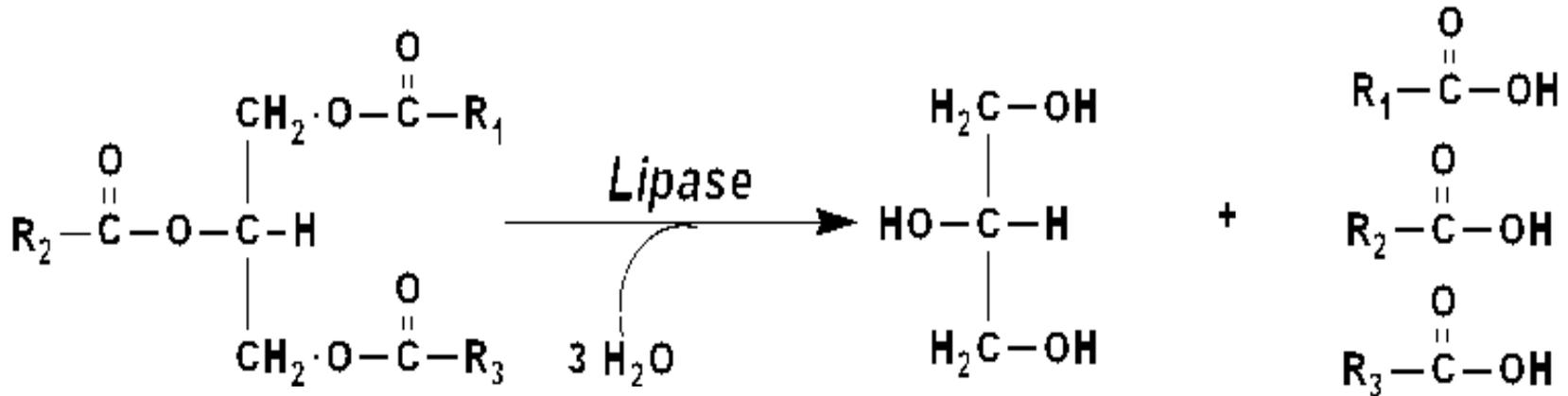
les oxygénations enzymatiques, par différentes oxygénases, du précurseur acide arachidique conduisent aux médiateurs des familles des prostaglandines, leucotriènes et tromboxanes.

RANCIDITY

Hydrolytic Rancidity

Oxidative Rancidity

Hydrolytic Rancidity



Triacylglycerol

Glycerol

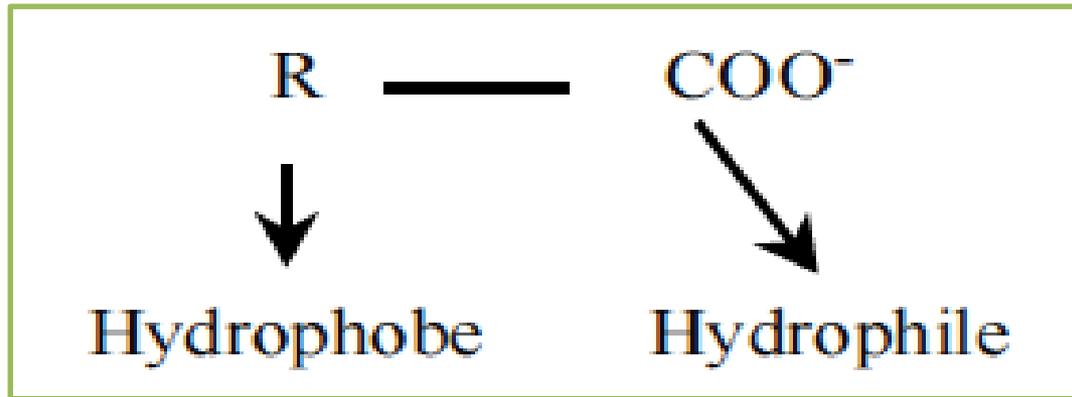
Free fatty acids
(Volatile bad odor)

b. Formation de sels de sodium ou potassium

- Ce sont des savons à propriétés moussantes, mouillantes et émulsionnantes

- Dans l'eau les savons se dissocient en $\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$

L'anion a 2 pôles:



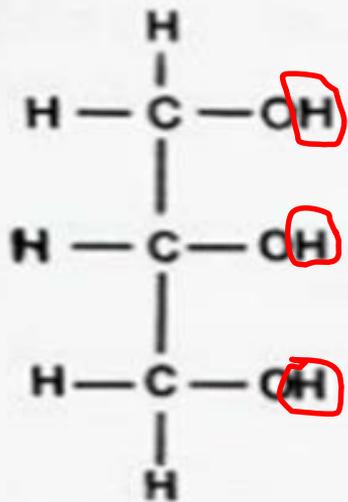
- Ces molécules appelées **amphiphiles** ou **amphipathiques**, sont tensioactives: elles abaissent la tension superficielle de l'eau

II. Les lipides simples

Glycérine = glycérol

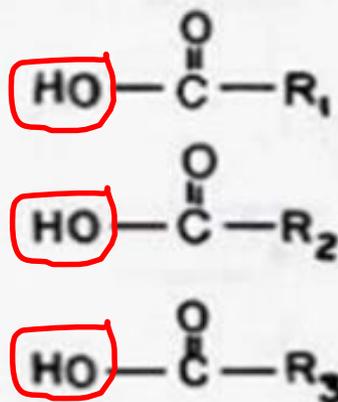
1. Les glycérides

- Ce sont des esters d'Acides Gras et de Glycérol

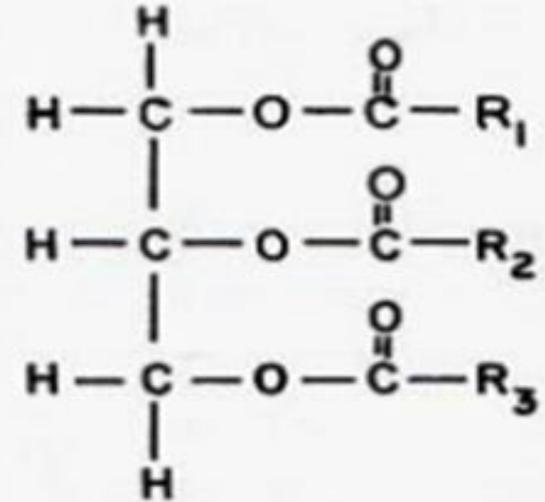
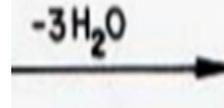


Glycerol

+



3 Fatty acids

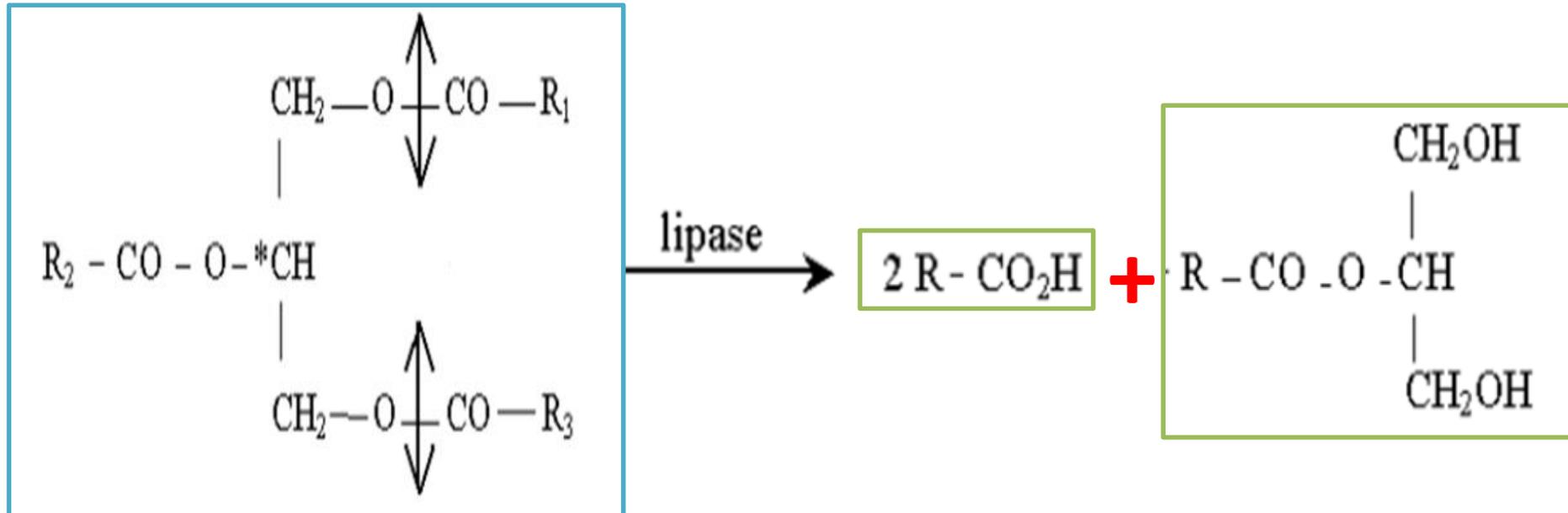


Triglyceride

- Si les 3 AG sont identiques, le triglycéride est homogène
- s'ils sont différents, il est hétérogène

- Ce sont les lipides naturels les plus nombreux
- Présents dans le tissu adipeux (graisses de réserve)
- Dans de nombreuses huiles végétales
- Ils représentent une réserve énergétique importante chez l'homme
- Ils sont solubles dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides (ils sont très apolaires)

- La lipase, enzyme du suc pancréatique, hydrolyse les triglycérides alimentaires en **monoglycéride + 2 AG**



Triglycérides

2AG

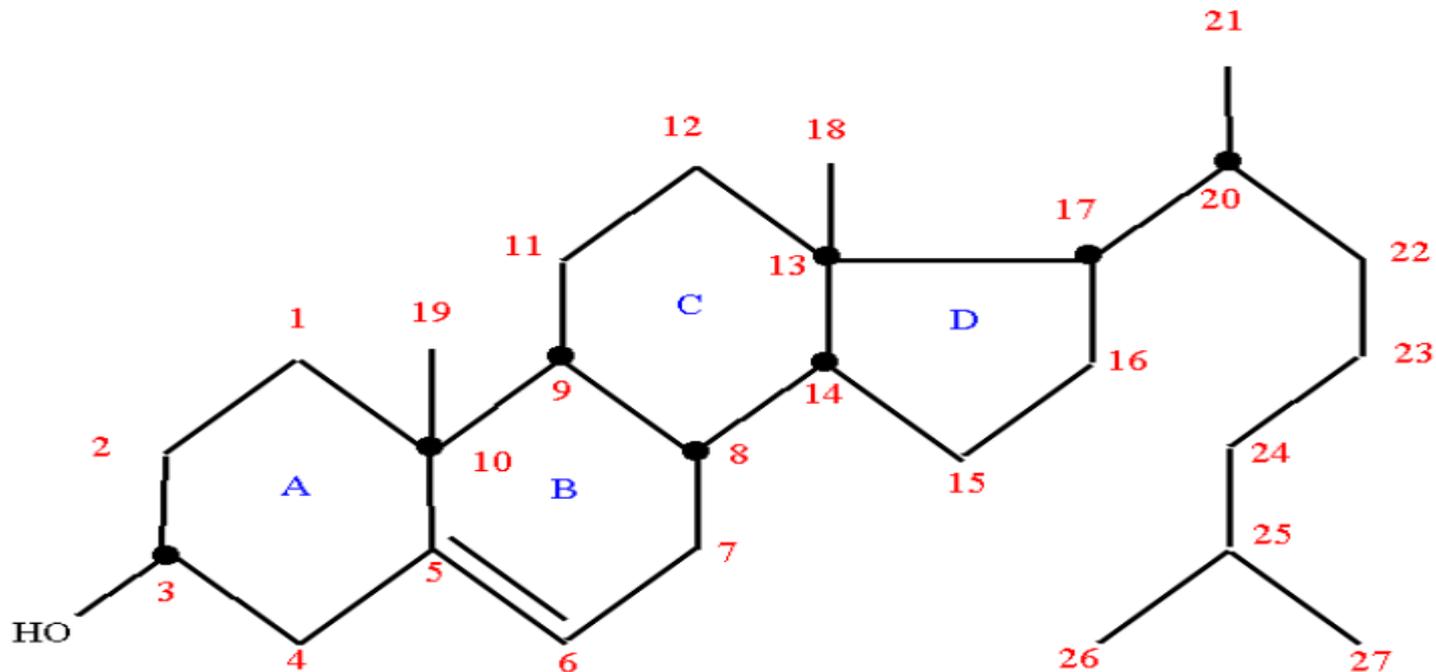
Monoglycéride

- Dans le tissu adipeux, l'hydrolyse est complète car elle fait intervenir la lipase **hormonosensible**, puis une **monoglycéride lipase** pour donner:

Glycérol + 3 AG

2. Les stérides

- Ce sont des esters du cholestérol
- Le cholestérol est une structure composée de 3 cycles hexagonaux + un cycle pentagonal correspondant au cyclopentanoperhydrophénanthène
- Il possède une fonction alcool secondaire en C3 et une double liaison en Δ^5



- Le stéride est formé par estérification d'un AG sur la fonction alcool en 3 du cholestérol
- Le **cholestérol** est apporté dans l'alimentation et synthétisé par le foie ; il est transporté dans le sang dans les **lipoprotéines**
- C'est un constituant des membranes (rôle dans la fluidité)
- Le cholestérol sert dans l'organisme à la synthèse de 3 groupes de molécules:
 - ❖ Les hormones stéroïdes (cortisol, testostérone...)
 - ❖ **La vitamine D3**
 - ❖ Les acides biliaires

Les différentes lipoprotéines

Il existe plusieurs groupes de lipoprotéine, classés en fonction de leur densité :

- les **chylomicrons**

- les **VLDL**, pour very low density lipoproteins (lipoprotéines de très faible densité)

- les **IDL**, les lipoprotéines de densité intermédiaire

- les **LDL**, les lipoprotéines de faible densité

- les **HDL**, lipoprotéines de haute densité

Les chylomicrons et les VLDL apportent des acides gras aux cellules

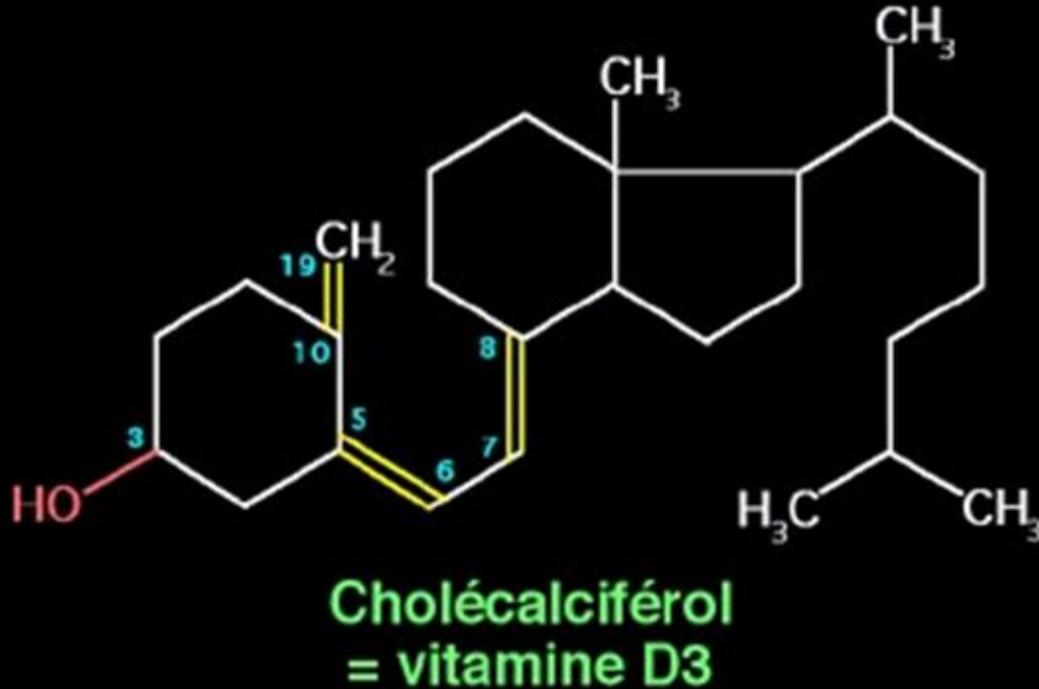


les HDL transportent le cholestérol en dehors de la circulation sanguine

Les LDL fournissent le cholestérol aux cellules



La vitamine D3 ou Cholécalférol



Elle est synthétisée à partir d'un précurseur le 7-déhydrocholestérol, présent dans la peau, qui se transforme en vitamine D3 (qui est une prohormone), sous l'effet des UV

Elle est métabolisée dans le foie où une 25-hydroxylase la transforme en 25-OH-vitamine D3 puis cette dernière est hydroxylée dans le rein par une 1-hydroxylase pour donner la 1,25-dihydroxyvitamine D3 ou calcitriol qui est une hormone

Le calcitriol est responsable de toutes les propriétés de la vitamine D3

La vitamine D3 est une vitamine liposoluble qui prévient le rachitisme en favorisant la fixation du calcium sur l'os

SOURCES NATURELLES DE VITAMINE D

huile de foie de morue

saumon frais sauvage

saumon rosé en conserve

maquereau, sardines, thon

lait entier, céréales

beurre, fromages

jaune d'oeuf, jus d'orange

exposition au soleil





huile de foie de morue

beurre

exposition au soleil

céréales

sardines



lait entier,



jaune d'oeuf,



fromages

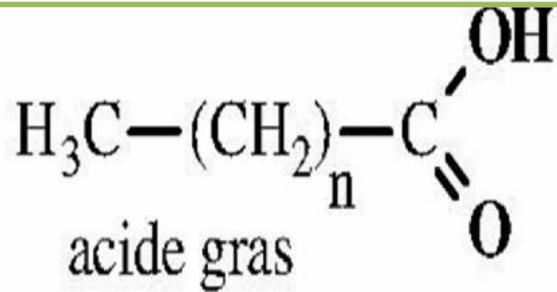


saumon frais

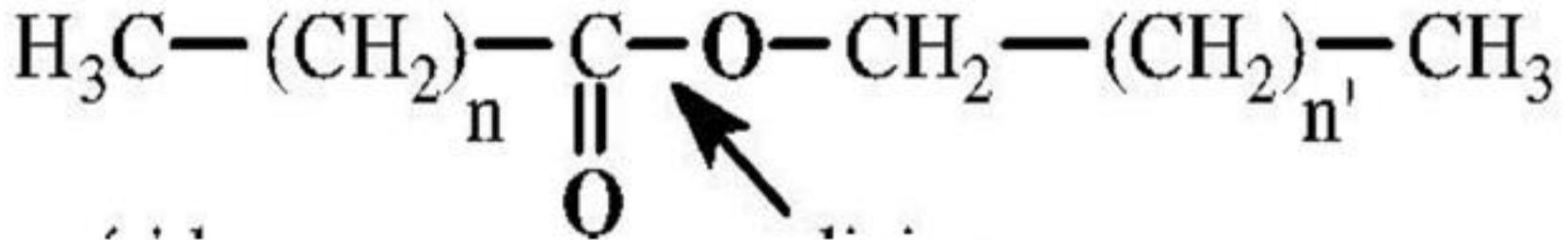
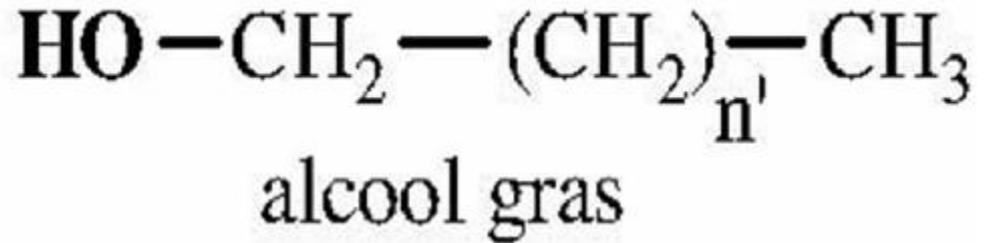
La vitamine D3 est une vitamine liposoluble qui prévient le rachitisme en favorisant la fixation du calcium sur l'os

3. Les cérides

Monoesters d'acides gras et d'alcools aliphatiques à longue chaîne « alcool gras »



+



liaison ester



Cire d'abeille



Cire du cachalot

Utilisation des cérides dans l'industrie des cosmétiques (lotions, pommades, crème, fards...) et des enduits



III. Les lipides complexes

Ces hétérolipides contiennent des groupes phosphate, sulfate ou glucidique. Ils sont classés par rapport à la molécule qui fixe les acides gras :

- soit le **glycérol** qui se distingue des **acylglycérols** par l'hétérogroupe qui sont subdivisés en :

❖ **Glycérophospholipides**

❖ **Glycéroglycolipides**

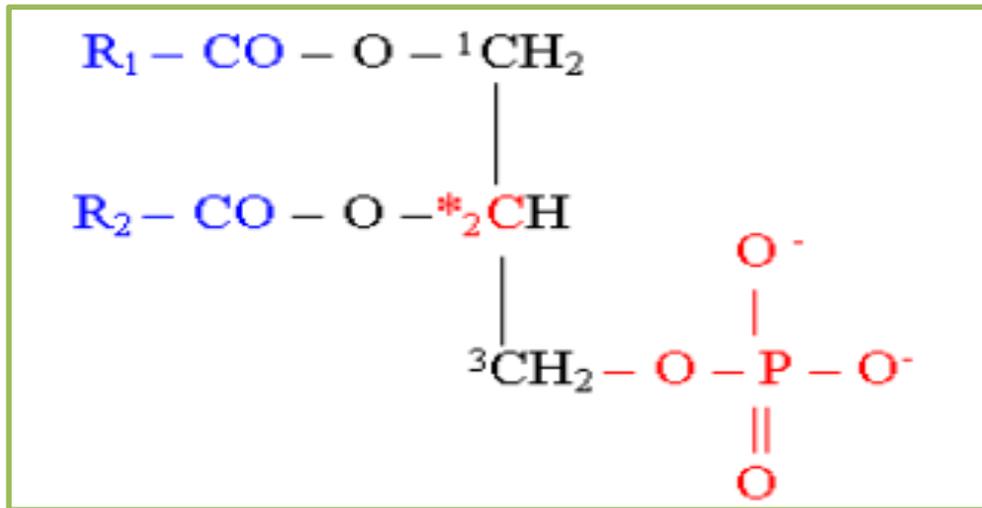
- soit une base **sphingoïde** (dialcool aminé) qui définit les **sphingolipides**

1. Glycerophospholipides

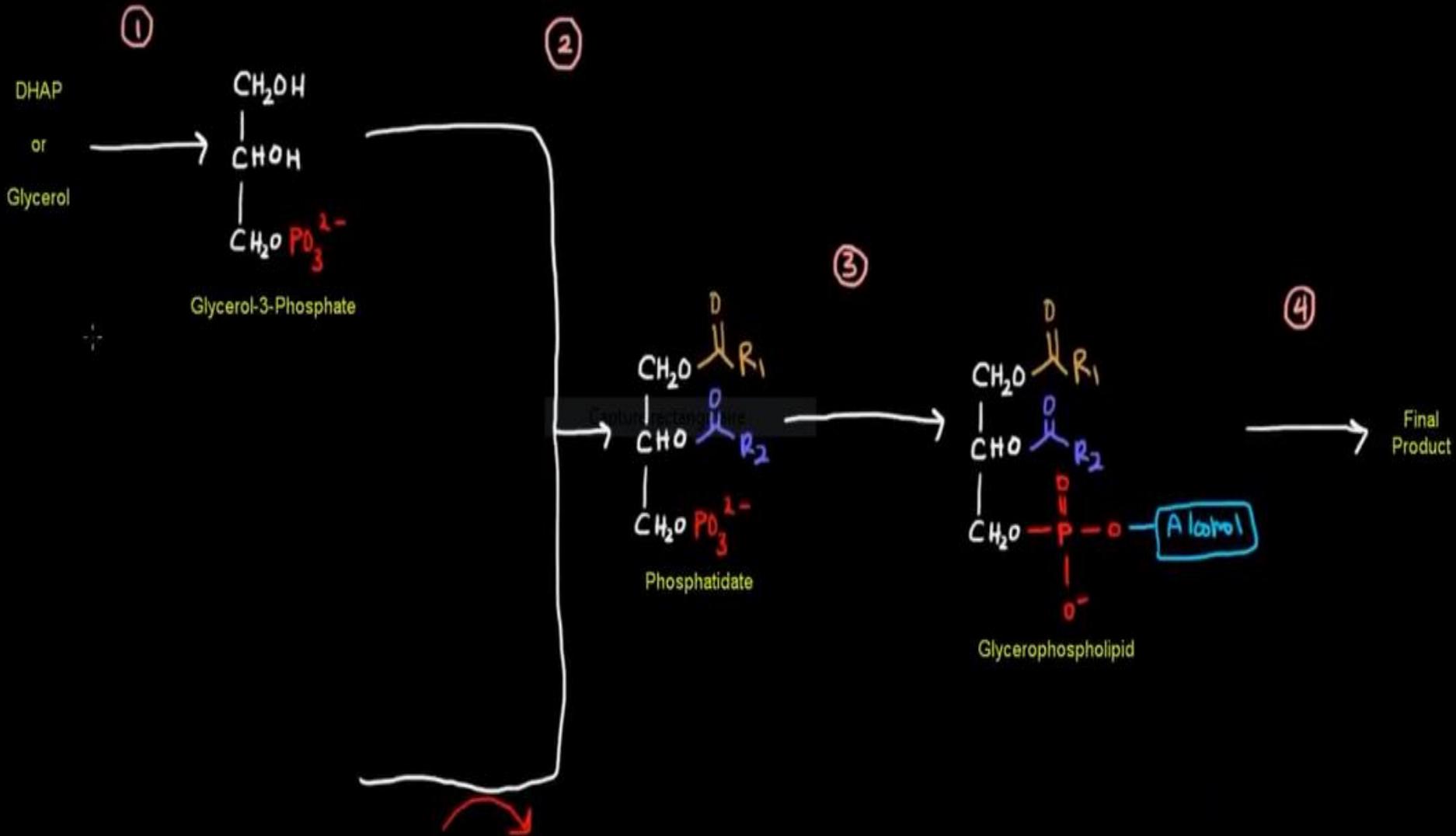
1.1. L'acide phosphatidique

C'est l'élément de base des glycérophospholipides

Acide phosphatidique = Glycérol + 2 Acides Gras + H₃PO₄

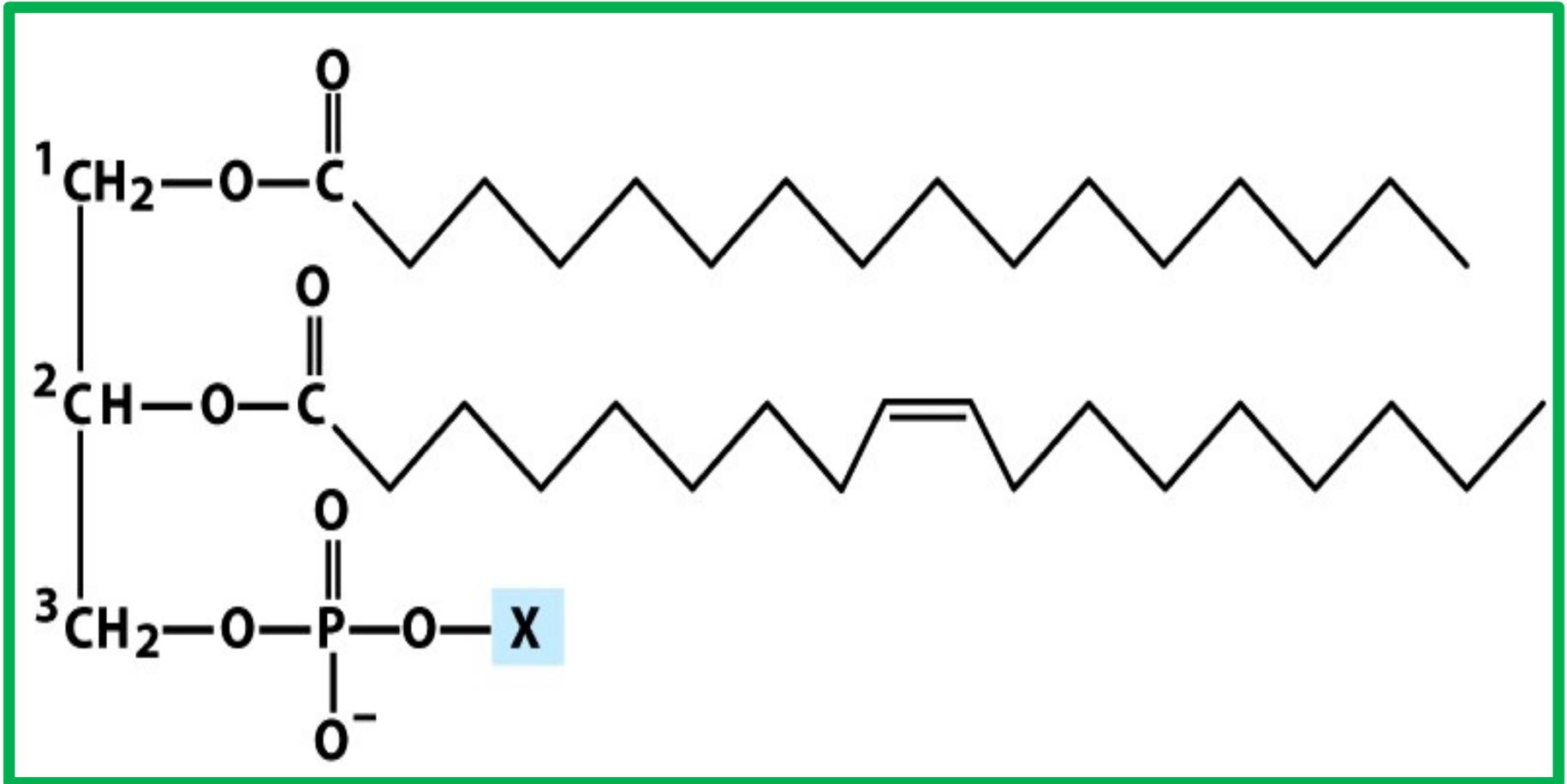


- Les deux acides gras ont une chaîne longue ($\geq 14C$), l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.
- L'acidité de la molécule provient des 2 H mobiles libres de l'acide phosphorique



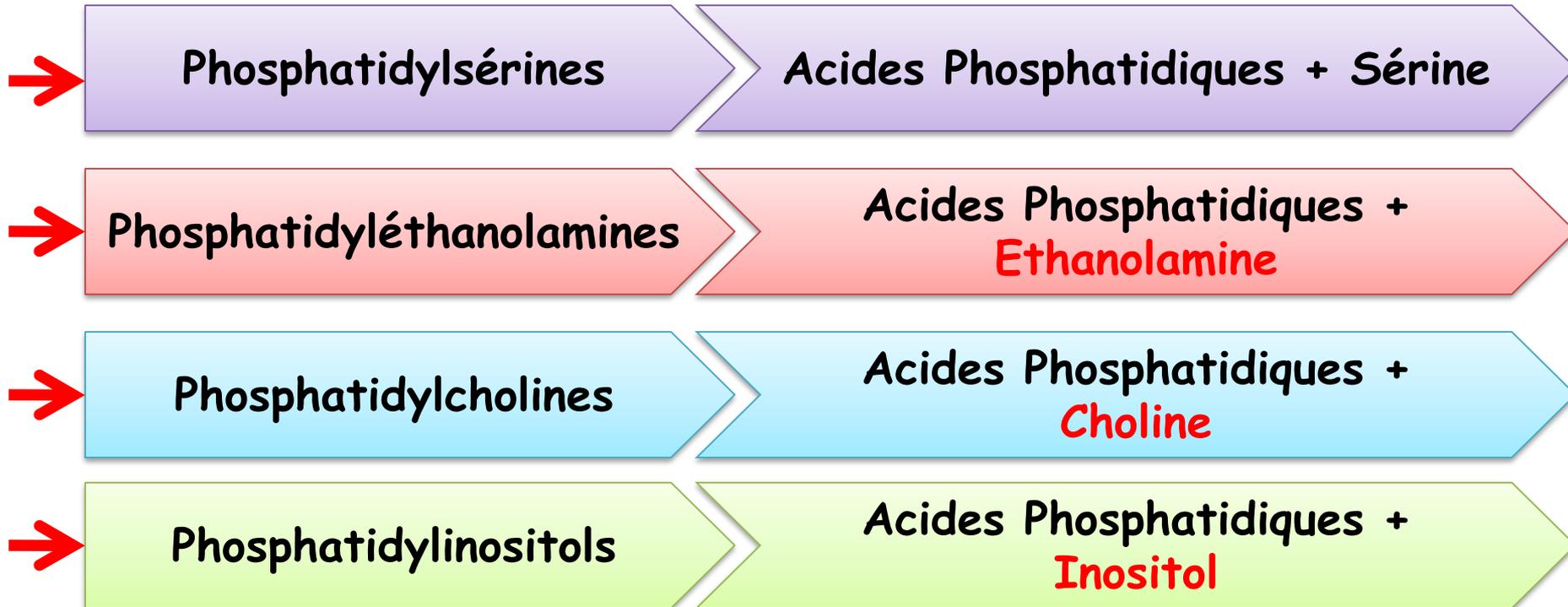
1.2. Les glycérophospholipides

Ils sont constitués d'acide phosphatidique + alcool

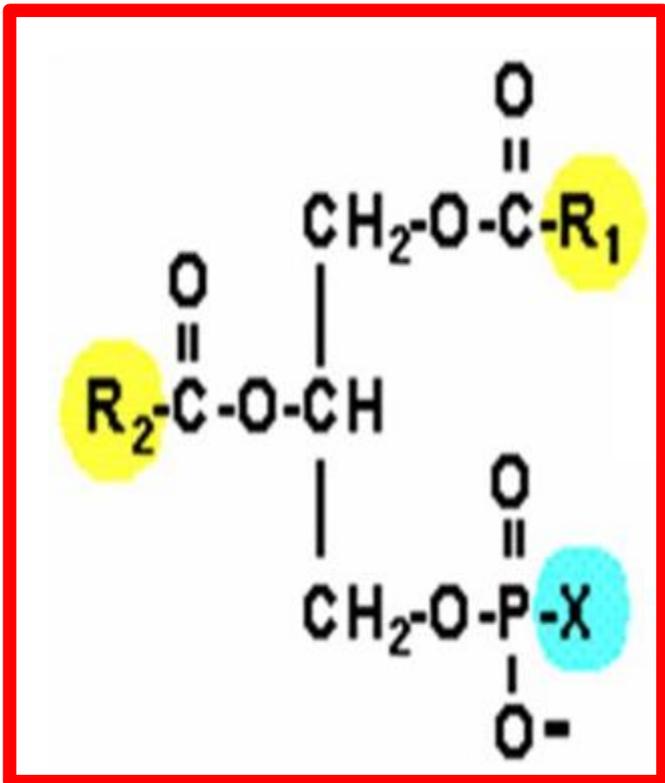


Les différentes classes de glycérophospholipides

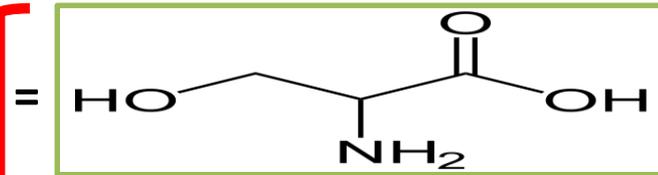
- Le lipide se forme par fixation d'un alcool sur l'acide phosphatidique
- Selon l'alcool, on obtient des classes différentes de lipides



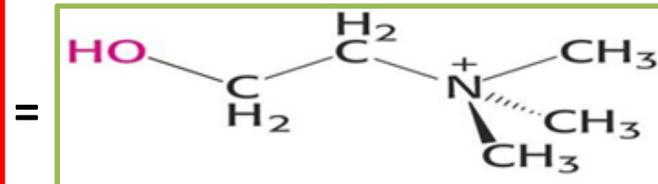
R_1, R_2 = ACIDES GRAS



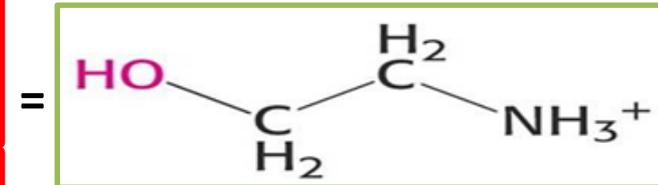
X



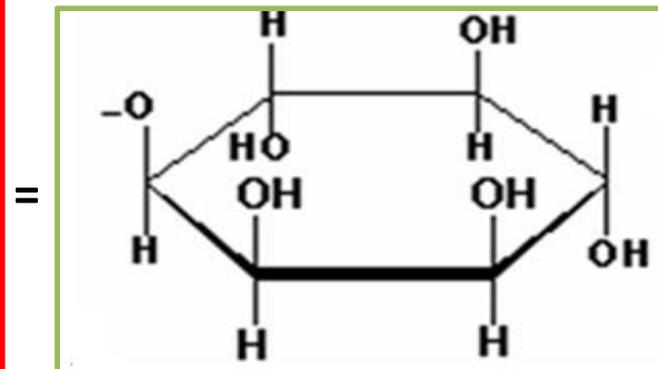
Serine



Choline



Ethanolamine



Inositol

Propriétés des Glycérophospholipides (Suite)

Ce sont des molécules **amphotères** car elles possèdent à la fois:

- une fonction acide apportée par H_3PO_4
- une fonction basique apportée par l'alcool aminé (sérine, thréonine) ou par la choline

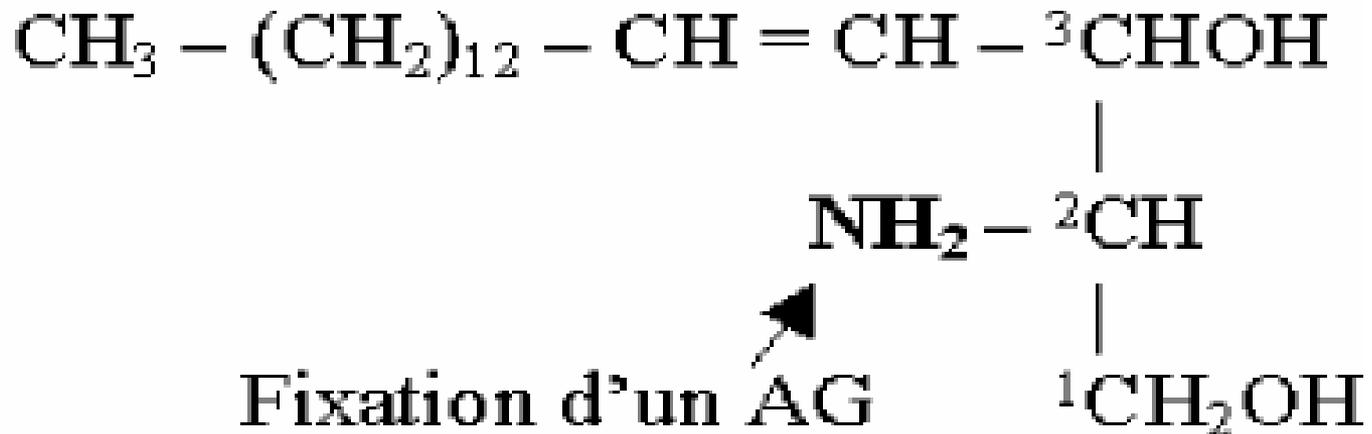
Molécule **hydrolysable**

- Chimique
- Biologique : enzymatique (phospholipases)

1.3. Les Sphingolipides

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

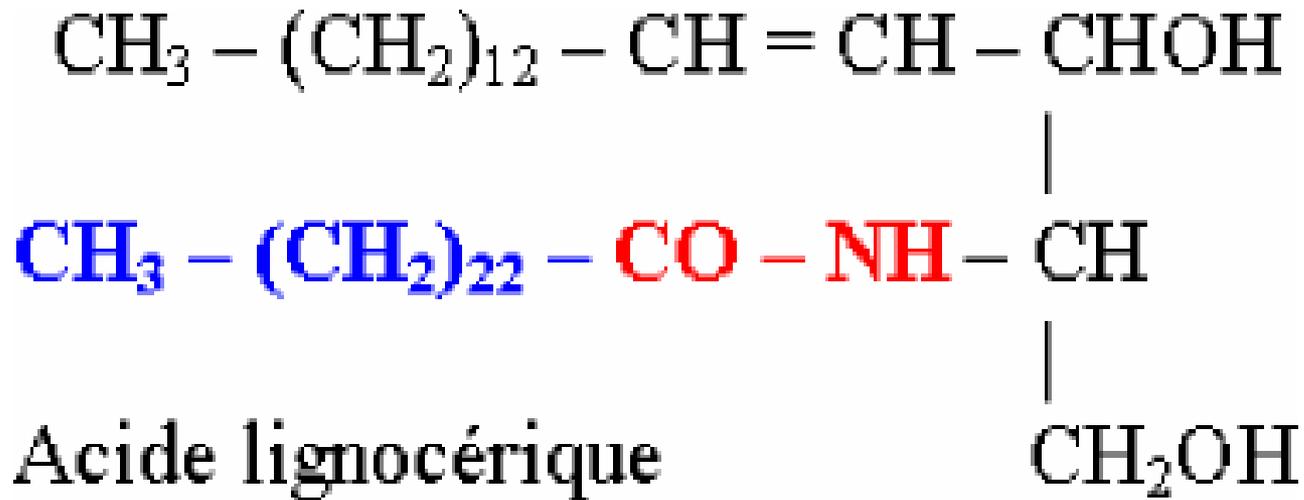
AG + NH₂ de la sphingosine



Sphingosine

1.3.1. Acylsphingosine ou Céramide

- Le plus simple des sphingolipides est le céramide ou acylsphingosine



- L'acide gras est saturé et à longue chaîne

- Le Céramide est un second messenger intracellulaire

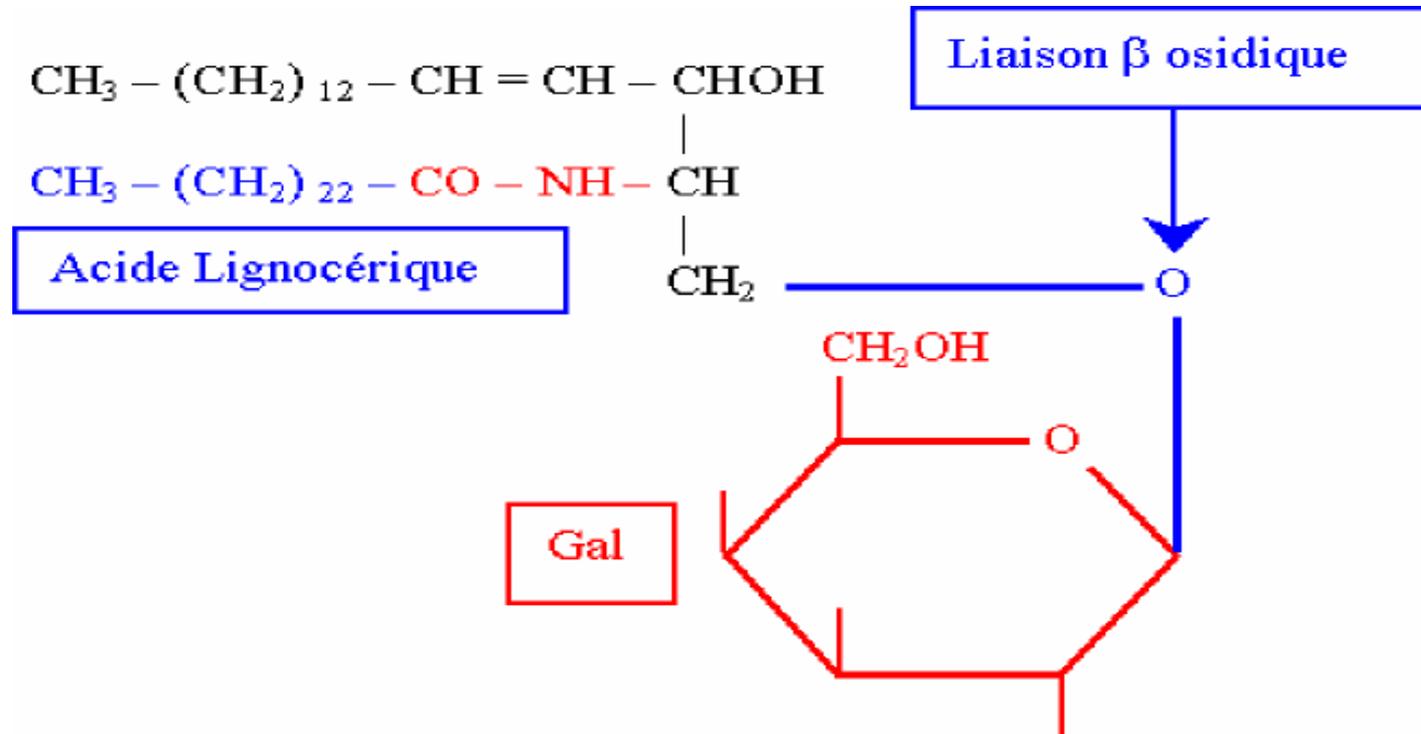
- Au pH du sang, la molécule est ionisée.
- On les trouve dans le tissu nerveux (graines de myéline) et dans les membranes
- La déficience en sphingomyélinase entraîne leur accumulation dans le cerveau, la rate et le foie

1.3.3. Les Glycolipides

A. Cérébrogalactosides ou Galactosylcéramides

Ils sont constitués de:

Sphingosine + AG + α D Galactose



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

B. Les Cérébroglucides ou Glucosylcéramides

- Ils sont constitués de:

Sphingosine + AG + β D Glucose

La liaison est β osidique

C. Les Gangliosides ou Oligosylcéramides

- Ils sont constitués de:

Sphingosine + AG + chaîne de plusieurs oses et dérivés d'oses (= oligoside)

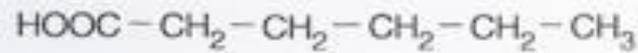
Ils sont abondants dans les ganglions d'où leur nom

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

Exemple : antigènes des groupes sanguins

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

nom	nombre d'atomes de Carbone	nombre de doubles liaisons		position de la double liaison
Ac. formique	1: 0			ne font pas partie des lipides
Ac. acétique	2: 0			
Ac. propionique	3: 0			
Ac. butyrique	4: 0			
Ac. valérianique	5: 0			
Ac. caproïque	6: 0			
Ac. caprylique	8: 0			
Ac. caprinique	10: 0			
Ac. laurique	12: 0			
Ac. myristique	14: 0			
Ac. palmitique	16: 0			
Ac. stéarique	18: 0			
Ac. oléique	18: 1; 9			
• Ac. linoléique	18: 2; 9,12			
• Ac. linolénique	18: 3; 9,12,15			
Ac. arachidique	20: 0			
• Ac. arachidonique	20: 4; 5,8,11,14			
Ac. béhénique	22: 0			
Ac. érucique	22: 1; 13			
Ac. lignocérique	24: 0			
Ac. nervonique	24: 1; 15			



A. Acides organiques

n-6

18:2 Δ -9, 12

(acide linoléique)

↓ Δ -6 desaturase

18:3 Δ -6, 9, 12

(acide γ -linoléique)

↓ élongation

20:3 Δ -8, 11, 14

(acide dihomo- γ -linoléique)

↓ Δ -5 desaturase

20:4 Δ -5, 8, 11, 14

(acide arachidonique)

↓ élongation

22:4 Δ -7, 10, 13, 16

(acide adrénique)

↓ Δ -4 desaturase

22:5 Δ -4, 7, 10, 13, 16

(acide docosapentaénoïque)

n-3

18:3 Δ -9, 12, 15

(acide α -linoléique)

↓

18:4 Δ -6, 9, 12, 15

(acide octadécatétraénoïque)

↓

20:4 Δ -8, 11, 14, 17

(acide eicosatétraénoïque)

↓

20:5 Δ -5, 8, 11, 14, 17

(acide eicosapentaénoïque)

↓

22:5 Δ -7, 10, 13, 16, 19

(acide docosapentaénoïque)

↓

22:6 Δ -4, 7, 10, 13, 16, 19

(acide docosahexaénoïque)

Niveau : 2 Année TC / SNV

Biochimie

Faculté des Sciences de la Nature et de la V

Acides Aminés, Peptides et protéines

Acides Aminés, Peptides et protéines

Les particularités des Protides

- Ce sont des molécules organiques
- Ils se composent de : C, H, O et N (parfois P et S)
- Synthétisés par les être vivants, ils donnent les caractères physiques et physiologiques à l'organisme
- **Monomères des protides** s'appellent les **Acides Aminés** et **les polymères** s'appellent les **Peptides**

- **Les protéines** : les molécules les plus complexes et les plus variées des êtres vivants.

- ~**100 000** protéines différentes synthétisées, qui constituent près de **50%** du poids sec d'un être vivant

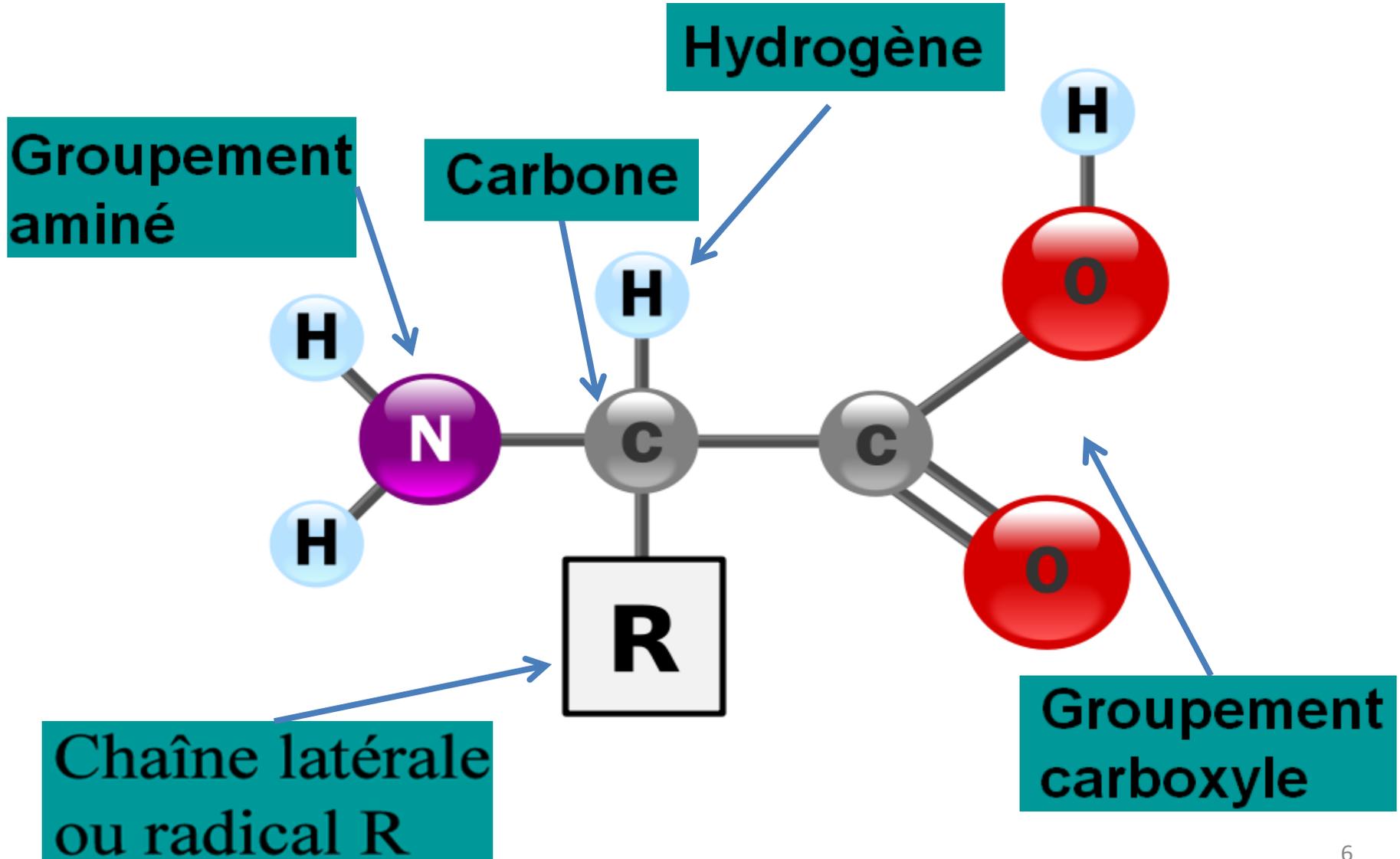
- **Une protéine**, c'est un **polymère d'acides aminés**. La plupart des protéines sont formées de **100 à 200 AA**

- Toutes les protéines résultent de la combinaison de **20 acides aminés** différents

- **Un acide aminé** est une substance organique avec une fonction amine et une fonction carboxylique

- **Acides aminés** sont des unités de base des protéines, apportés par l'alimentation ou fournis par l'organisme
- **Un peptide** est formé d'un nombre restreint d'acides aminés
- **Une protéine** est formée d'un ou de plusieurs peptides

Structure de base d'un Acide Aminé



Nomenclature et classification des Acides Aminés

Acide aminé

Code à 3 lettres

Code à 1 lettre

Alanine

Ala

A

Glycine

Gly

G

Leucine

Leu

L

Proline

Pro

P

Thréonine

Thr

T

Cystéine

Cys

C

Histidine

His

H

Isoleucine

Ile

I

Méthionine

Met

M

Acide aminé

Sérine

Valine

Arginine

Phénylalanine

Tyrosine

Tryptophane

Asparagine

A. glutamique

Glutamine

Lysine

A.Aspartique

Code à 3 lettres

Ser

Val

Arg

Phe

Tyr

Trp

Asn

Glu

Gln

Lys

Asp

Code à 1 lettre

S

V

R

F

Y

W

N

E

Q

K

D

**En plus de 2 AA découverts récemment :
Sélénocystéine (1999) et Pyrrolidine (2002)**

Sélénocystéine

Sec

U

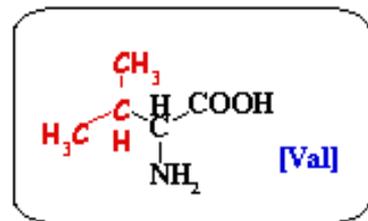
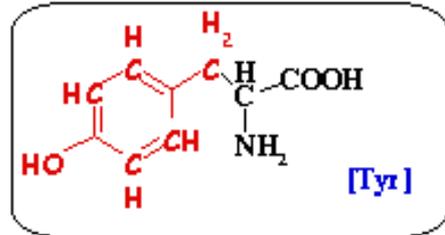
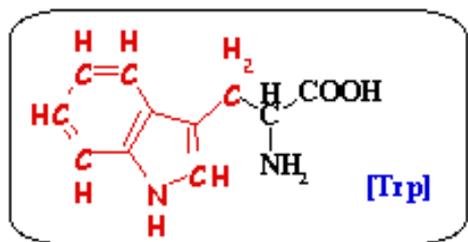
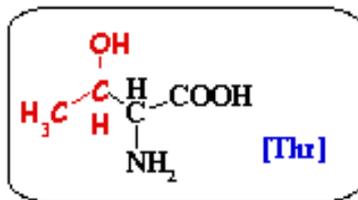
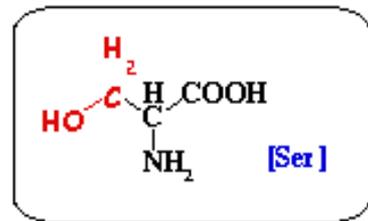
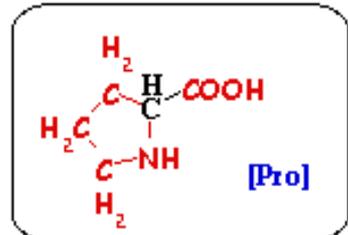
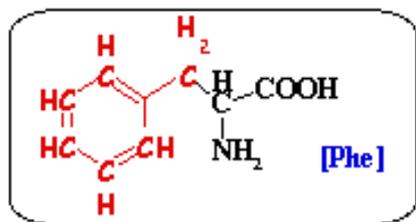
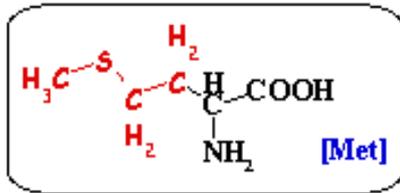
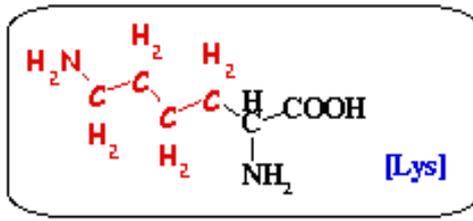
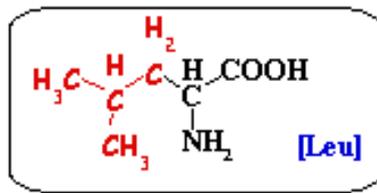
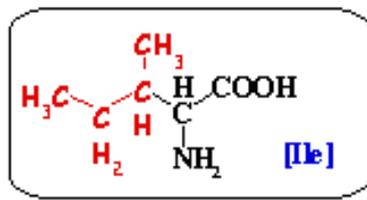
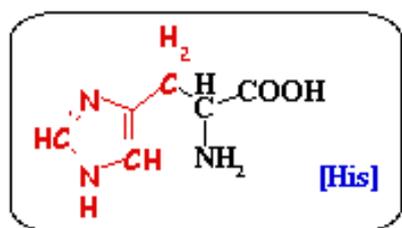
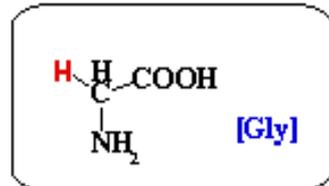
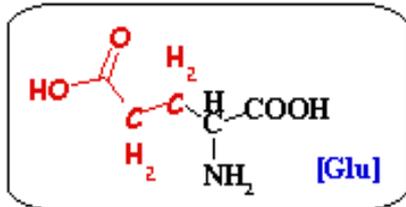
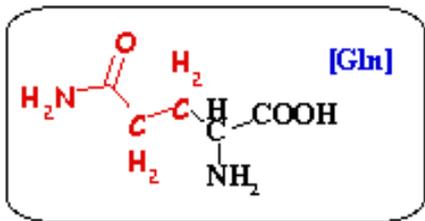
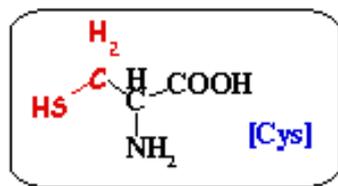
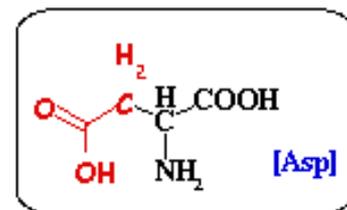
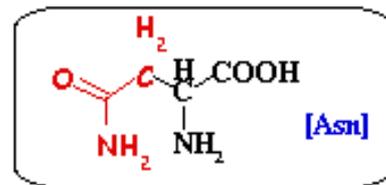
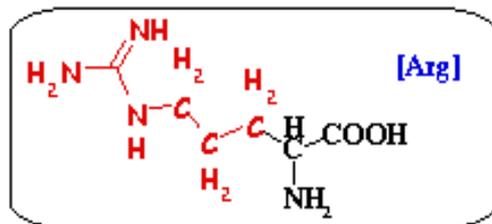
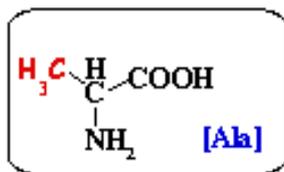
21 Acides aminés

Pyrrolidine

Pyl

O

Tetrahydropyrrole
Azolidine



Classification des Acides Aminés :

En fonction des polarités des chaînes latérales (groupes R) des acides aminés,

Trois (3) Types principaux d'acides aminés

1. Les acides aminés hydrophobes

(Groupe R apolaire)

Glycine

Méthionine

Alanine

Phénylalanine

Valine

Tryptophane

Leucine

Proline

Isoleucine

9 AA Hydrophobes

2. Les acides aminés hydrophiles

a. Chaîne latérale polaire mais non-chargée (6)

Sérine

Thréonine

Asparagine

Glutamine

Tyrosine

Cystéine

b. Chaîne latérale chargée négativement (2)

**Acide
Aspartique**

**Acide
glutamique**

c. Chaîne latérale chargée positivement (3)

Lysine

Histidine

Arginine

On dénombre en général **20 acides aminés naturels**

12 sont synthétisés par l'organisme

8 sont issus de l'alimentation

les 8 acides aminés essentiels

Valine (Val)V

Leucine (Leu)L

Isoleucine (Ile)I

Thréonine (Thr)T

Méthionine (Met)M

Phénylalanine (Phe)F

Tryptophane (Trp)W

Lysine (Lys)K

Absolument essentiels

Les acides aminés **parfois essentiels** , dans certaines conditions (grossesse , croissance) l'**histidine** et l'**arginine** deviennent essentiels.



Arg +++ chez le nourrisson

Mets – le dans la valise , il fait trop d’histoire

Met – Leu – Val – Lys – Ile – Phe – Trp- His – Thr + **Arg**



Acides aminés indispensables

Besoins quotidiens en acides aminés indispensables

Acides aminés	en g/j
Isoleucine	0,70
Leucine	1,10
Lysine	0,80
Méthionine :	
– en absence de cystéine	1,10
– en présence de cystéine	0,20
Phénylalanine :	
– en absence de tyrosine	1,10
– en présence de tyrosine	0,30
Thréonine	0,50
Tryptophane	0,25
Valine	0,80

Acides aminés	en g/j
Méthionine : – en absence de cystéine – en présence de cystéine	1,10 0,20
Phénylalanine : – en absence de tyrosine – en présence de tyrosine	1,10 0,30

Les acides aminés semi essentiels

Tryosine

Phénylalanine

Cystéine

Méthionine

1. Propriétés physiques

a. Solubilité

b. Stéréochimie des Acides α aminés (notation D, L)

c. Pouvoir rotatoire des acides aminés

d. Propriétés ioniques

e. Propriétés spectrales

1. Propriétés physiques

a. Solubilité

- Les acides aminés sont solubles dans l'eau
- Les plus solubles sont les plus petit (glycocolle) ou ceux qui portent des radicaux mouillables comme **NH₂**, **COOH** ou **OH** (Sérine)
- Les acides aminés à long chaine carbonée sont peu solubles dans l'eau
- Faiblement solubles dans l'alcool
- La solubilité dans les solvants apolaires dépend de la chaine latérale
- En présence de deux phases liquides (éthanol/eau), les aminoacides se répartissent dans les deux phases avec des coefficients de partage spécifiques : cette propriété est utilisée pour les classer.

1. Propriétés physiques (Suite)

b. Stéréochimie des Acides α aminés (notation D, L)

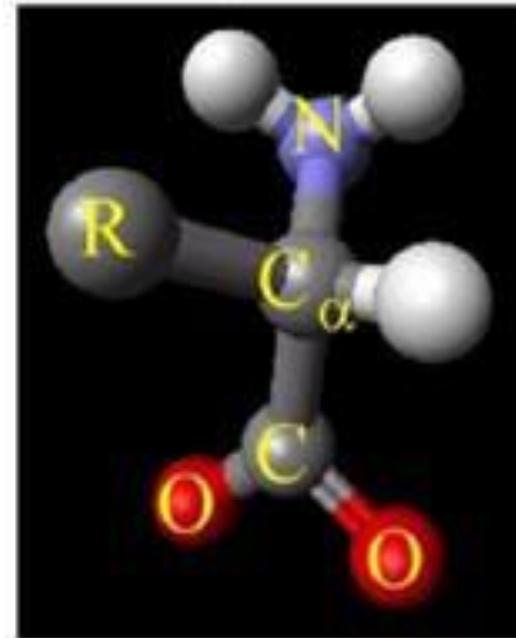
- Les acides aminés comprennent tous, 1 ou 2 carbones asymétriques : ce sont des **molécules chirales**, à l'exception de la **glycine**

- L'atome de carbone asymétrique appelé **Centre de la Chiralité** est lié à quatre substituant différents donc substitué asymétriquement.

- Il existe 2 stéréo-isomères de configuration différentes :

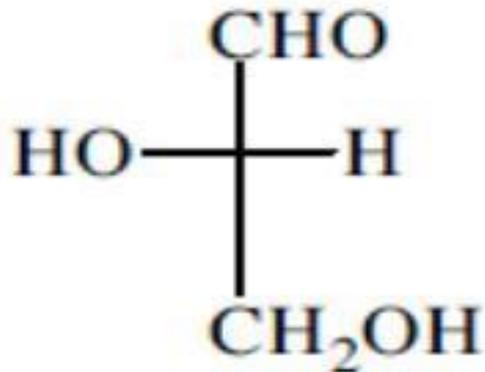
➤ **D-acide aminé** et **L-acide aminé**

- Ils sont appelées « énantiomères » (non superposables ; images l'un de l'autre dans un miroir).

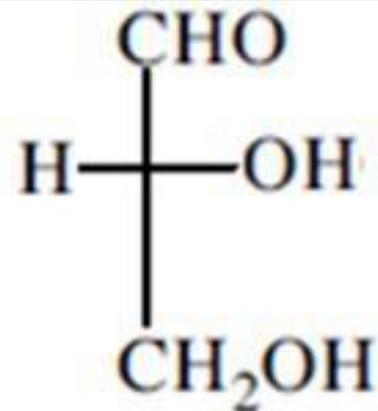


Notation D , L

- Les configurations absolues de toutes les molécules dérivées au D- glycéraldéhyde [(Isomère (+))] et L- glycéraldéhyde [(Isomère (-)).

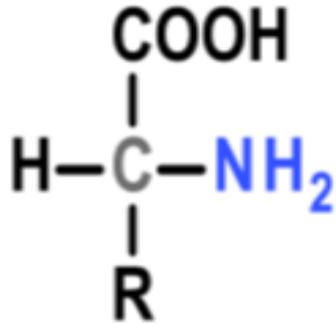


L-glycéraldéhyde

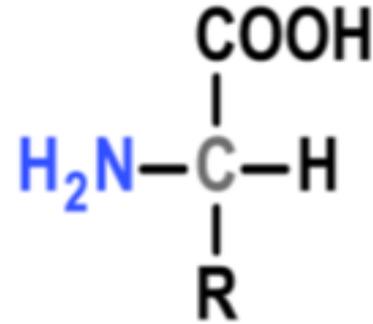


D-glycéraldéhyde

Notation D , L



D-Acide aminé

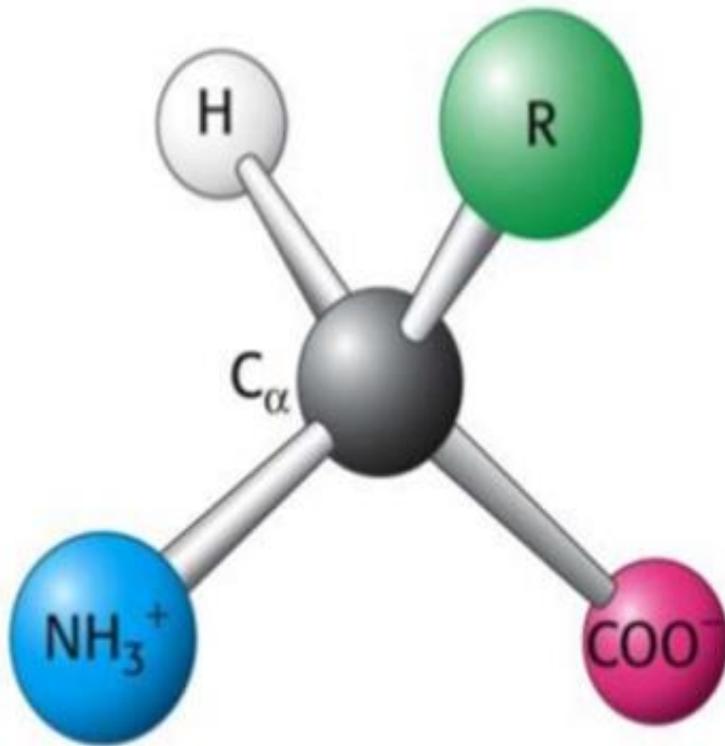


L-Acide aminé

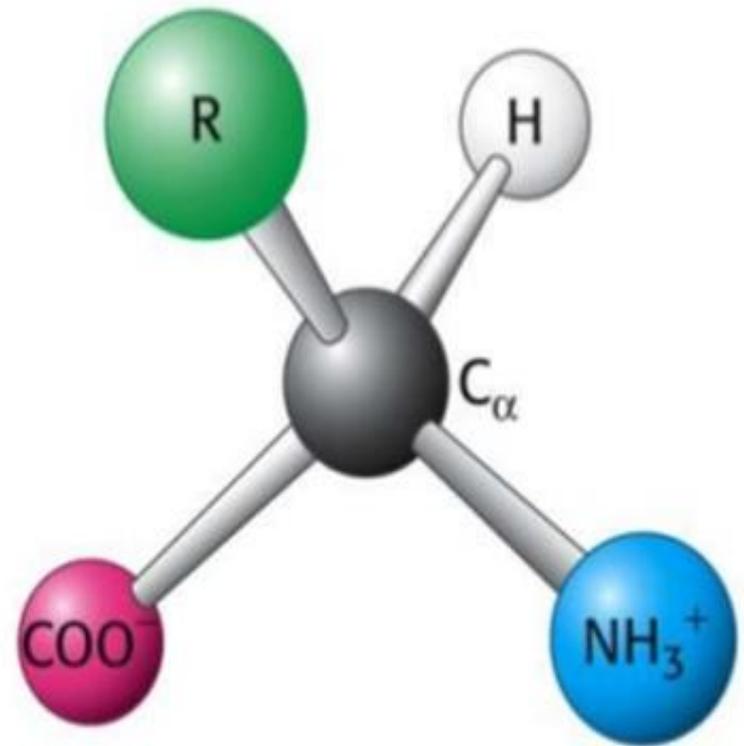
- En règle général , les acides aminés présents dans les protéines naturelles appartiennent à **la série L**.

- Mais on peut trouver des acides aminés de configuration D dans certains produits naturels (antibiotiques peptidiques)

Les isomères L et D des acides aminés



Isomère L



Isomère D

Notation D , L

- Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral.

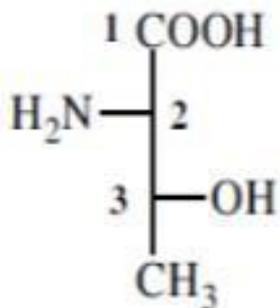
- $2n$ structures isomériques (n = nombre de centres chiraux)

- Cela correspondent à 2 paires d'énantiomères.

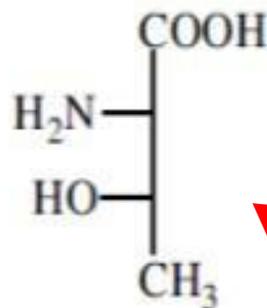
- Des isomères qui diffèrent par un seul des centres asymétriques sont des diastérisomères

Notation D , L

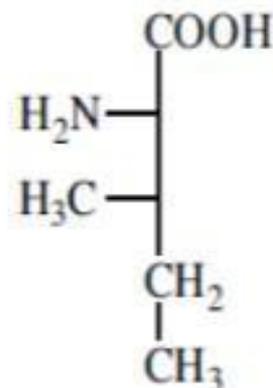
- Le carbone 3 (β) de la Thréonine et de l'Isoleucine est aussi un centre chiral
- Leur énantiomère (L) existe sous deux formes épimères.
- On affecte le préfixe « allo » à l'épimère que l'on ne trouve pas dans les protéines



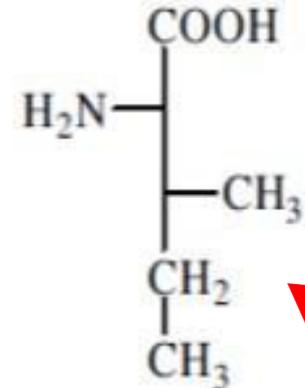
L-thréonine



L-allo-thréonine



L-isoleucine



L-allo-isoleucine

1. Propriétés physiques (Suite)

c. Pouvoir rotatoire des acides aminés

- Les énantiomères possèdent une activité optique :
 - C'est la propriété de dériver la lumière polarisée;



1. Propriétés physiques (Suite)

c. Pouvoir rotatoire des acides aminés

- Placés dans le faisceau d'une lumière polarisée plane, ils provoquent la rotation du plan de polarisation .

- Si la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre , on dit que la molécule est **dextrogyre (+)**
- Si la rotation s'effectue dans le sens inverse des aiguilles d'une montre , on dit que la molécule est **lévogyre (-)**



1. Propriétés physiques (Suite)

d. Propriétés ioniques

- Les aminoacides possèdent deux groupements ionisables à pH convenable

➤ 1 fonction acide – **COOH** et

➤ 1 fonction basique – **NH₂**

- Ils prennent la forme dipolaire ou ion mixte, ce sont des **molécules amphotères**

- Ils peuvent agir comme des acides et comme des bases



1. Propriétés physiques

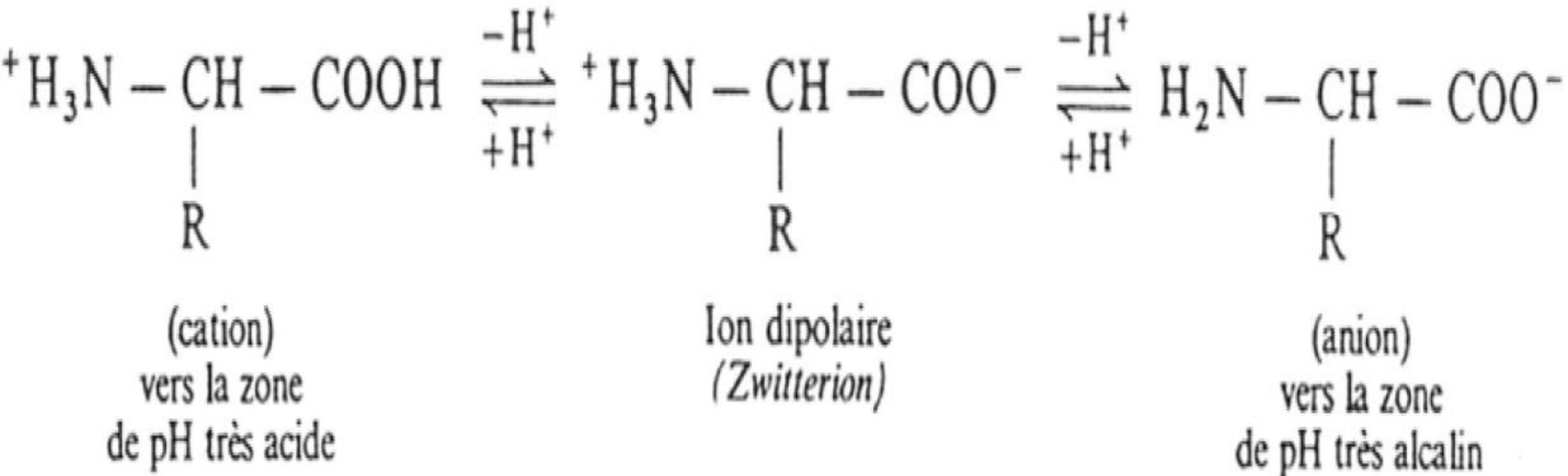
(Suite)

❖ Ionisation , effet du pH

- La forme dipolaire peut,

- En milieu acide, accepter un proton (H^+) sur le groupement (COO^-) ;
- En milieu alcalin perdre un proton (H^+) sur le groupement (NH_3^+).

En allant du pH très acide à pH très alcalin, l'évolution des charges peut être schématiser comme suit:



1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (PI)

- Tous les acides aminés possèdent un **point isoélectrique** ou **PI**
- **PI = pH** pour lequel l'acide aminé en solution tamponnée a une charge nette nulle (somme des charges intramoléculaires est nulle)
- L'acide aminé apparaît à ce pH comme étant neutre (alors qu'il a au moins deux charges intramoléculaires réalisant un **Zwitterion**)



1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (pHi) (Suite)

- Le zwitterion possède autant de charges positives que de charges négatives, par

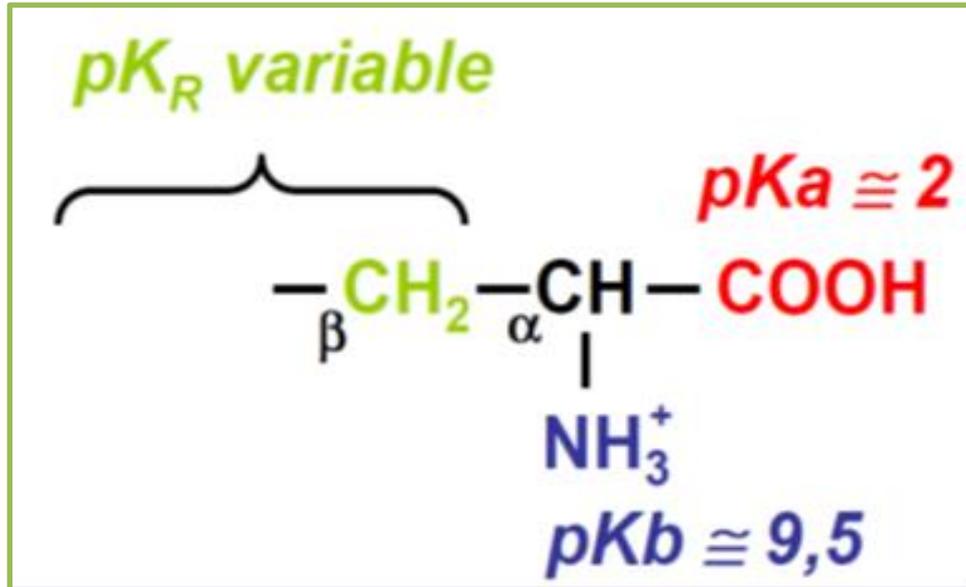
- Le groupement carboxylique chargé négativement
- Le groupement aminé chargé positivement
- Les groupements ionisables de leurs chaînes latérales



$$PI = \frac{pKa (\text{groupement carboxyle}) + pKb (\text{groupement amine})}{2}$$

1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (pHi) (Suite)



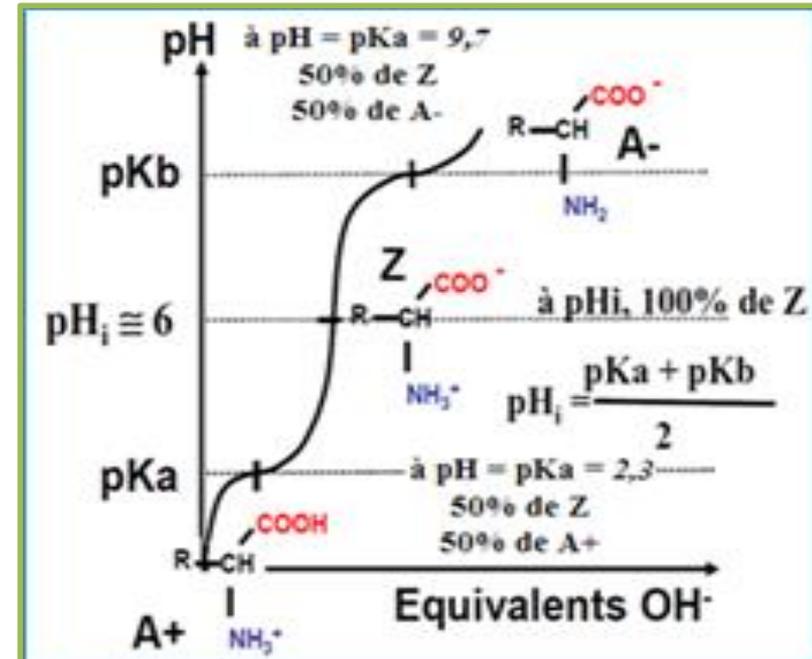
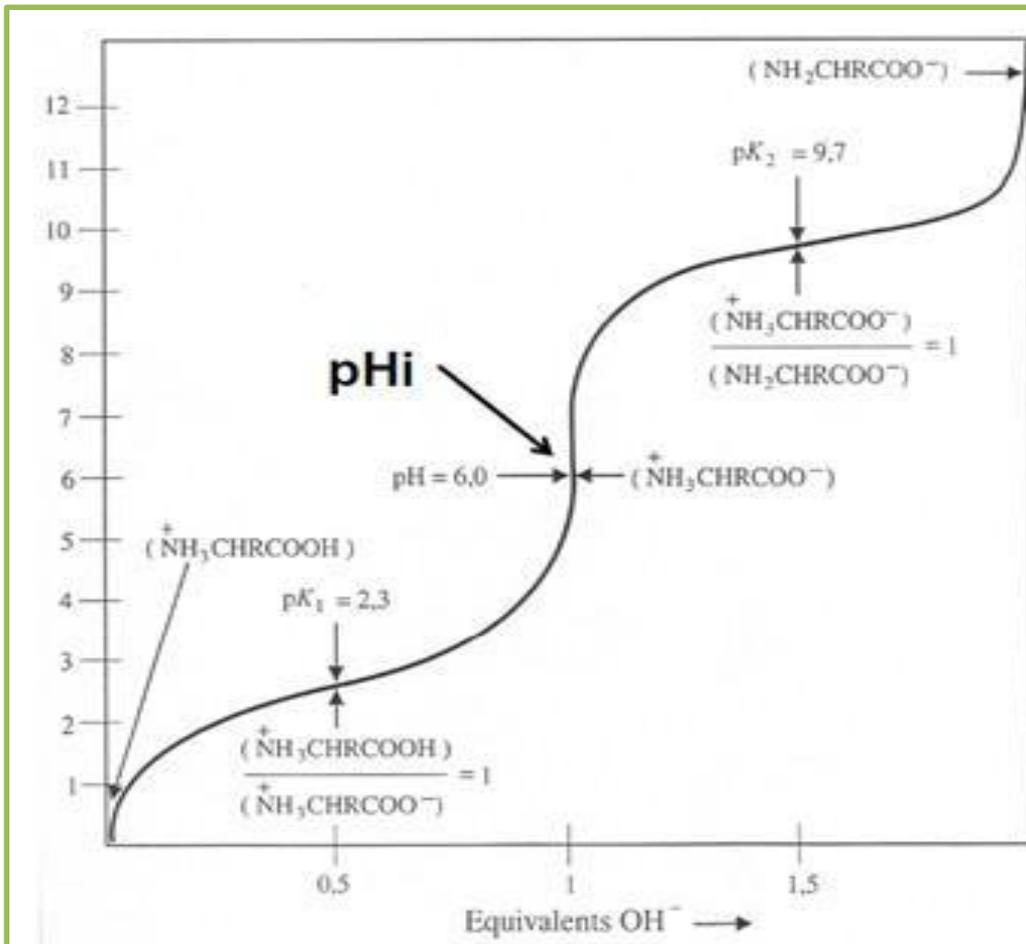
➤ $p_k = \text{pH}$ de demie-dissociation = 50 % du groupement est dissocié.

Ainsi une courbe de titration, peut être tracée et interprétée en fonction de la variation du pH pour les acides aminés

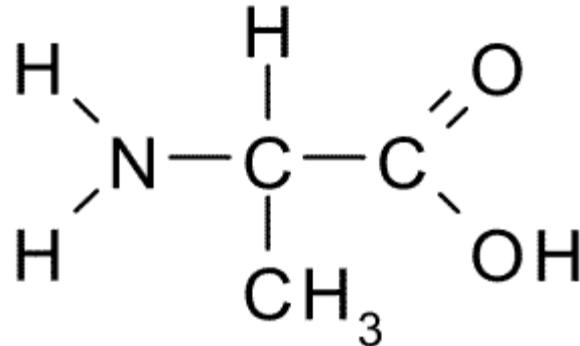
1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (pHi) (Suite)

Courbe de titration d'un acide aminé monoaminé et monocarboxylique : l'alanine



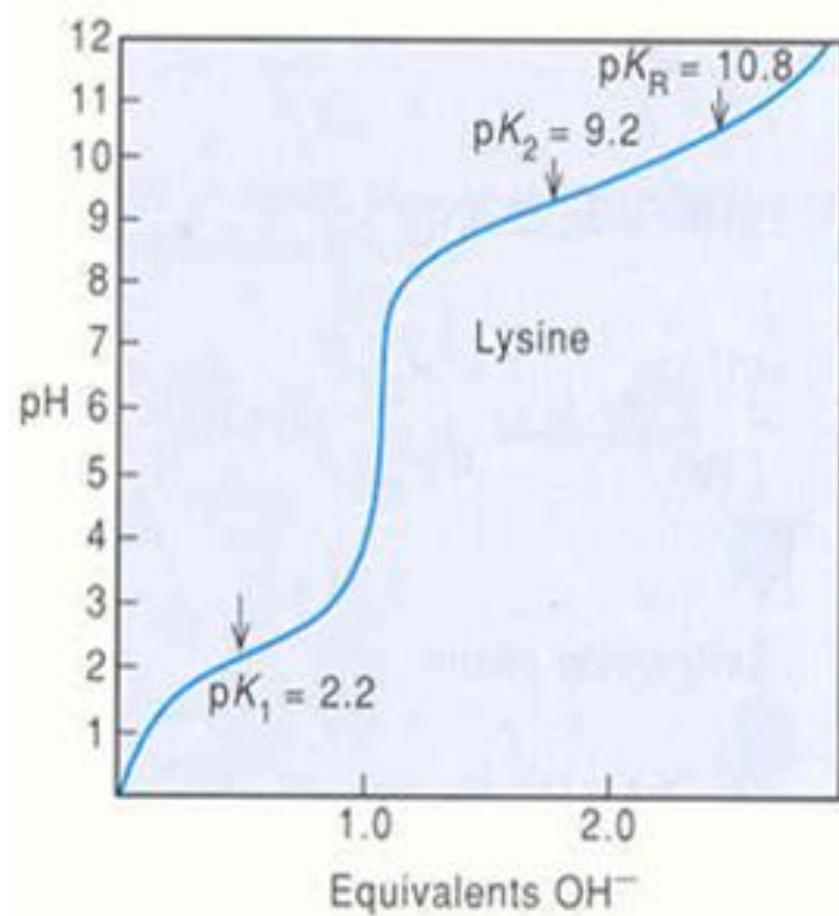
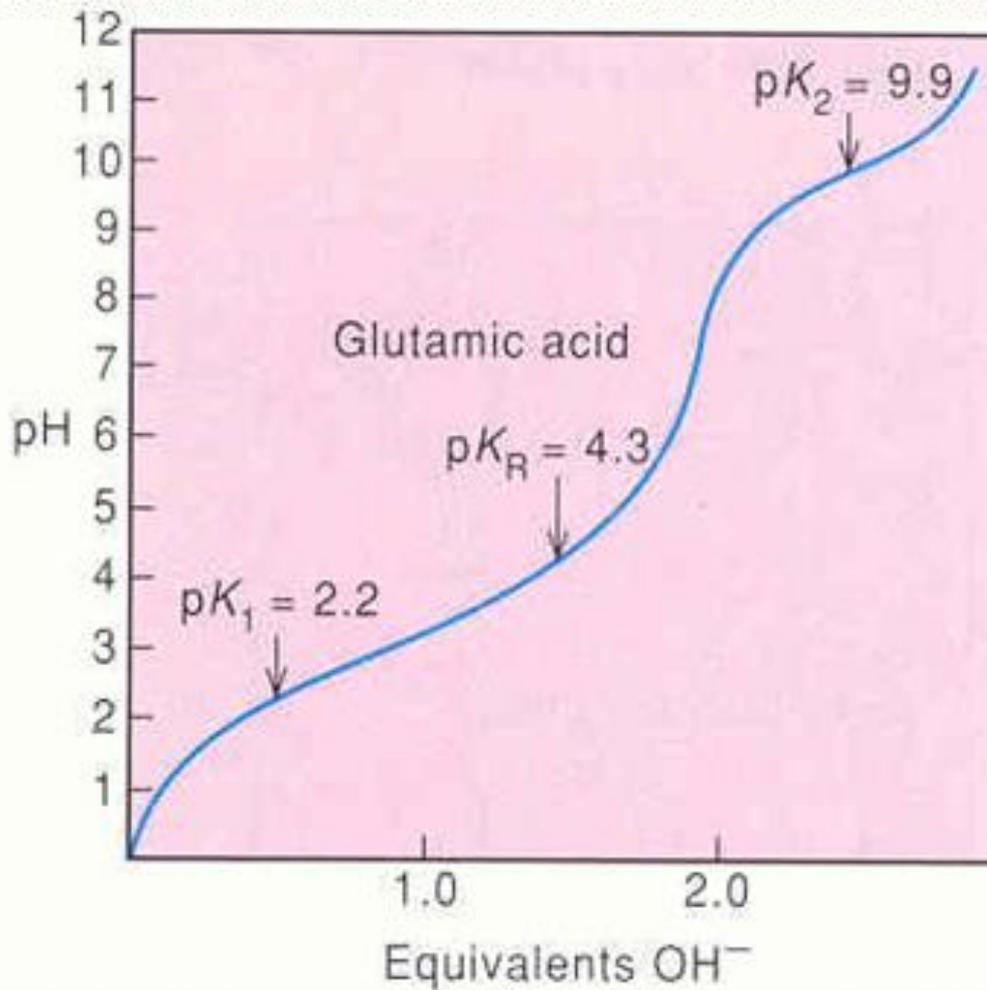
L'**alanine** existe sous trois formes ionisées possibles selon le pH de la solution.



- A pH acide, l'alanine possède une charge nette positive (chlorure d'alanine).
- Si on augmente le pH, l'alanine se retrouve sous forme dipolaire, totalement ionisée, électriquement neutre (forme zwitterion).
- Lorsque la forme zwitterion est à sa concentration maximale, ce pH caractéristique est appelé pH isoélectrique (pHi). Le pHi est égal à la demi somme des pKa qui entourent la forme zwitterion.
- A pH basique, l'alanine possède une charge nette négative (alaninate de sodium ou alanine monosodique).

Courbe de titration

L' Acide glutamique



Constantes caractéristiques des différents acides aminés

Code	Abrév.	Acide aminé	pK_a (α -COOH)	pK_b (α -NH ₃)	pK_c (chaîne latérale)	pl	Masse molaire	(% protéines humaines)
A	Ala	Alanine	2,35	9,87	-	6,01	89	7,8
C	Cys	Cystéine	1,92	10,70	8,18	5,05	121	1,9
D	Asp	Acide aspartique	1,99	9,90	3,90	2,85	133	5,3
E	Glu	Acide glutamique	2,10	9,47	4,07	3,15	147	6,3
F	Phe	Phénylalanine	2,20	9,31	-	5,49	165	3,9
G	Gly	Glycine	2,35	9,78	-	6,06	75	7,2
H	His	Histidine	1,80	9,33	6,04	7,60	155	2,3
I	Ile	Isoleucine	2,32	9,76	-	6,05	131	5,3
K	Lys	Lysine	2,16	9,06	10,54	9,60	146	5,9
L	Leu	Leucine	2,33	9,74	-	6,01	131	9,1
M	Met	Méthionine	2,13	9,28	-	5,74	149	2,3
N	Asn	Asparagine	2,14	8,72	-	5,41	132	4,3
P	Pro	Proline	1,95	10,64	-	6,30	115	5,2
Q	Gln	Glutamine	2,17	9,13	-	5,65	146	4,2
R	Arg	Arginine	1,82	8,99	12,48	10,76	174	5,1
S	Ser	Sérine	2,19	9,21	-	5,68	105	6,8
T	Thr	Thréonine	2,09	9,10	-	5,60	119	5,9
U	Sec	Sélénocystéine			5,73		168	-
V	Val	Valine	2,39	9,74	-	6,00	117	6,6
W	Trp	Tryptophane	2,46	9,41	-	5,89	204	1,4
Y	Tyr	Tyrosine	2,20	9,21	10,46	5,64	181	3,2

Récapitulatif

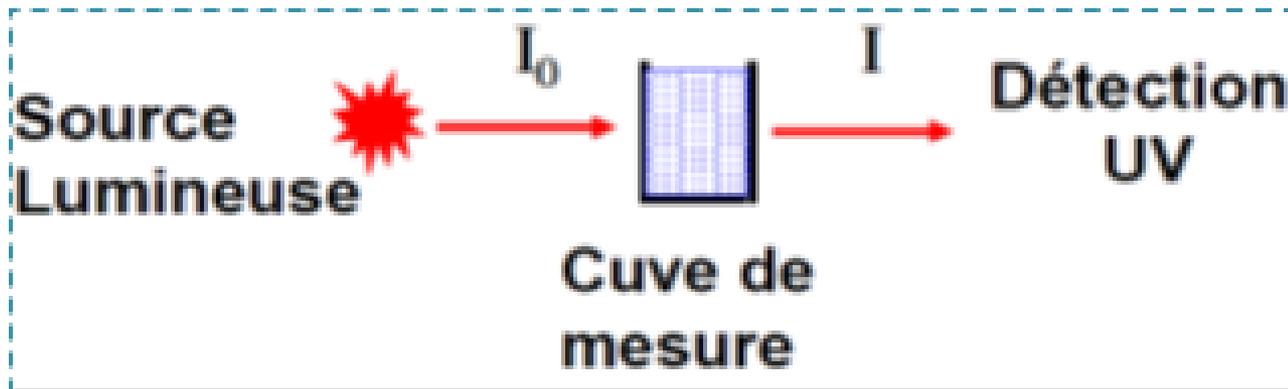
- Le point isoélectrique (pHi) est le pH où un acide aminé se trouve dans sa forme nette.
- A ce pH, l'acide aminé existe presque exclusivement sous la forme dipolaire.
- A un pH supérieure au point isoélectrique, les acides aminés forment des anions ; au dessous de ce pH critique, ils fixent des protons et existent à l'état de cations.
- Le pHi pour les acides aminés neutres va de **pH 4,8 à 6,3**
- Pour les acides aminés basiques, le **pHi** s'étende de **7,8 à 10,8**
- Pour les acides aminés acides, le **pHi** s'étende de **2,7 à 3,2**

1. Propriétés physiques (Suite)

e. Propriétés spectrales

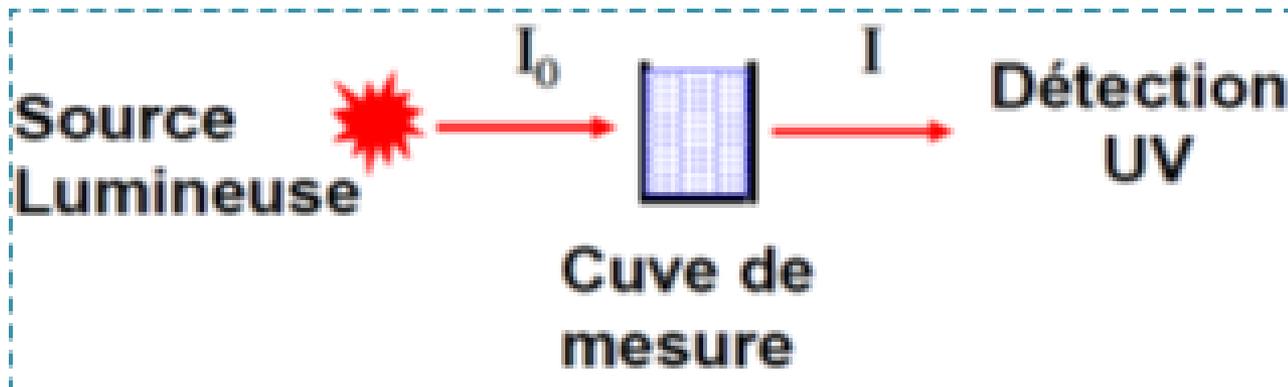
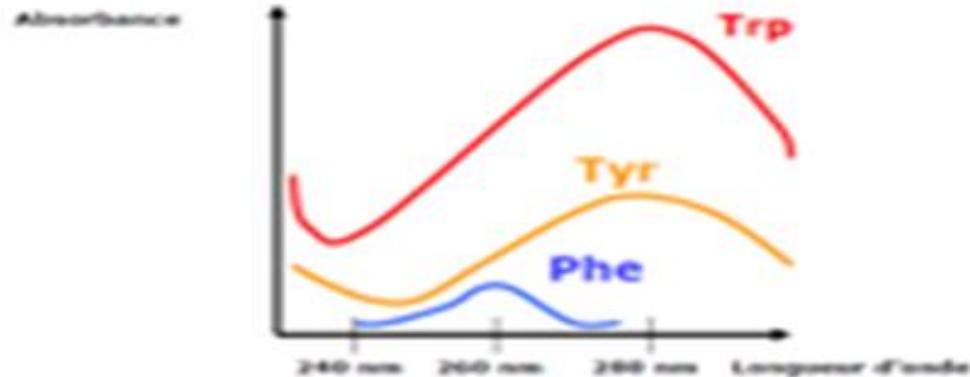
Coloration et absorption de la lumière

- ➡ Les solutions d'acides aminés sont incolores, mais sont visibles en UV : $\lambda < 230$ nm
- ➡ Les acides aminés aromatiques absorbent vers 280 nm
- ➡ Utile pour repérer la présence de protéines



Coloration et absorption de la lumière

- Les solutions d'acides aminés sont incolores
- La plupart des AA absorbent à une $\lambda < 230$ nm
- Les AA aromatiques absorbent vers 280 nm (ultraviolet)
 - Utile pour repérer la présence de protéines.
 - Le tryptophane est fluorescent



2. Propriétés chimiques

a. Propriétés de la fonction carboxylique

- a.1- Estérification par un alcool
- a.2- Formation d'amide (liaison peptidique)
- a.3- Réaction de décarboxylation

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

- b.1- Formation d'imine (base de schiff) : réaction avec un aldéhyde

Une **imine** est un composé organique caractérisé par une double liaison carbone-azote

- b.2- N-Acylation
- b.3- Action du I- fluoro 2,4 - dinitrobenzène
- b.4- Action du phénylthiocyanate
- b.5- Dansylation

2. Propriétés chimiques (Suite)

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂ (Suite)

b.6- Désamination , transamination

b.7- Réaction avec la ninhydrine : désamination oxydative

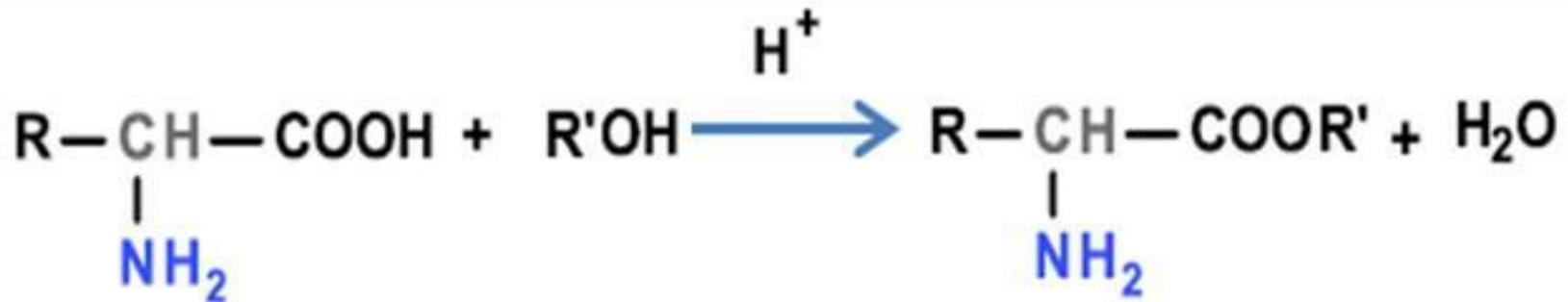
c. Propriétés des chaînes latérales

2. Propriétés chimiques (Suite)

a. Propriétés de la fonction carboxylique

a.1- Estérification par un alcool : en présence d'un acide fort

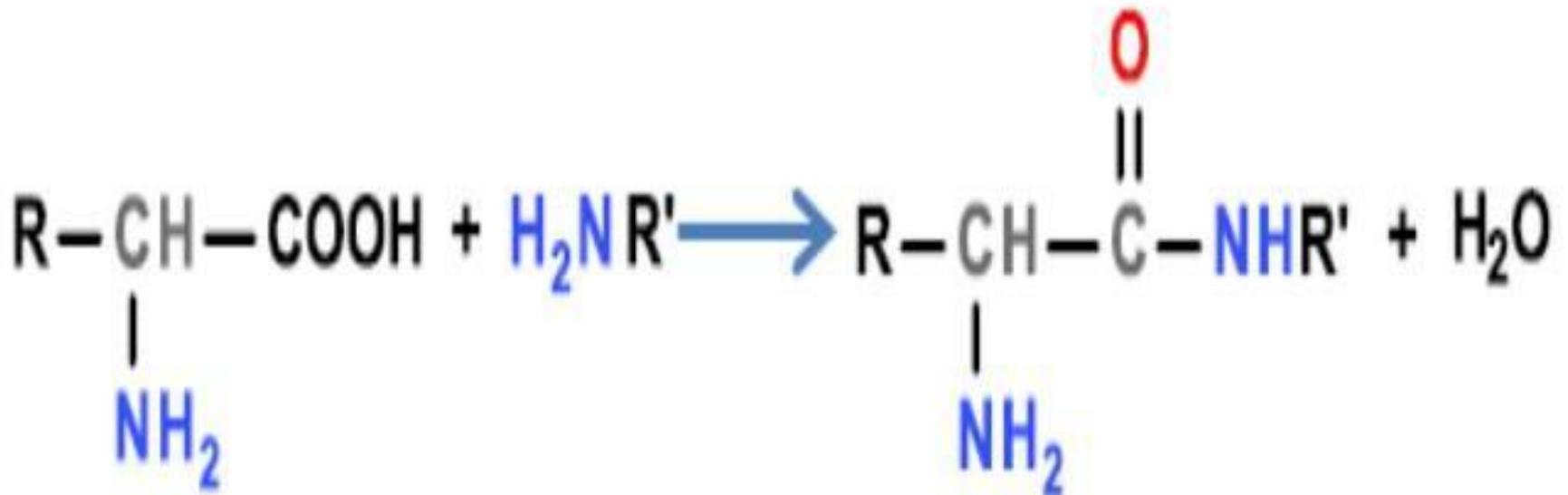
Réaction utilisée pour séparer les aminoacides en phase gazeuse (et même en phase liquide) en produisant des dérivés esters butyliques



2. Propriétés chimiques (Suite)

a.2- Formation d'amide (liaison peptidique)

Synthèse peptidique (lier le carboxyle d'un acide aminé avec l'amine du suivant).



2. Propriétés chimiques (Suite)

a.3- Réaction de décarboxylation (synthèse d'amine)

(Exemple : **Histamine**)

- Par voie chimique ou enzymatique



Exemple :

- **Sérine**: donne Ethanolamine (précurseur de la choline)
- **Histidine** : donne l'Histamine (vasodilatateur dans les réactions d'allergie ou d'inflammation)
- **Acide glutamique** : donne 4-aminobutanoïque ou « GABA » (neurotransmetteur)

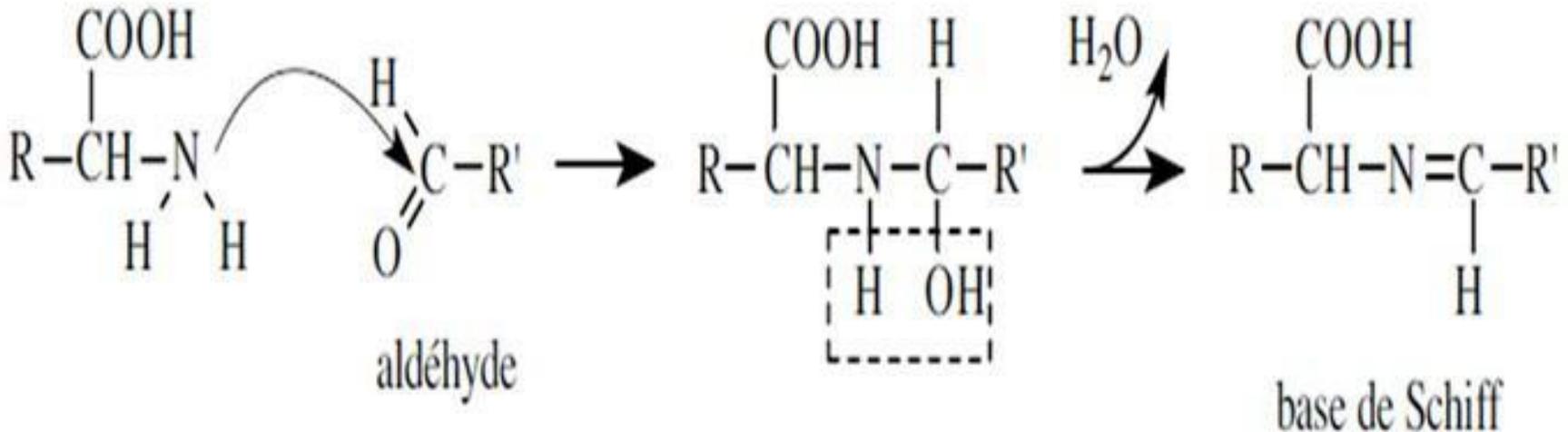
2. Propriétés chimiques (Suite)

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.1- Formation d'imine (base de schiff) - réaction avec un aldéhyde :

Addition d'un carbonyle

- Sauf la proline qui contient une fonction amine secondaire.

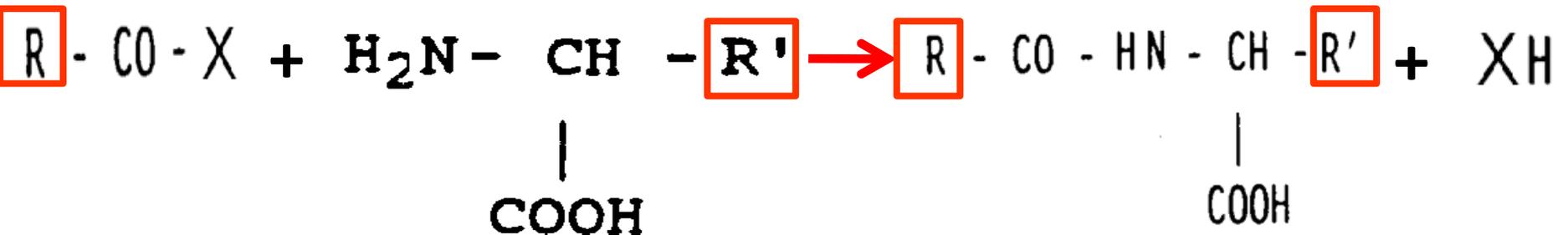


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.2- N-Acylation

Avec des composés tels que les anhydrides d'acides ou des chlorures d'acides, les acides aminés forment des dérivés N-acylés



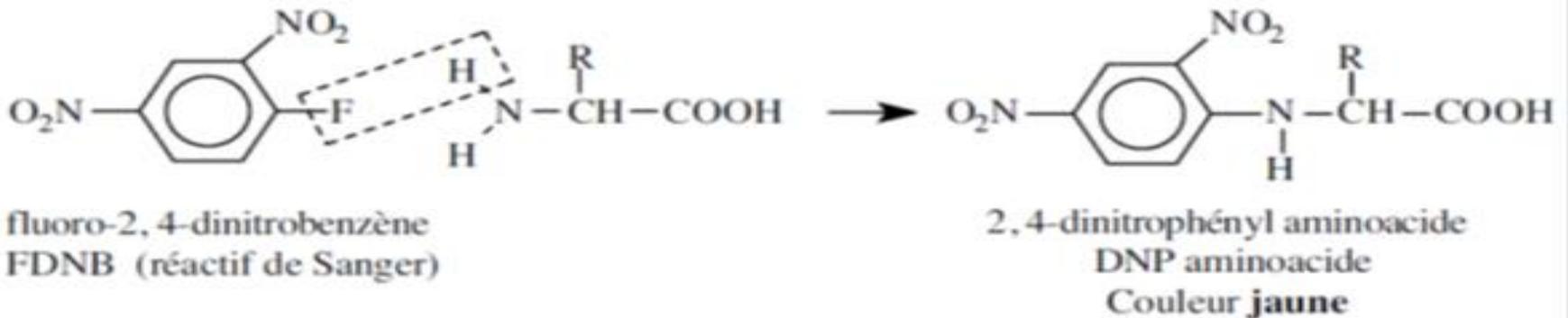
dérivé N-acylé

2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.3- Action du 1- fluoro 2,4 - dinitrobenzène

- Le FDNB réagit facilement avec les fonctions aminés pour former un dérivé N-2,4 - dinitrophénylé
- Ce composé jaune est facile à identifier par chromatographie et doser par spectrophotométrie à 360 nm
- Cette réaction a permis à Frederik SANGER (1953) d'établir la première structure primaire d'une protéine : l'**insuline**



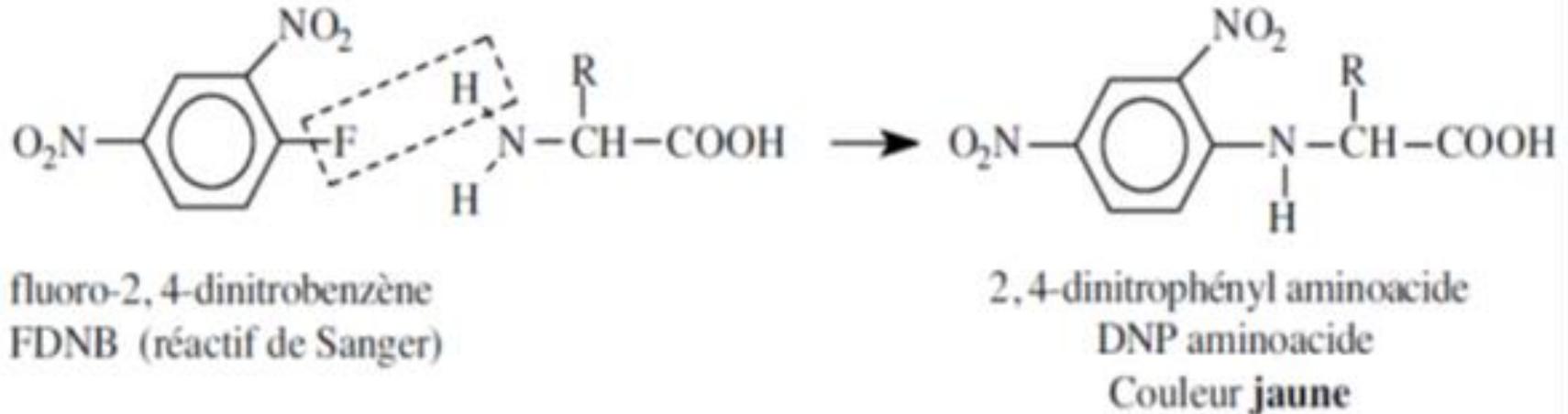
2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.3- Action du 1- fluoro 2,4 - dinitrobenzène

- Cette réaction a permis à Frederik SANGER (1953) d'établir la première structure primaire d'une protéine : l'**insuline**

- Réaction de SANGER

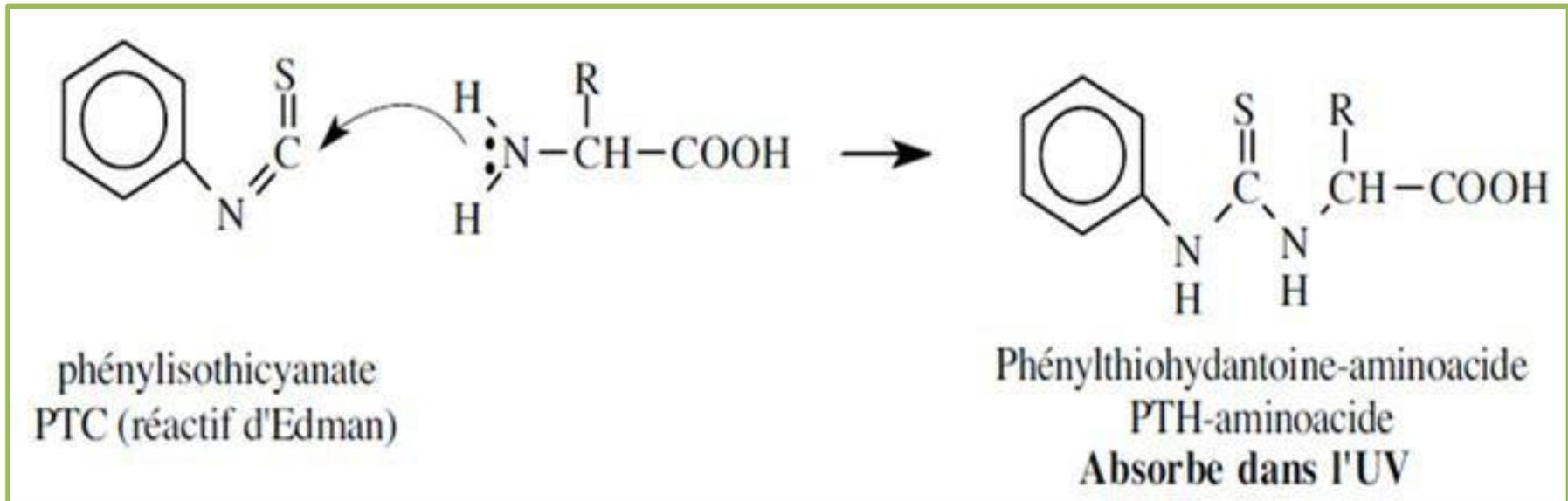


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.4- Action du phénylthiocyanate ou carbamylation

La carbamylation avec le phénylthiocyanate (PTC), à un pH basique de 9, donne un dérivé phénylthiohydantoïne-aminoacide (PTH-aminoacide) qui absorbe dans l'UV et facilement séparable par chromatographie.

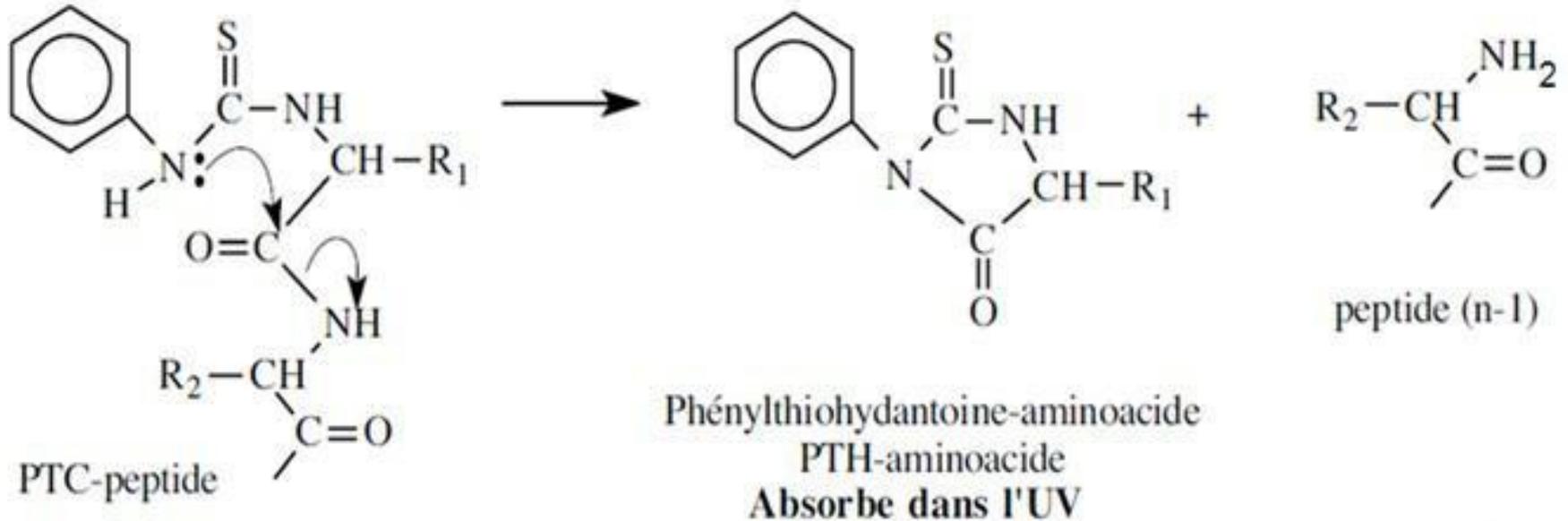


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

La réaction avec l'AA terminal d'une protéine (n AA) libère un PTH-aminoacide et une protéine amputée de son AA N-terminal de (n-1 AA) aminoacide :

- ❖ En répétant le processus, on peut déterminer la structure primaire de la protéine (dégradation récurrente d'Edman)

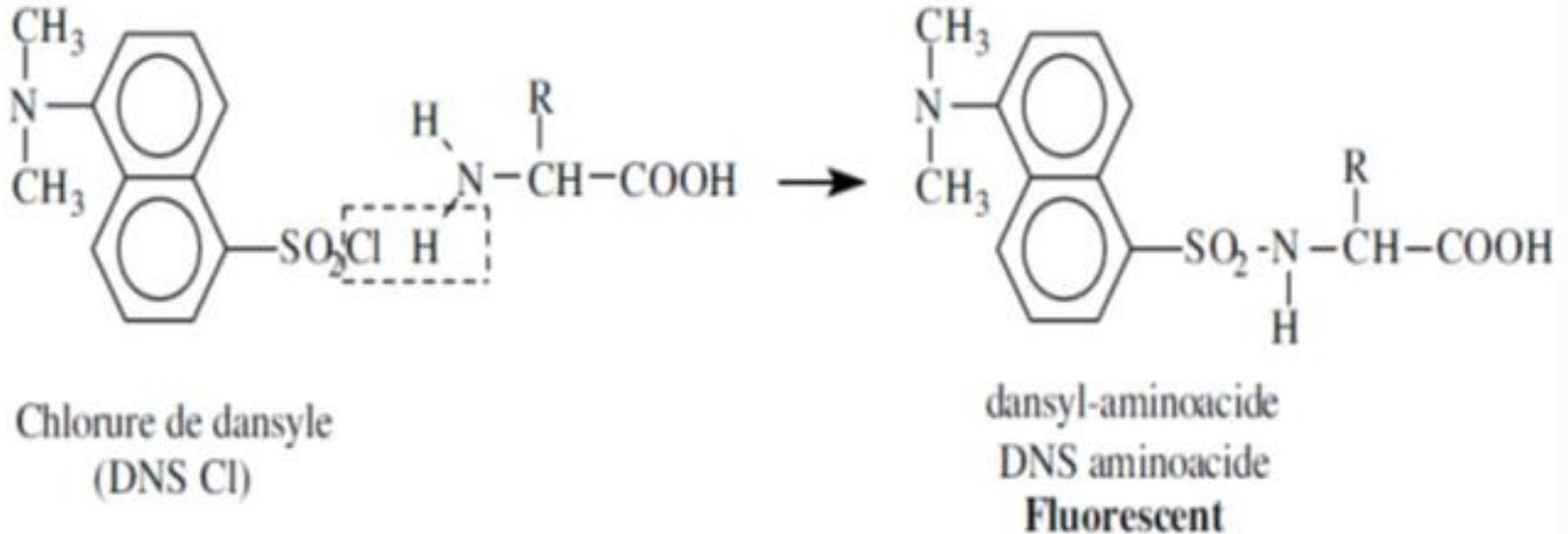


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.5- Dansylation

L'action du chlorure de dansyle (1 – diméthyl – amino – naphthalène – 5 – sulfonyle) donne un DNS – aminoacide stable et fluorescent

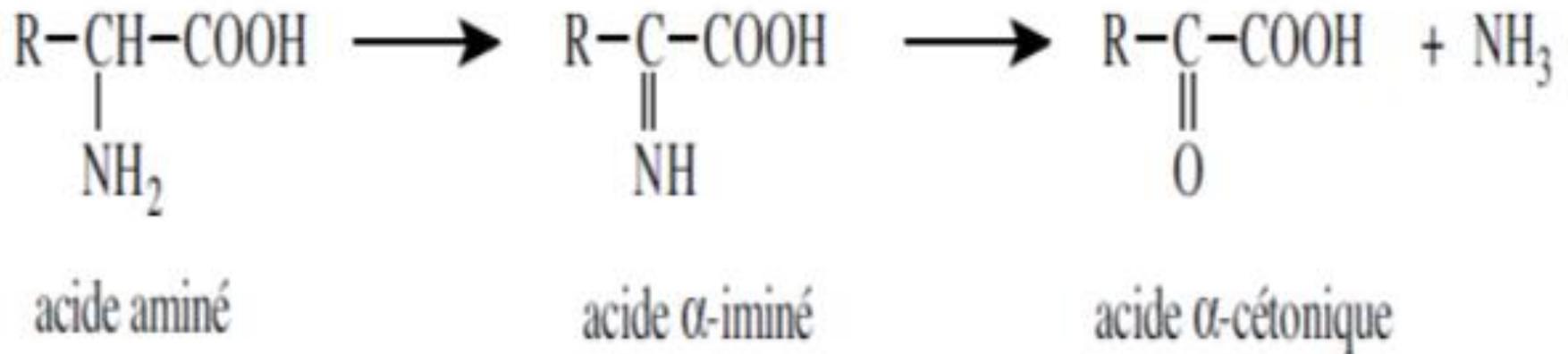


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.6- Désamination , transamination

Réaction au cours de laquelle, l'AA perd son groupement sous forme de NH₃



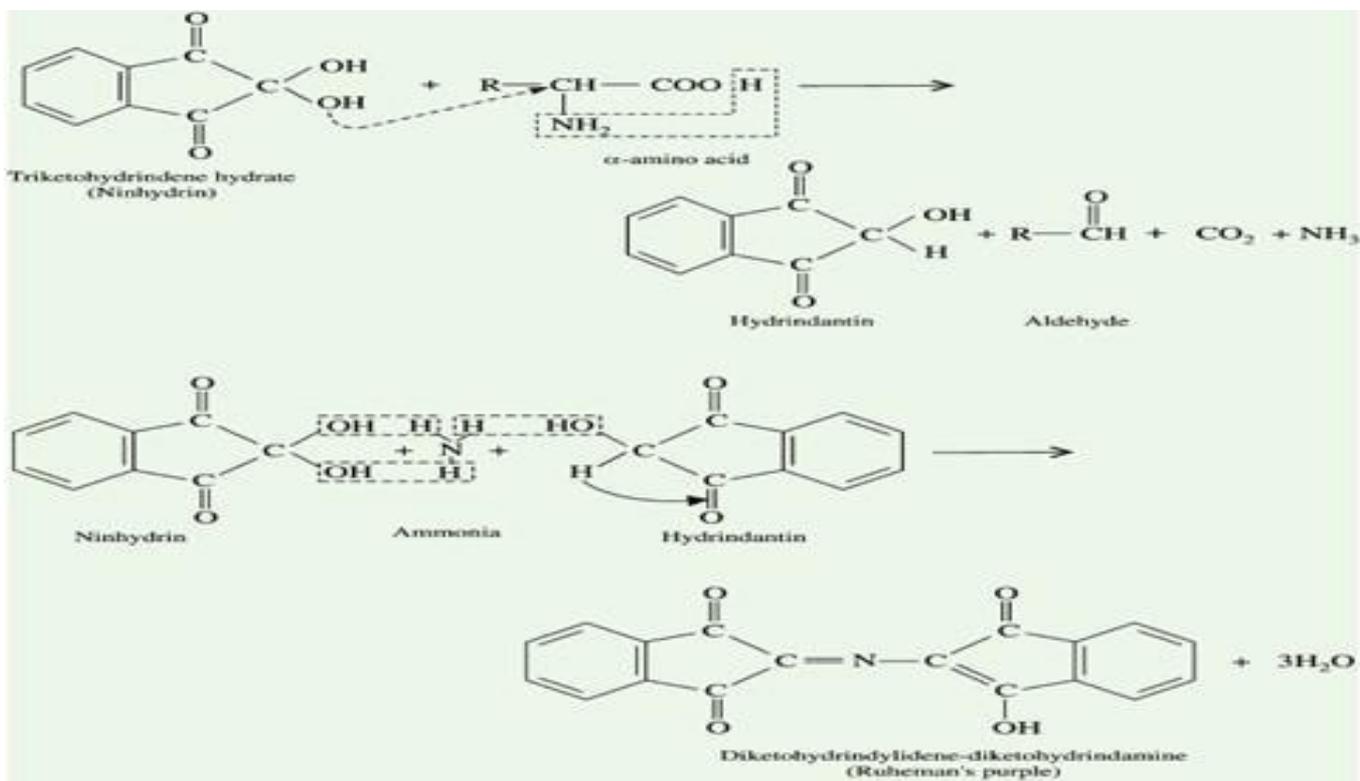
2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

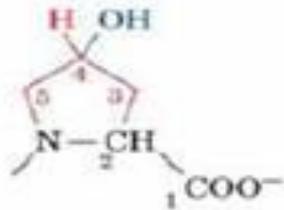
b.7- Réaction avec la ninhydrine : désamination oxydative

Donne un produit :

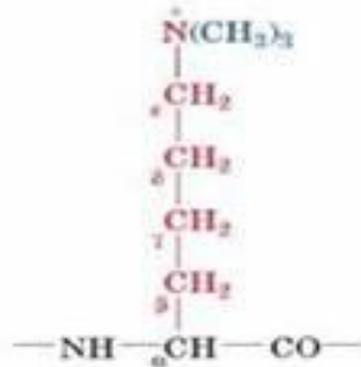
- Violet pour les amines primaires
- Jaune pour les amines secondaires



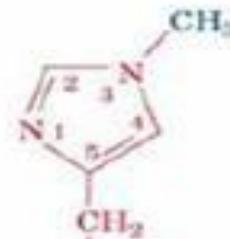
Les acides aminés modifiés après traduction des protéines



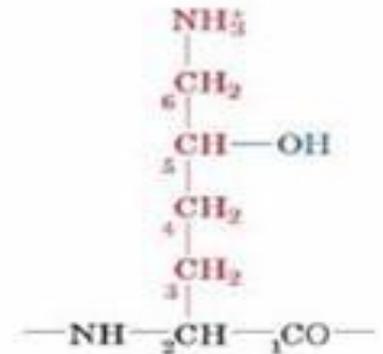
4-Hydroxyproline



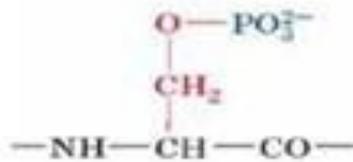
ε-N,N,N-Trimethyllysine



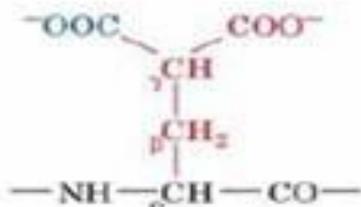
3-Methylhistidine



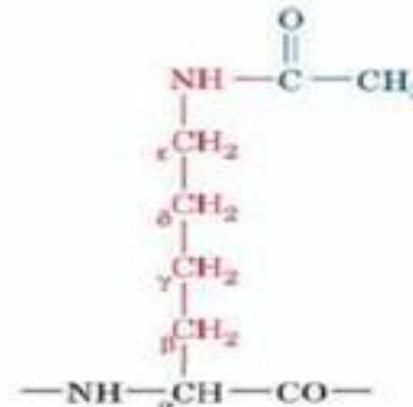
5-Hydroxylysine



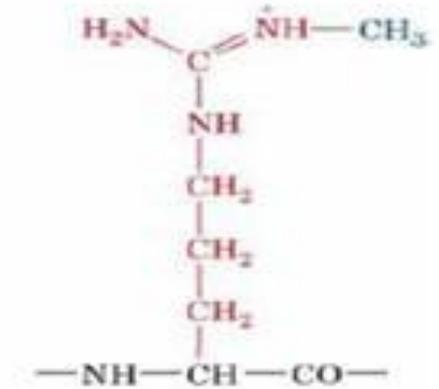
O-Phosphoserine



γ-Carboxyglutamate



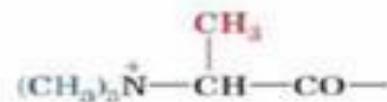
ε-N-Acetyllysine



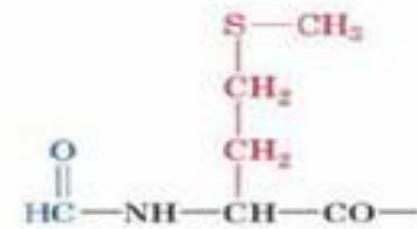
ω-N-Methylarginine



N-Acetylserine

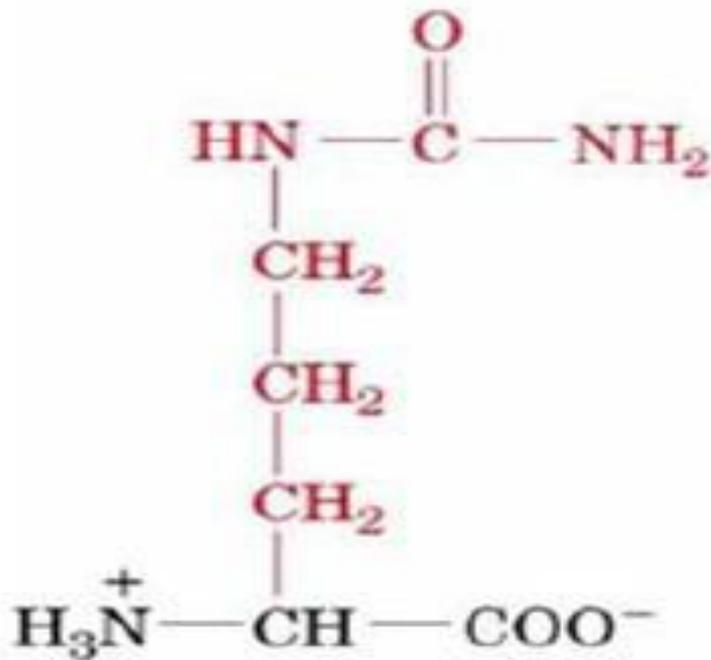


N,N,N-Trimethylalanine

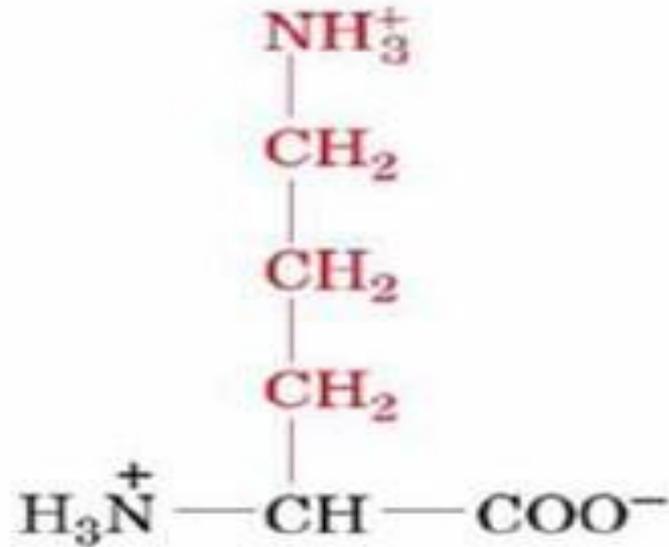


N-Formylmethionine

Les acides aminés entrant dans des métabolismes

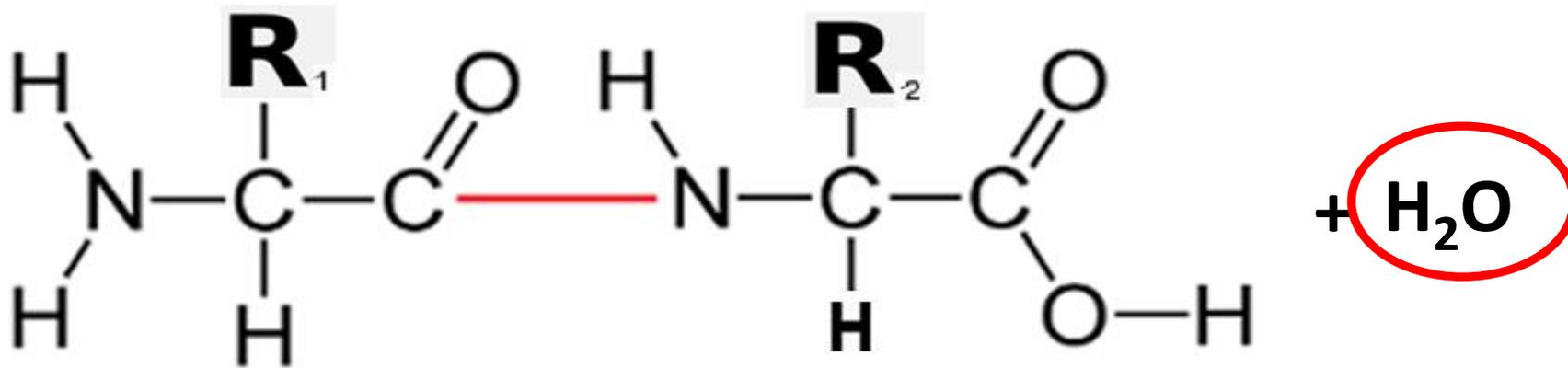
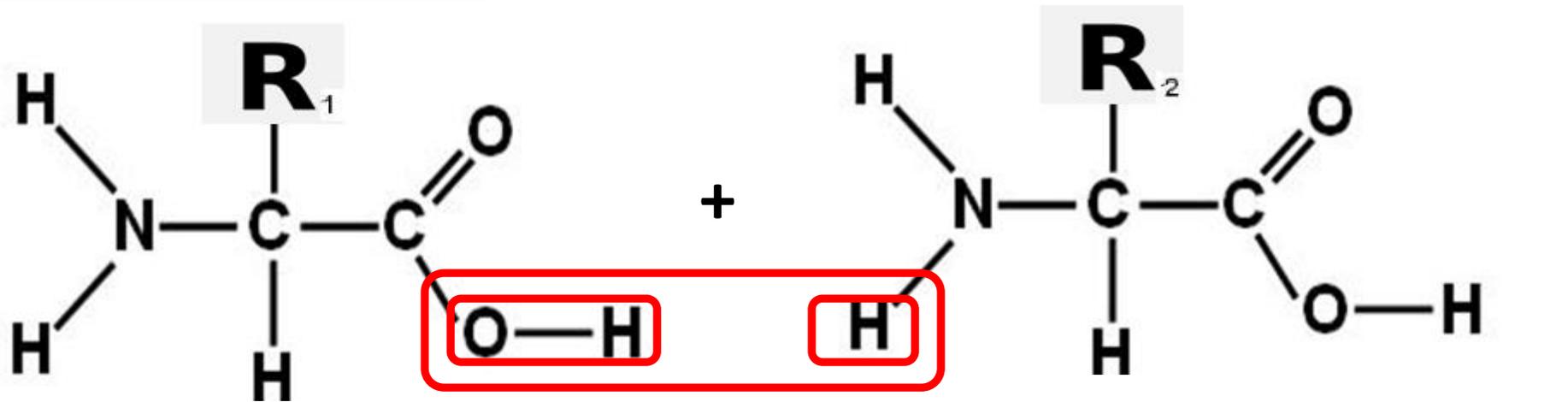


Citrulline



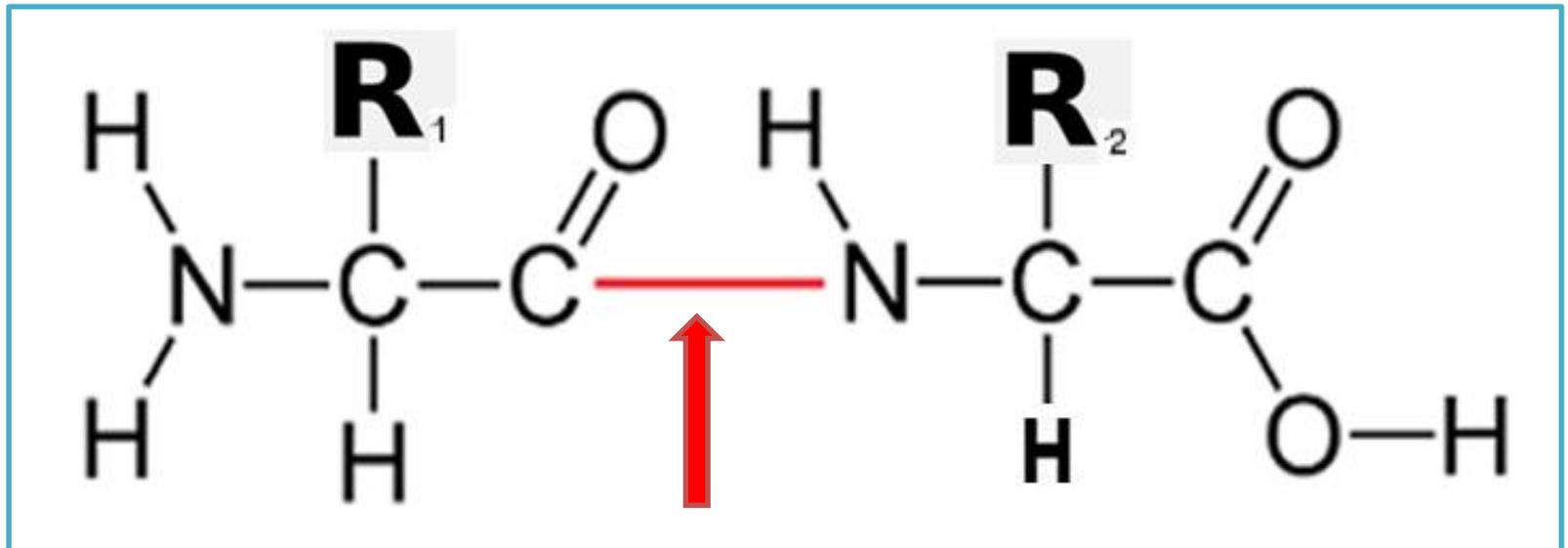
Ornithine

Les dipeptides



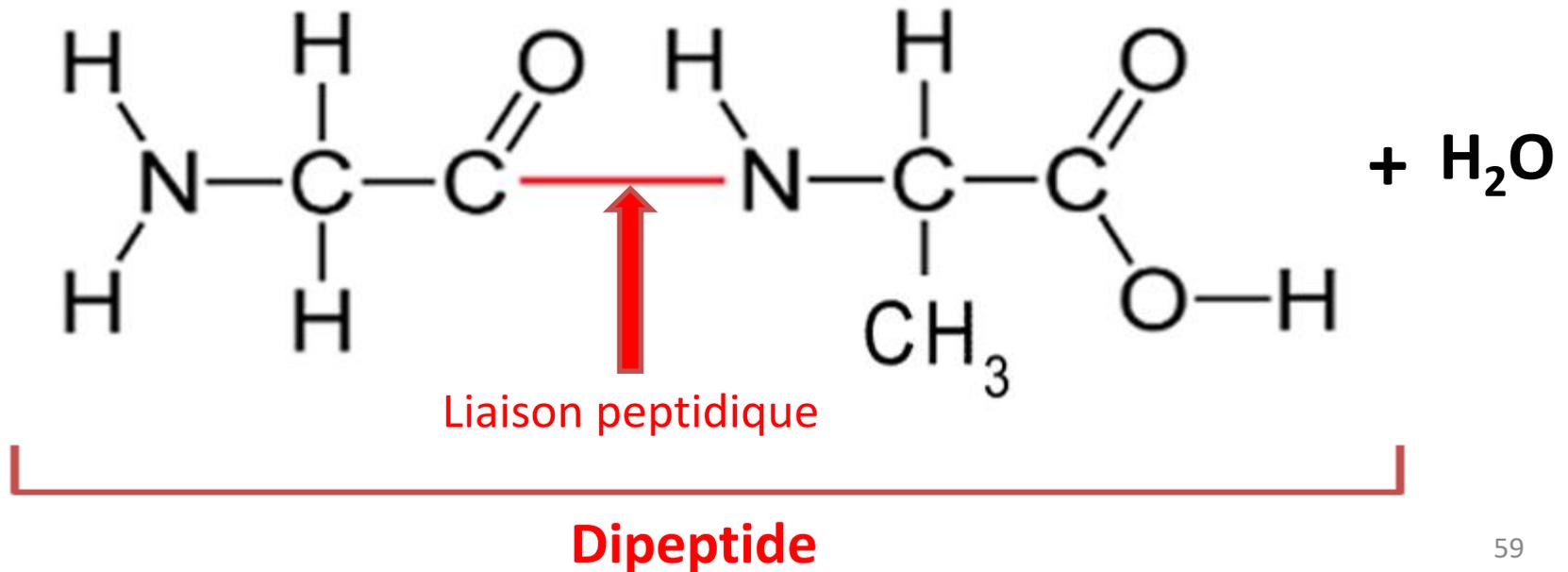
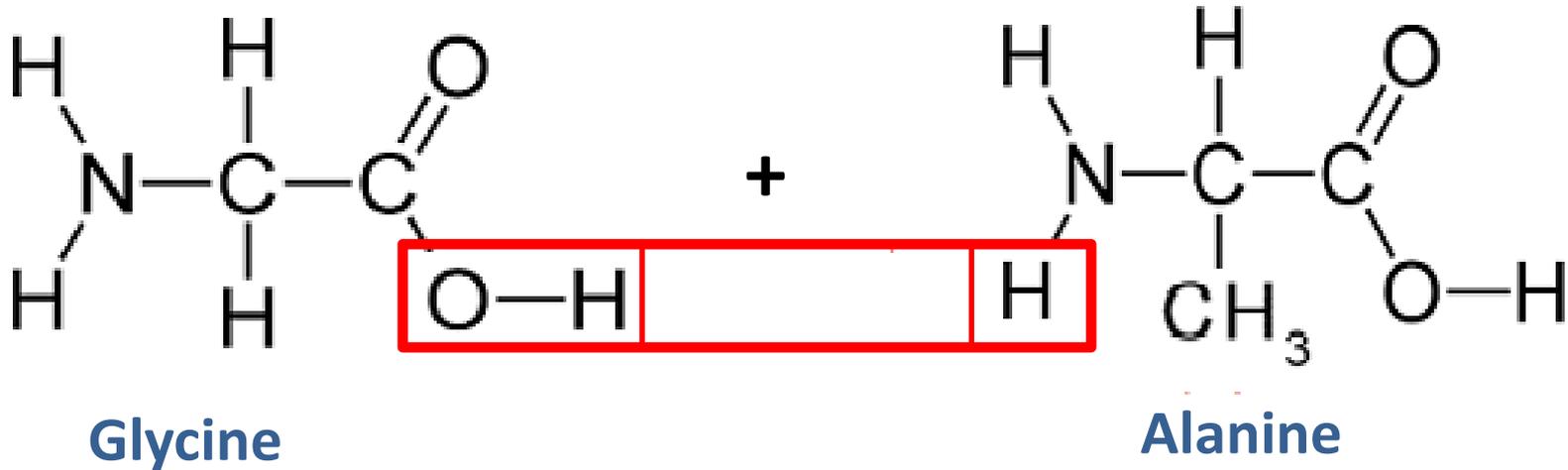
Les acides aminés peuvent se lier les uns aux autres par une liaison peptidique. La liaison peptidique se fait entre le groupement acide (COOH) d'un acide aminé et le groupement amine (NH₂) de l'autre . Au cours de la réaction, une molécule d'eau est éliminée. Il s'agit donc d'une réaction de condensation.

DIPEPTIDE



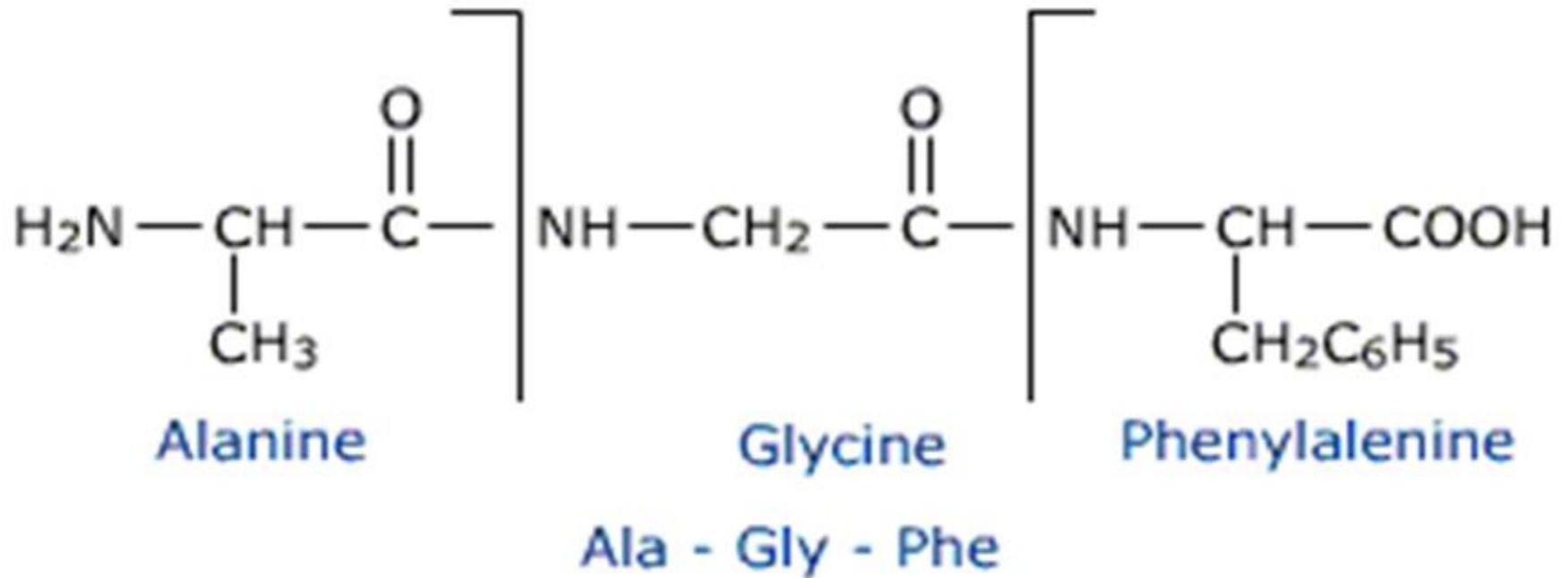
Liaison peptidique

Exemple : Synthèse d'un dipeptide



Les Tripeptides

Un tripeptide est un polymère qui se compose de 3 Acides Aminés

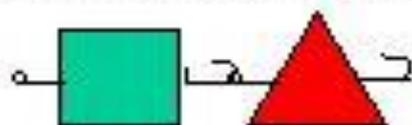


Les Polypeptides et les Protéines

- Un polypeptide est un polymère composé d'environ 100 Acides Aminés
- Une protéine est une molécule complexe formée par plusieurs polypeptides

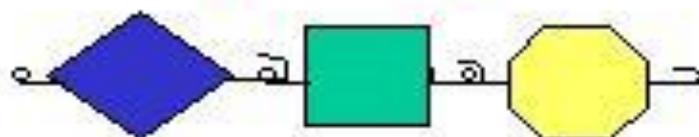
Les polypeptides (exemples de représentations schématiques)

- un dipeptide:

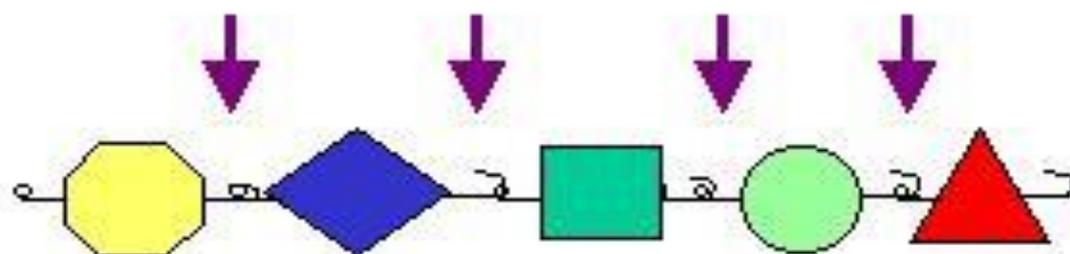


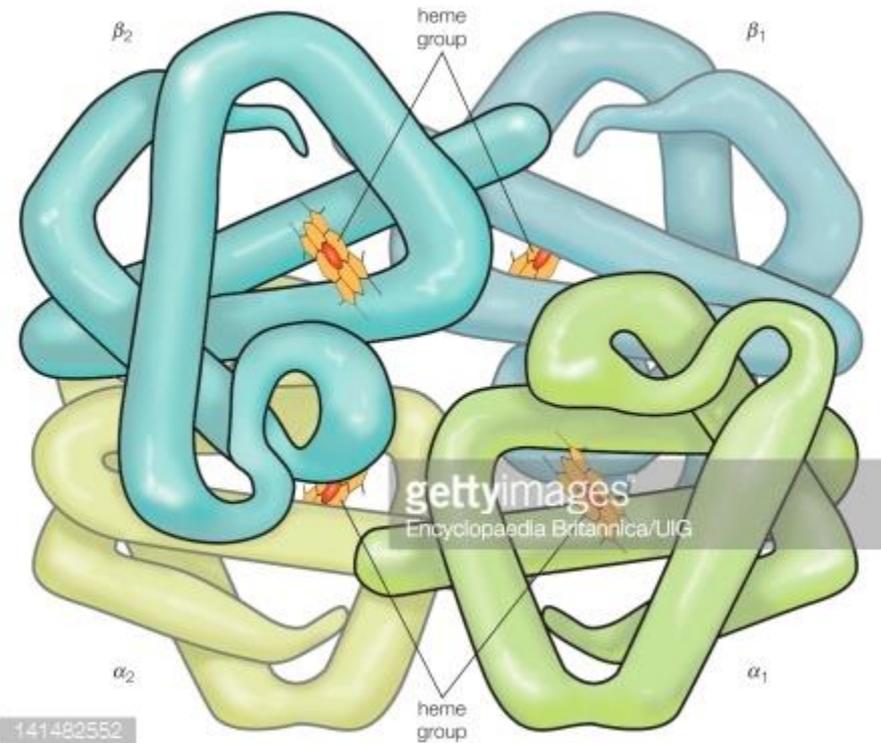
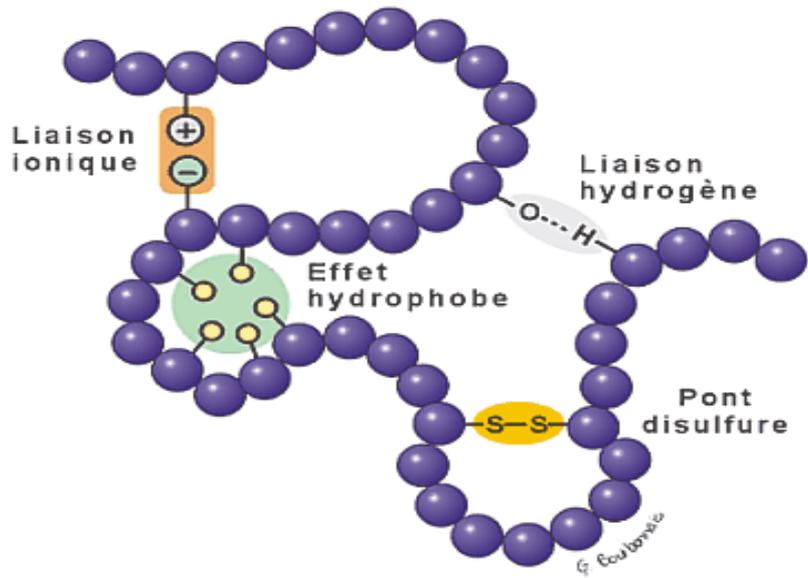
Liaison peptidique

- un tripeptide:



- un pentapeptide:





141482552

Fonctions des Protéines

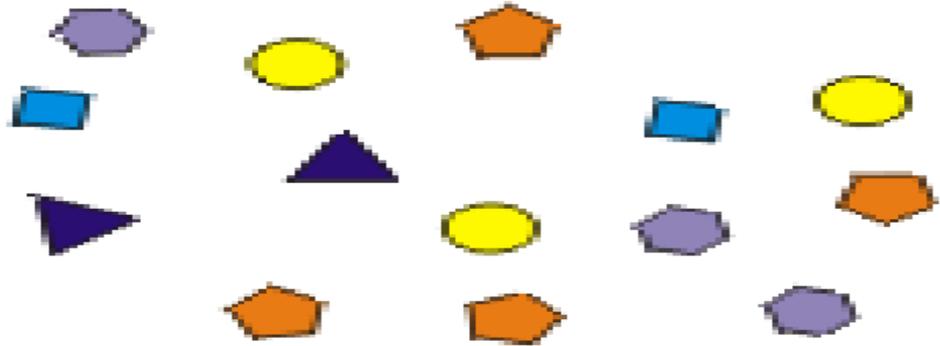
- ❖ **Les protéines** gouvernent tous les phénomènes biologiques, elles remplissent de nombreux rôles dans la cellule
 - **Structure**: les fibres protéiques , le cytosquelette
 - **Mouvement coordonné** : le muscle, les spermatozoïdes
 - **Transport et mise en réserve** : l'hémoglobine
 - **Transport** de substances à travers la membrane cellulaire
 - **Constituent des messages** : les Hormones , les neurotransmetteurs
 - **Catalyse des réactions chimiques** : les enzymes
 - **Identité d'un organisme et sa Défense** : les anticorps

- **Régulation de la machinerie biosynthétique et métabolique :**
Les activateurs ou les répresseurs.
- **les protéines peuvent être nuisibles:** Les toxines et les protéines virales

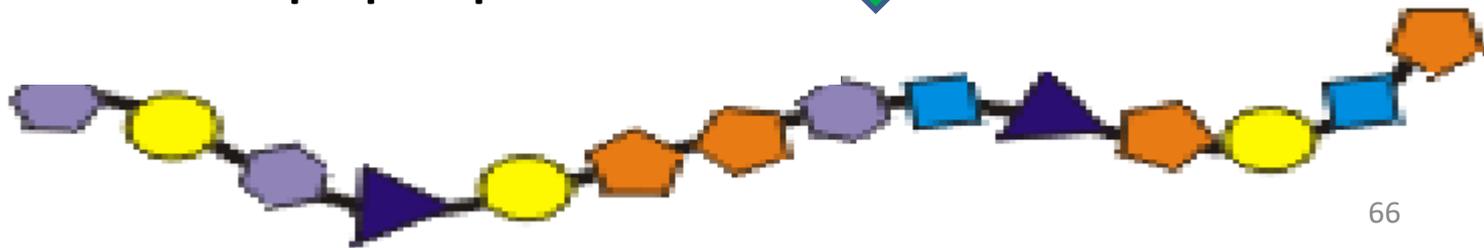
D'où proviennent les protéines



Sous l'action du **suc digestif**, les **protéines** des aliments sont **brisées en acides aminés**



Les **Acides Aminés** provenant de la digestion sont acheminés **aux cellules** par la circulation sanguine. Les cellules **absorbent ces AA** et les utilisent pour assembler **leurs propres protéines**



Structure tridimensionnelle des protéines

- Cette conformation est classée par ordre de complexité croissante en structure primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire.
- La structure tridimensionnelle des protéines renseigne sur le rôle qu'elles jouent dans la vie de la cellule (**relation structure-activité**).

Primaire

Met-Glu-Gly-Ala-Cys-
Trp-Tyr-Trp-Leu-His-
Cys-Ala-Asp-Phe-...

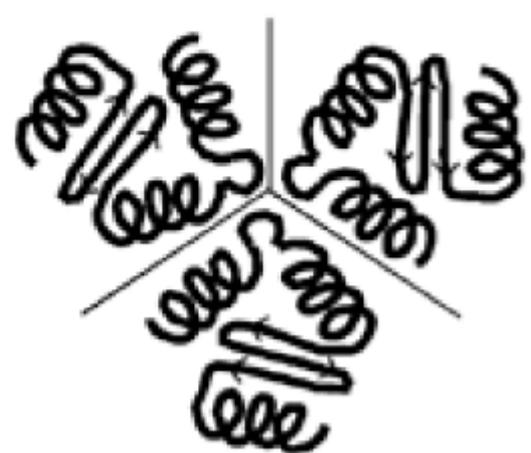
Secondaire



Tertiaire



Quaternaire



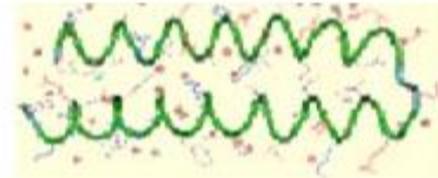
- La **structure primaire** est la structure chimique (covalente): quels acides aminés et dans quel ordre.
- La **structure secondaire** correspond aux structures spatiales régulières (hélices α , feuilletts β etc...).
- La **structure tertiaire** concerne l'arrangement dans l'espace de ces structures secondaires, c'est à dire la position dans l'espace de chaque atome.
- La **structure quaternaire** est une association de structures tertiaires : certaines protéines existent sous forme de complexes comportant alors plusieurs sous-unités (exemple: l'hémoglobine).

Structure tridimensionnelle des protéines

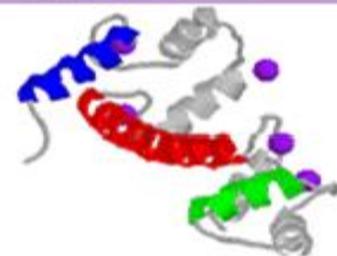
structure primaire (I) ou séquence :
chaîne polypeptidique ou enchaînement
des acides aminés

3 1 0
FGDKTFV VQG F GNV
FXDKTFX XQG F GNV
LKGKRC L VSGA GNV

structure secondaire (II) :
hélices alpha - feuillets bêta
coudes, région non "structurées"



structure tertiaire (III) :
REPLIEMENT des protéines ("protein folding")
dans l'UNIQUE structure NATIVE
donc FONCTIONNELLE



structure quaternaire (IV) :
assemblage de plusieurs sous-unités
(chaînes polypeptidiques repliées)
identiques ou non

