

Niveau : 2 Année LMD / Agronomie

Biochimie

Les Glucides

Faculté des Sciences

Dr AIDOUD Aziouz

2023-2024

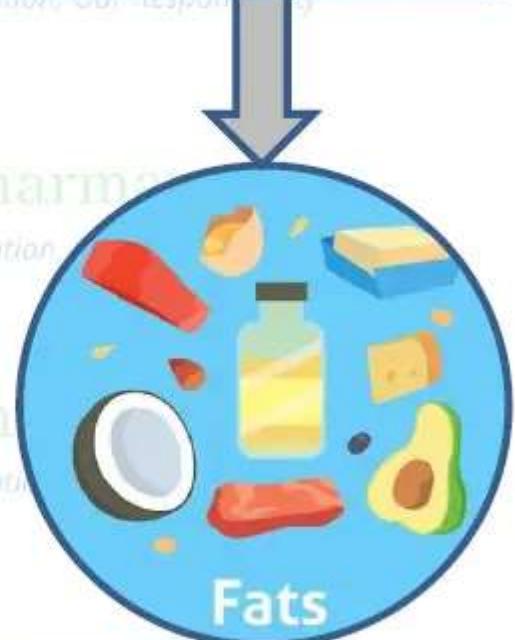
Macronutrients



Carbohydrates



Protein



Fat

Les macronutriments



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

- ❖ Eléments de soutien (cellulose), de protection et de renaissance dans la cellule
- ❖ Eléments 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

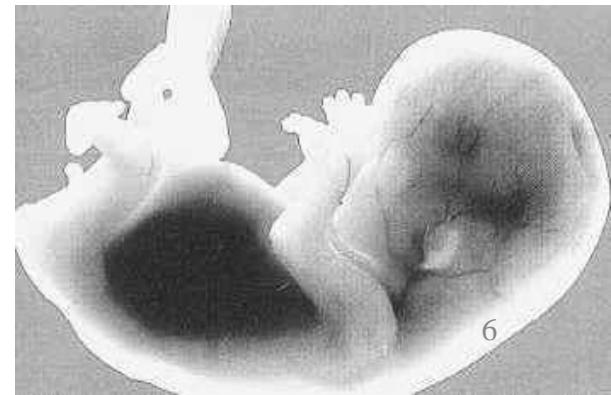
Rôle économique

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



La place du glucose

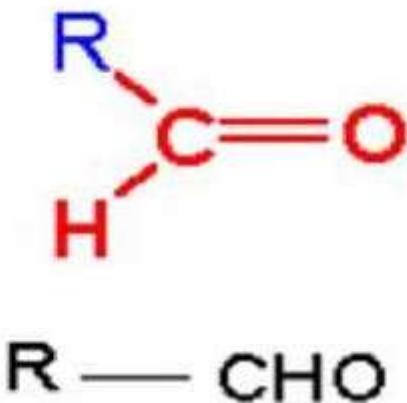
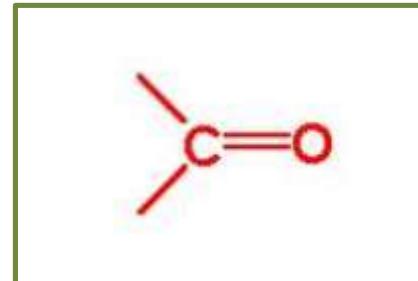
- ❖ Principal carburant des tissus
- ❖ Seul carburant du fœtus
- ❖ Rôle fondamental car tous les glucides alimentaires sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie
- ❖ Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme



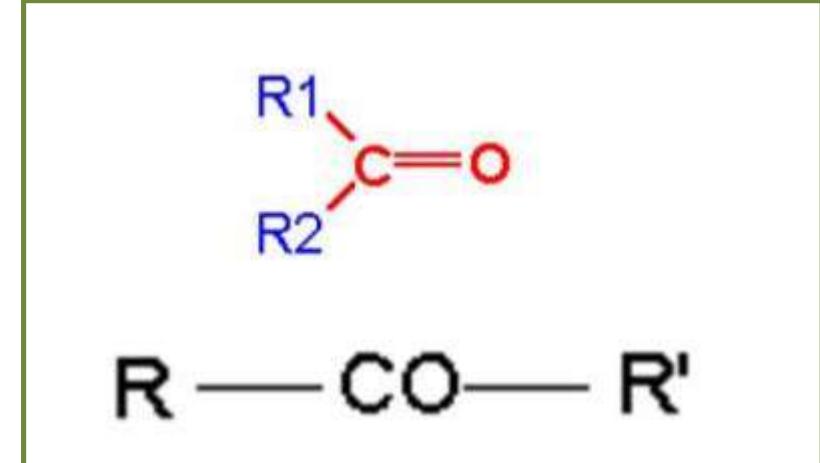
Classification des glucides

Rappel : la fonction carbonyle est présente dans les deux composés

Fonction
carbonyle



Formule générale
d'un **aldéhyde**



Formule générale
d'une **cétone**

Définition des glucides

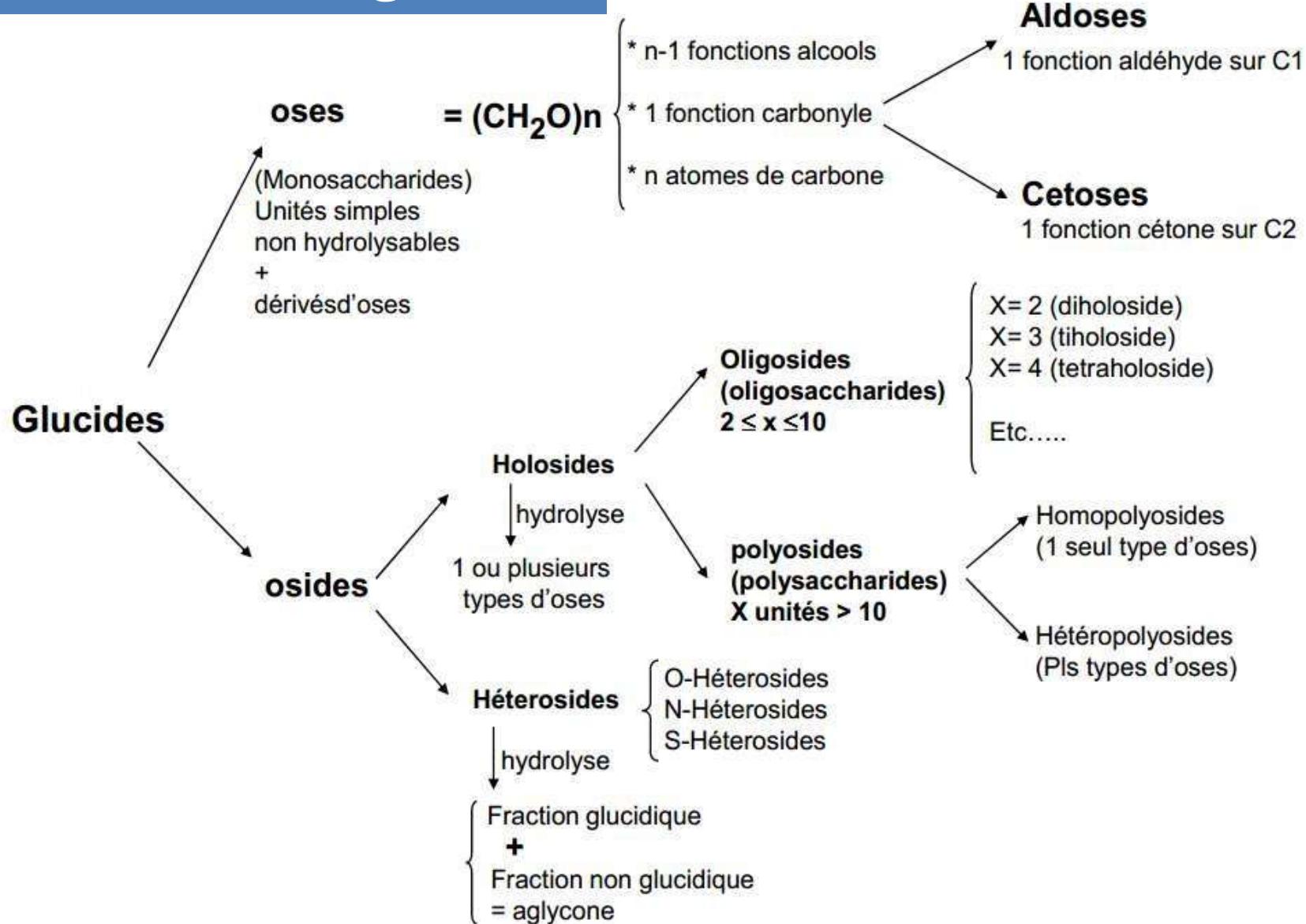
Molécules organiques dont les carbones sont porteurs

- ❖ Fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire)
- ❖ fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonylique)
- ❖ 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**

Classification des glucides



Classification des Glucides

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) ; 4C (tetrose)
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
8	Octoses	Methylthiolincosamide
9	Nonoses	Acide Neuraminique

Nomenclature

Groupe fonctionnel

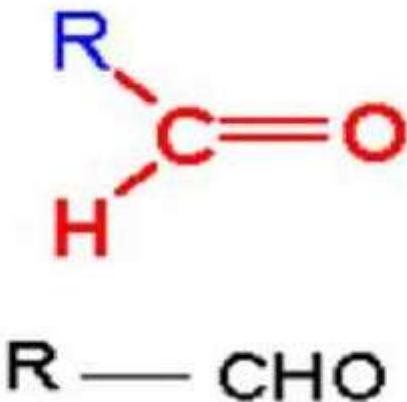
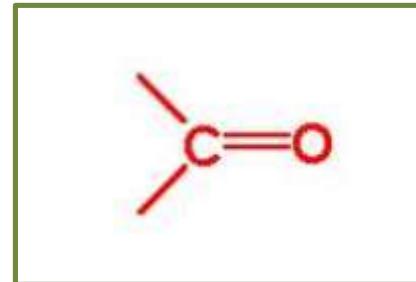
Nombre de carbones

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

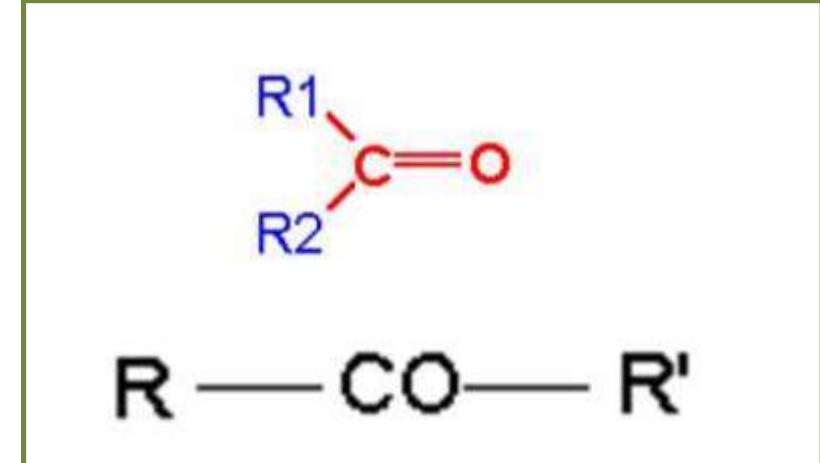
Classification des glucides

Rappel : la fonction carbonyle est présente dans les deux composés

Fonction
carbonyle



Formule générale
d'un **aldéhyde**

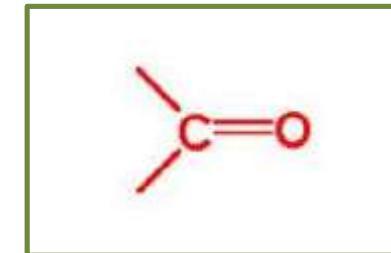


Formule générale
d'une **cétone**

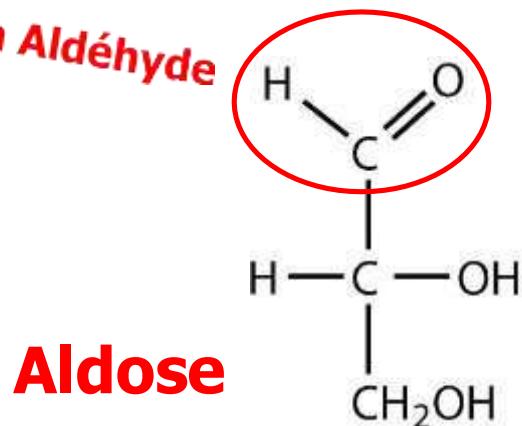
Classification des Glucides

Les critères de classification des oses

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

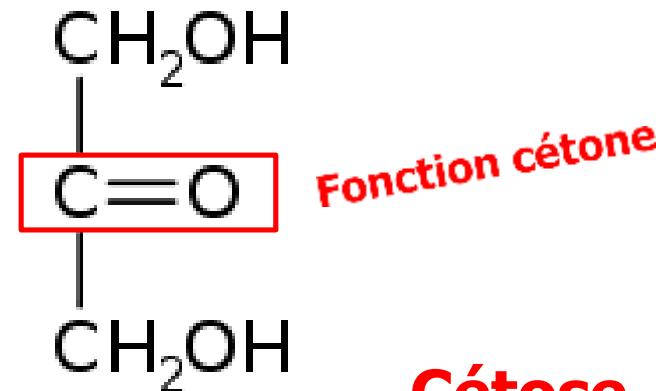


Fonction Aldéhyde



Aldose

Glycéraldéhyde



Fonction cétone

Cétose

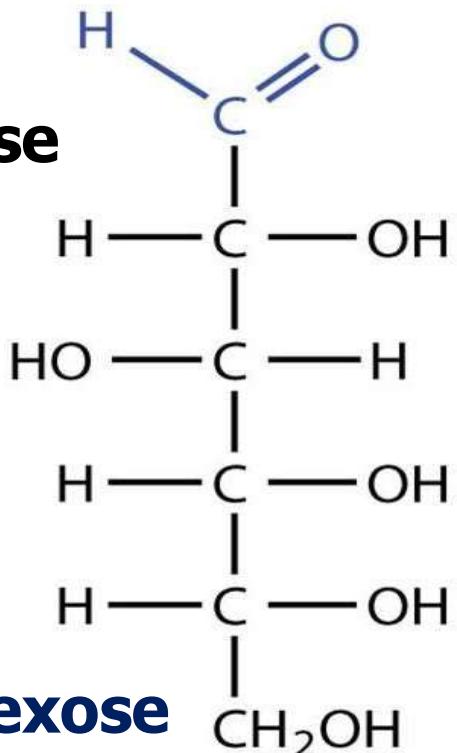
Dihydroxyacetone

Classification des Glucides

Les critères de classification des oses

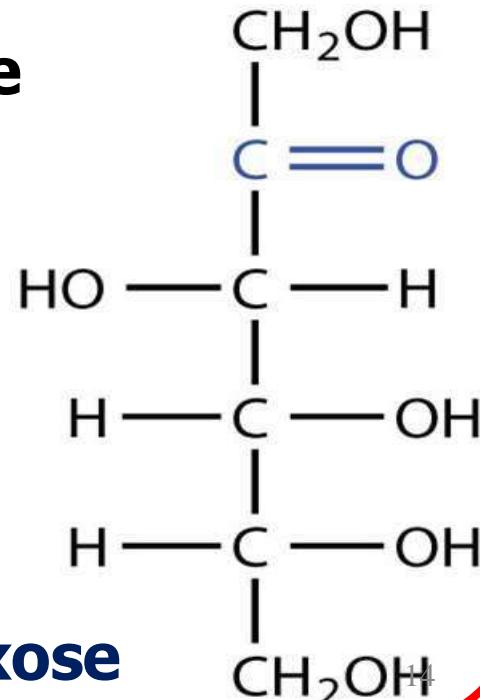
- ❖ La combinaison de ces 2 critères caractérise l'ose
 - Aldopentose, Aldohexose
 - Cétopentose, Cétohexose

Glucose



Aldohexose

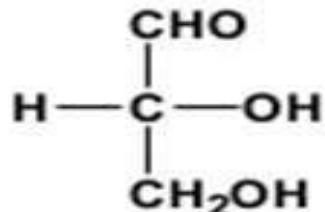
Fructose



Cétohexose

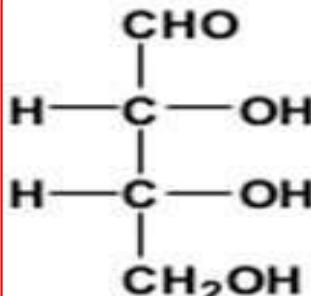
Exemples: Monosaccharides avec 3, 4 et 5 carbones (Aldoses)

Aldotriose

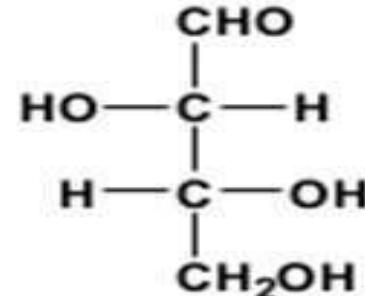


D-Glyceraldehyde

Aldotetroses

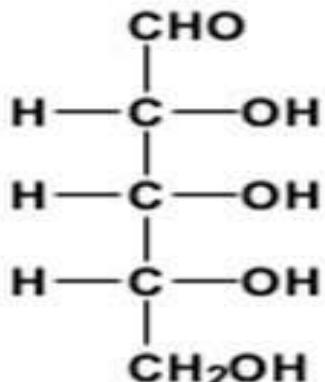


D-Erythrose

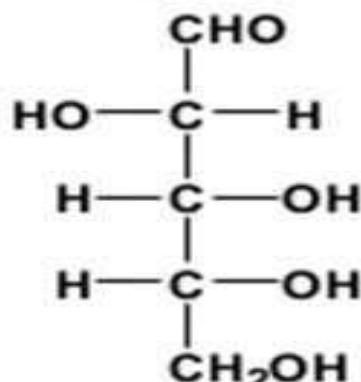


D-Threose

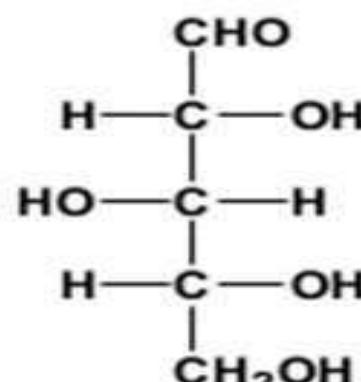
Aldopentoses



D-Ribose
(Rib)



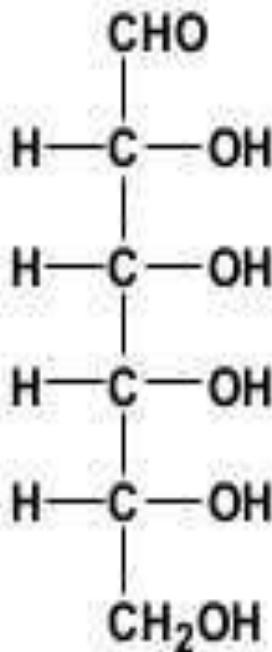
D-Arabinose
(Ara)



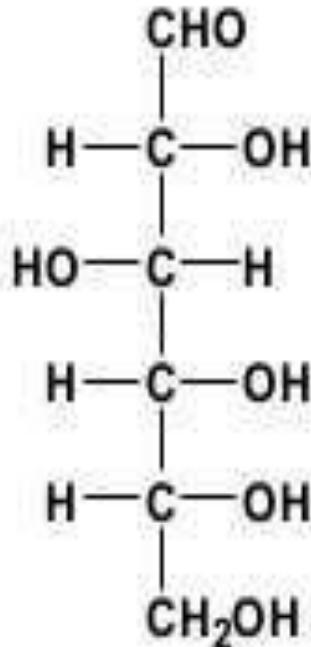
D-Xylose
(Xyl)

Exemples: Monosaccharides avec 6 carbones (Aldoses)

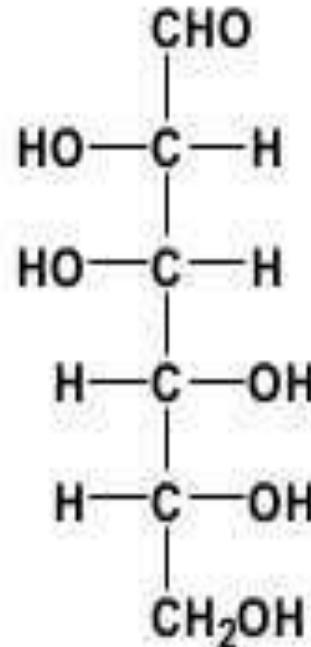
Aldohexoses



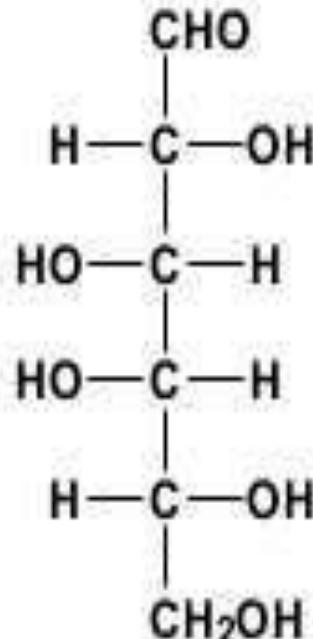
D-Allose



D-Glucose
(Glc)

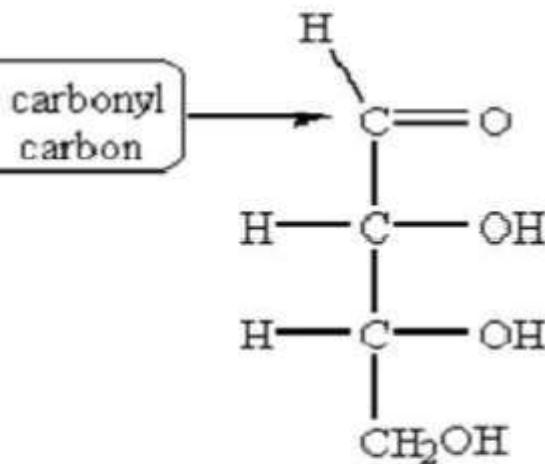


D-Mannose
(Man)

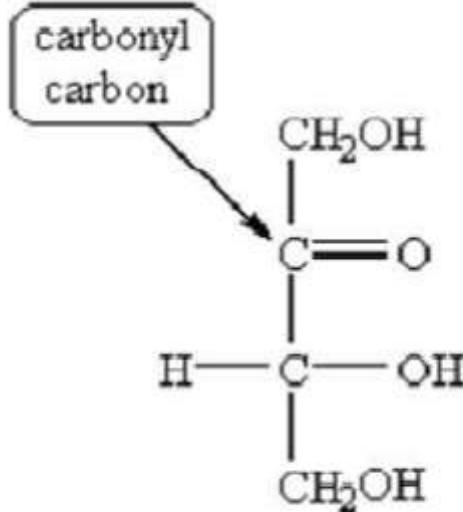


D-Galactose
(Gal)

Classification des glucides



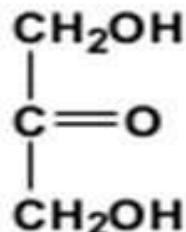
Aldose



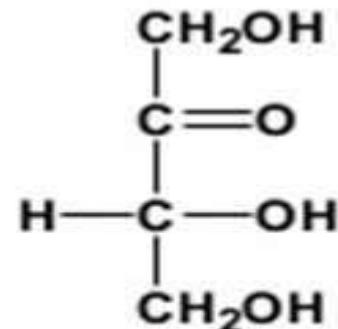
Cétose

Exemples: Monosaccharides (Cétooses)

Cétotriose

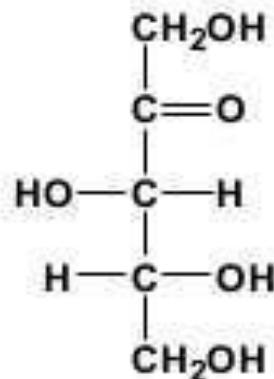
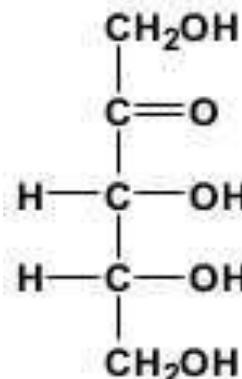


Cétotetrose



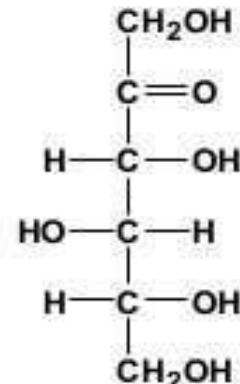
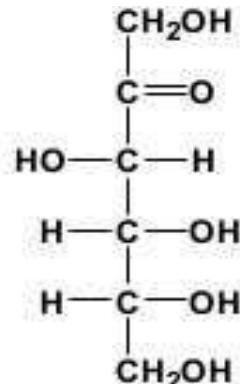
Dihydroxyacetone

Cétopentoses



D-Erythrulose

Cétohexoses



D-Ribulose

D-Xylulose

D-Fructose

D-Sorbose

Nomenclature des oses

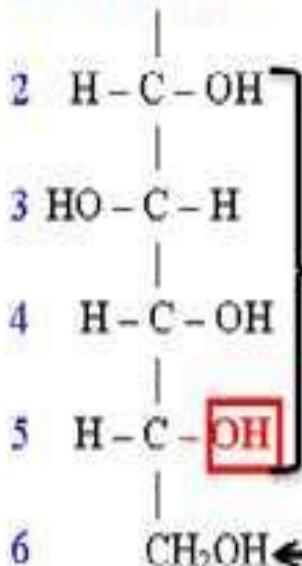
Les atomes de carbone sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne dans le sens qui donne le nombre le plus faible à l'atome de carbone dont le degré d'oxydation est le plus élevé, c'est-à-dire à l'atome de carbone du groupement carbonyle.

Représentation linéaire des oses selon Fischer

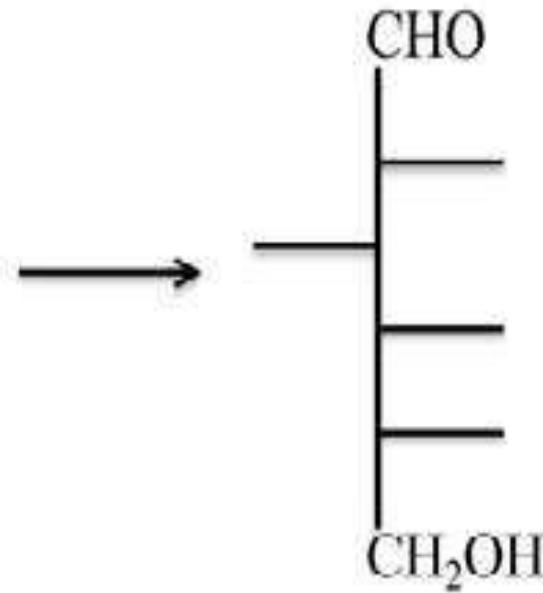
Représentation linéaire selon Fischer

D Aldohexose

1 H - C = O ← Fonction aldéhyde



Représentation linéaire selon Reichstein



D Glucose

D Cétohexose

1 $\text{CH}_2\text{OH} \leftarrow$ Fonction alcool I aire

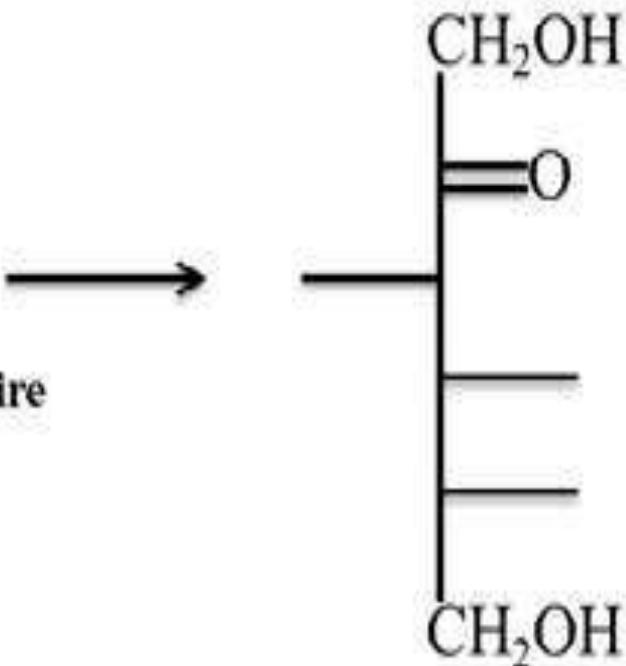
2 $\text{C} = \text{O} \leftarrow$ Fonction Cétone

3 $\text{HO} - \text{C} - \text{H}$

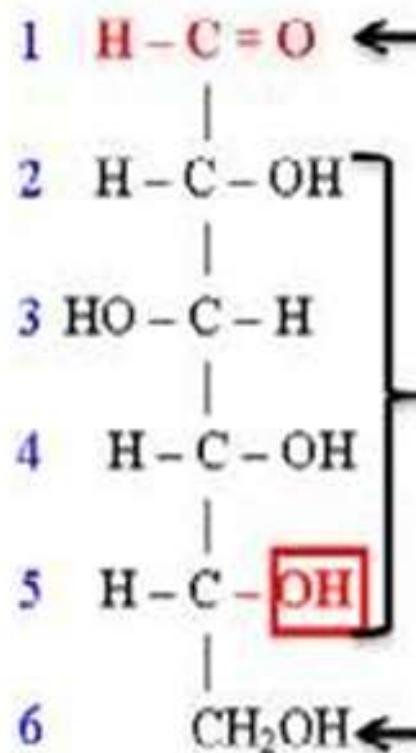
4 $\text{H} - \text{C} - \text{OH} \leftarrow$ Fonctions alcool II aire

5 $\text{H} - \text{C} - \boxed{\text{OH}}$

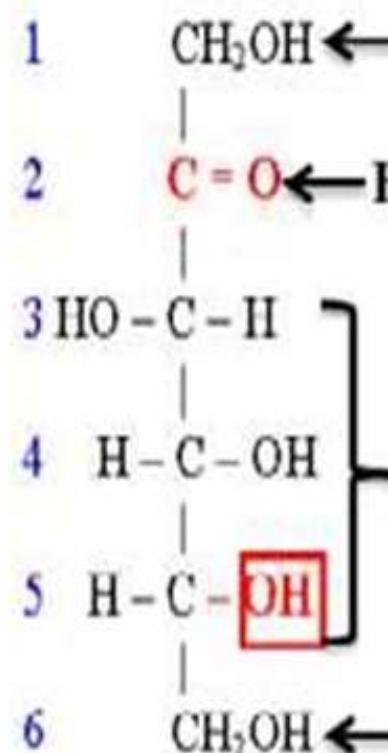
6 $\text{CH}_2\text{OH} \leftarrow$ Fonction alcool I aire



D Fructose



D Glucose



D Fructose

Notion d'isomérie:

1- Stéréoisomérie

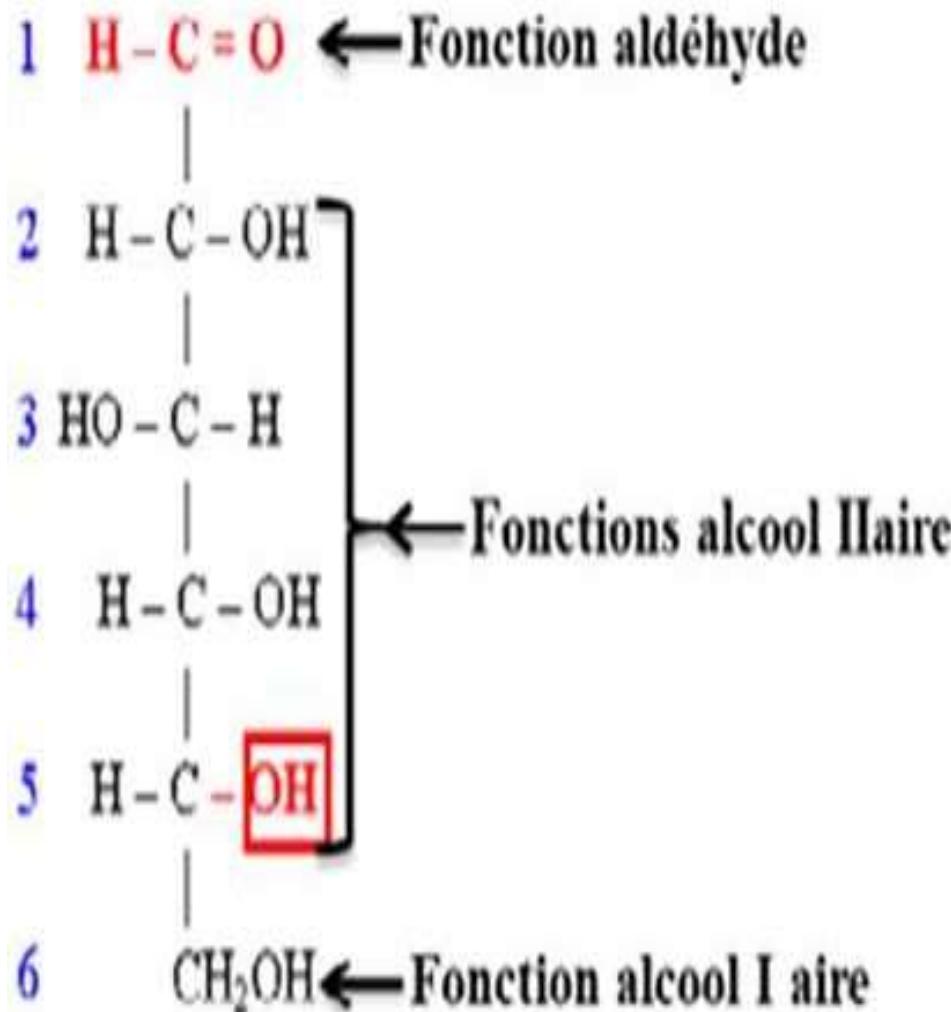
Des stéréo-isomères sont des composés de mêmes formules brutes et développées mais dont la disposition des atomes dans l'espace est différente (structure spatiales différentes)

Exemples : si un aldose présentant un nombre de carbone n, le nombre de stéréoisomères sera 2^{n-2} . **n-2** étant le nombre de fonction alcool II aire ou le nombre de C*

n : Le nombre de c total

2 : le nombre de c non c* = 1C de la fonction aldéhyde + 1C de la fonction alcool I^{aire}).

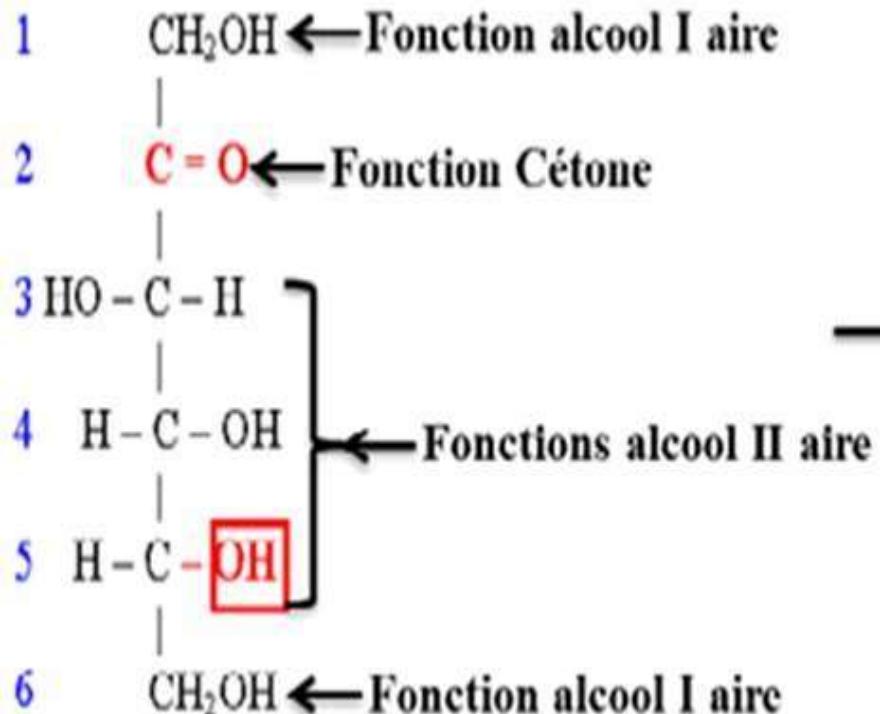
Le glucose qui est un aldohexose à 6C présente
 $2^4 = 16$ stéréo-isomères



Pour les cétooses , le nombre de stéréoisomères pour un nombre de carbone n sera 2^{n-3} , ou $n-3$ le nombre de fonction alcool II aire
Ou le nombre de C^*

n: le nombre de C total /

3: le nombre de C non C^* = 1C de la fonction cétone + 2C de la fonction alcool I aire



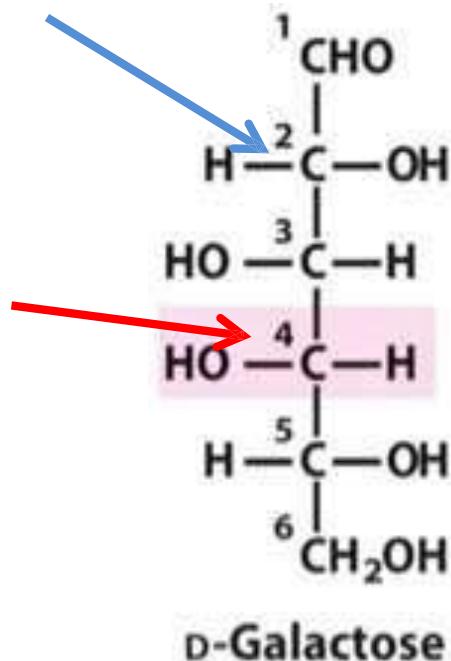
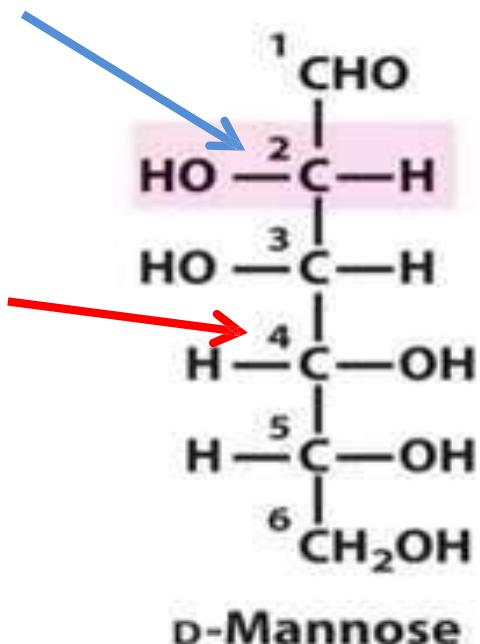
Le fructose qui est un cétohexose à 6C présente $2^3=8$ stéréo-isomères

2- Diastéréoisomérie

Deux oses sont des composés différents entre eux par la configuration de plus d'un carbone mais pas de tous. Exemple : le Mannose et le galactose.

Molécules qui ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.

Ne peuvent exister que pour des molécules ayant 2 C* et plus

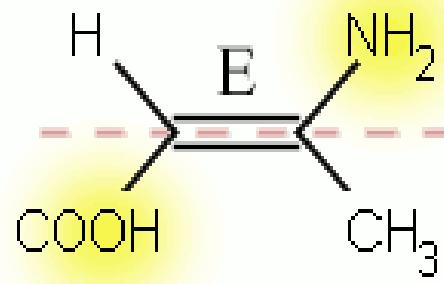
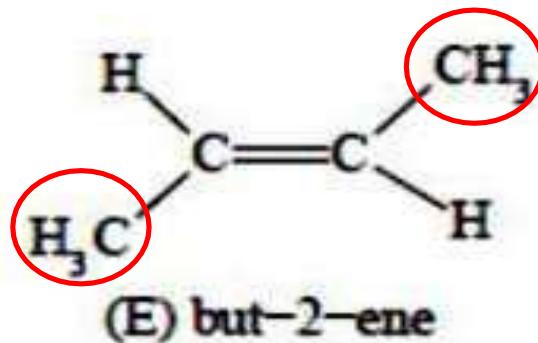
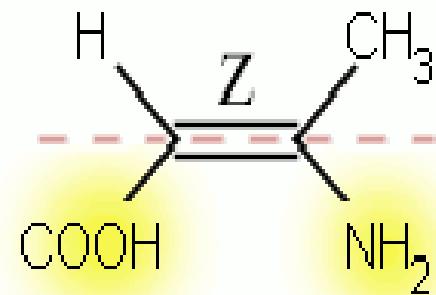
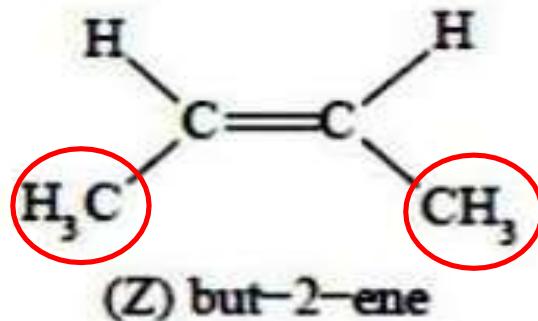


Diastéréoisomères (*Z*) et (*E*)

Concernant les doubles liaisons C=C

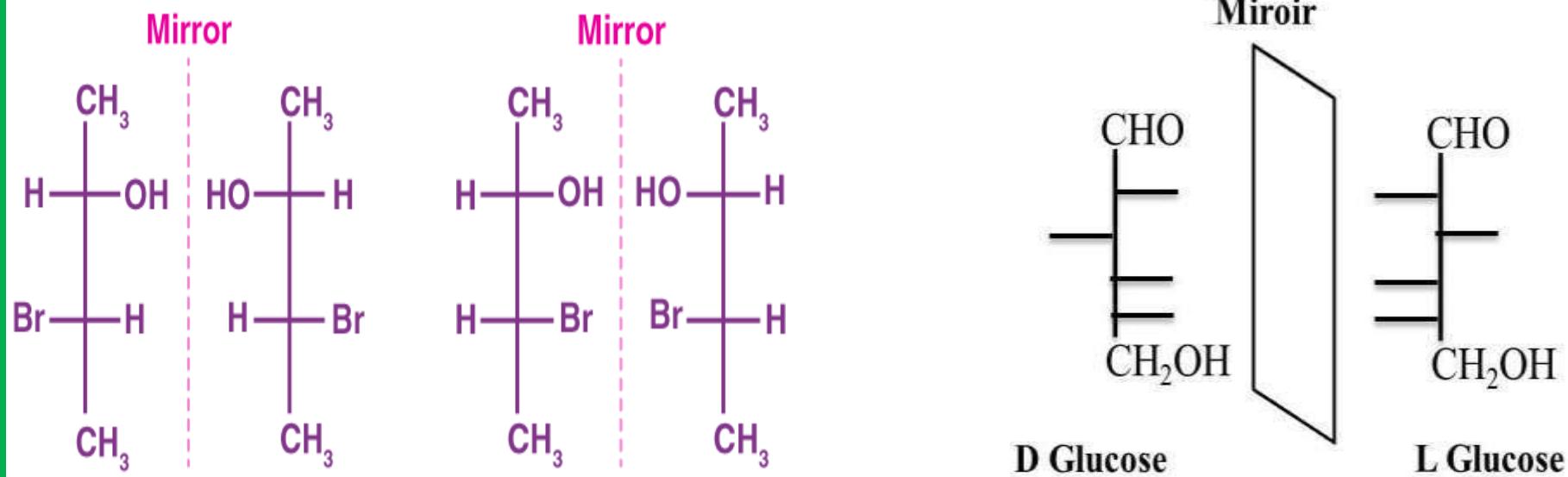
Z : Zusammen = Ensemble

E : Entgegen = Opposé



3-Enantiométrie

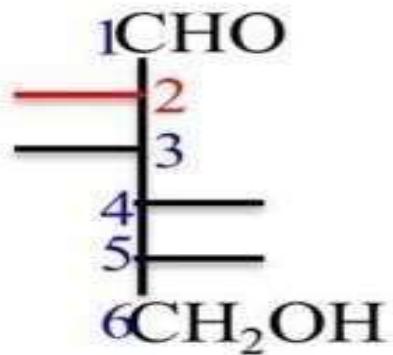
Deux oses qui sont l'image l'un de l'autre par rapport à un miroir sont énantiomères entre eux. Ils diffèrent par la configuration de tous les C^* (carbones asymétriques)



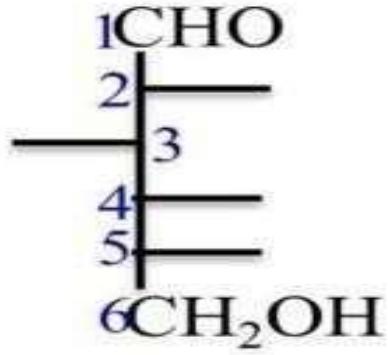
4-Epimérie

Deux oses épimères sont 2 oses qui diffèrent l'un de l'autre que par la configuration d'un seul et même C asymétrique (dans ce cas il faut préciser de quel C* il s'agit)

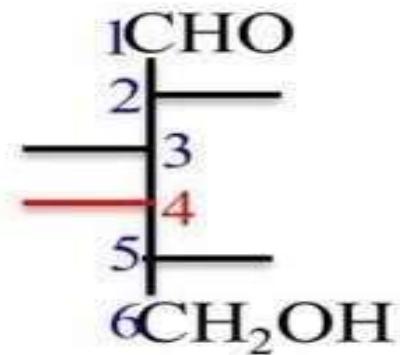
Exemples :



D Mannose



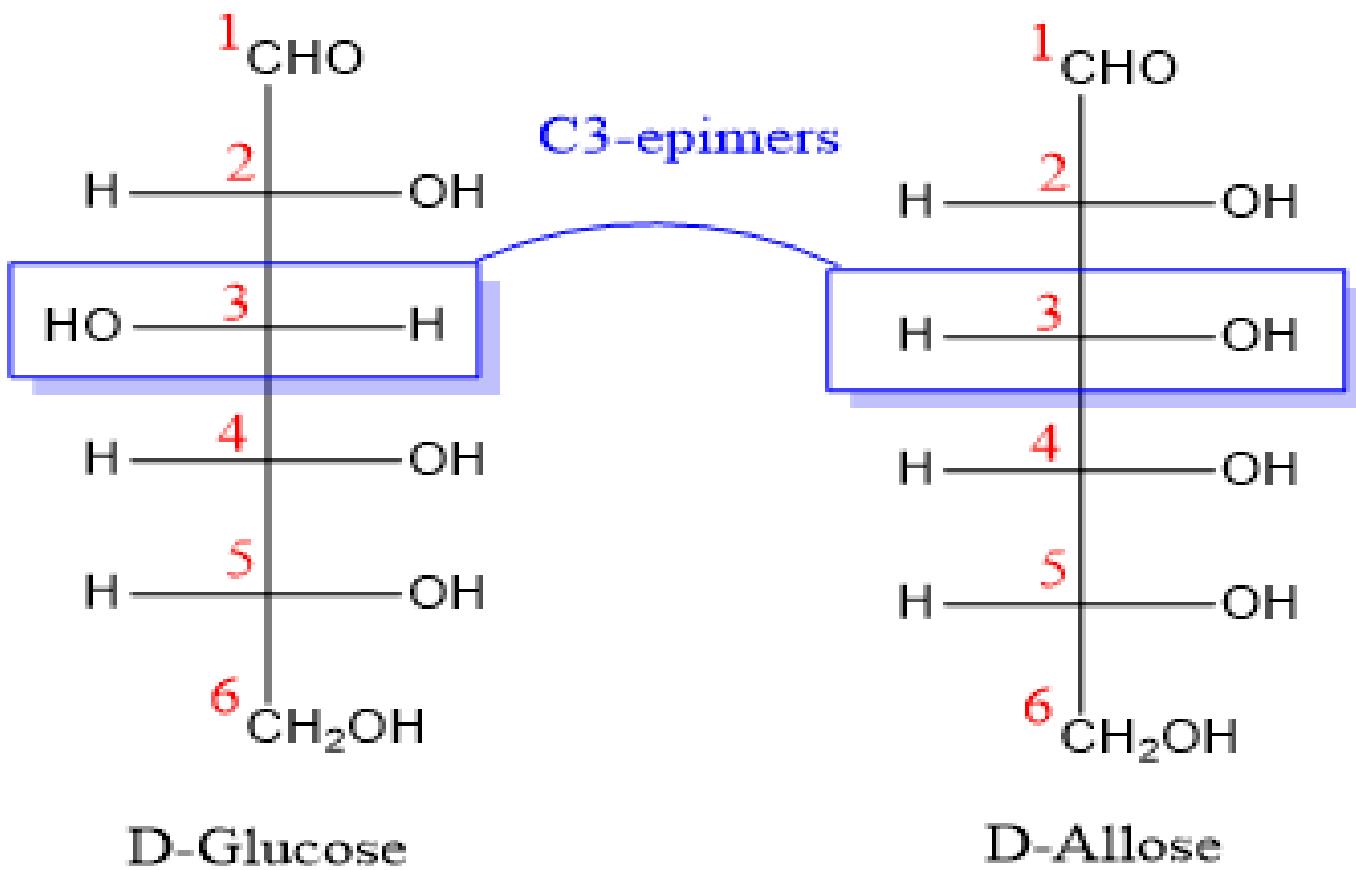
D Glucose



D Galactose

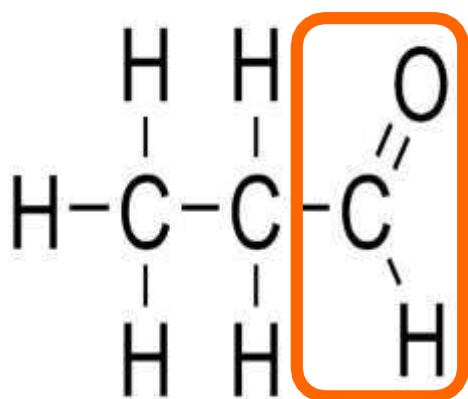
D-Glucose épimère du D-Mannose en C2.

D-Glucose épimère du D-Galactose en C4.

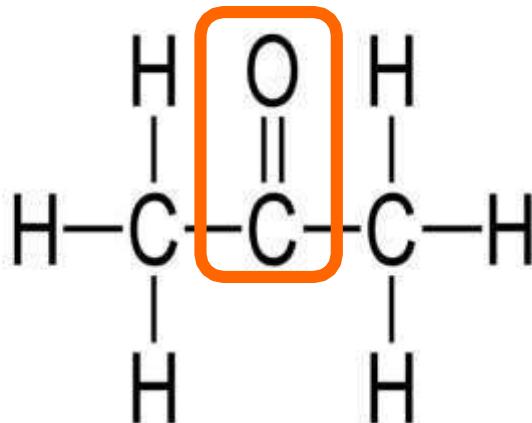


D-Glucose épimère du D-Allose en C3.

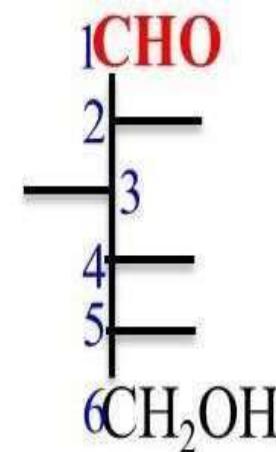
5- Isomérie de fonction



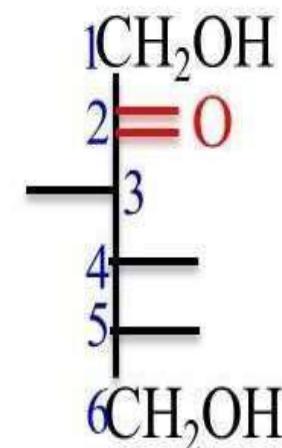
Propanal ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)



Propanone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)



D Glucose

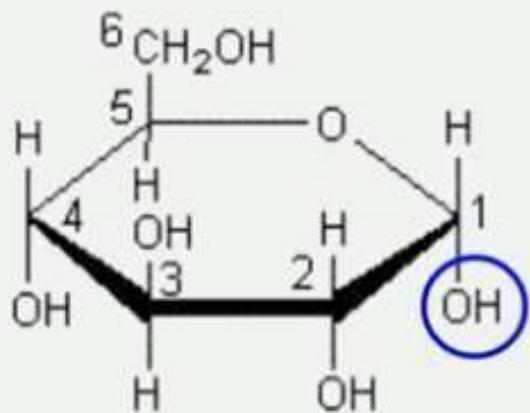


D Fructose

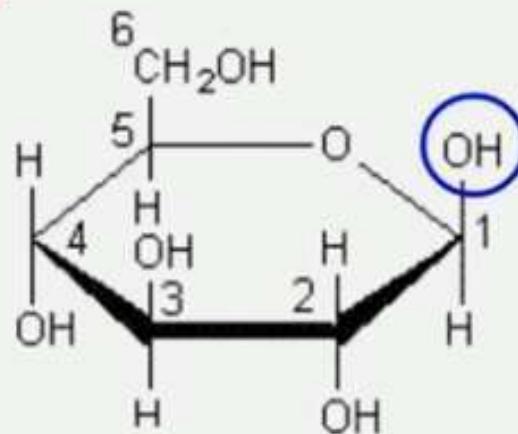
Deux oses sont dits isomères de fonction lorsqu'ils ne diffèrent entre eux que par la fonction carbonyle : aldéhyde pour les aldoses ou cétone pour les cétooses

6-Anomérie

ANOMÈRES



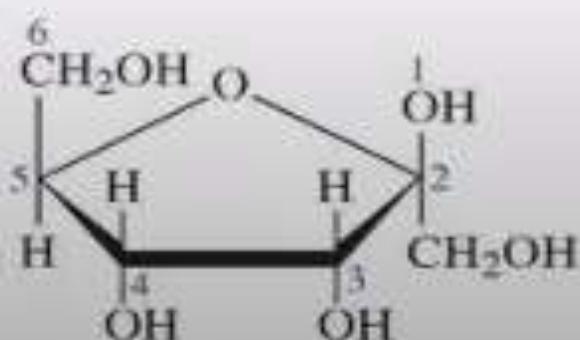
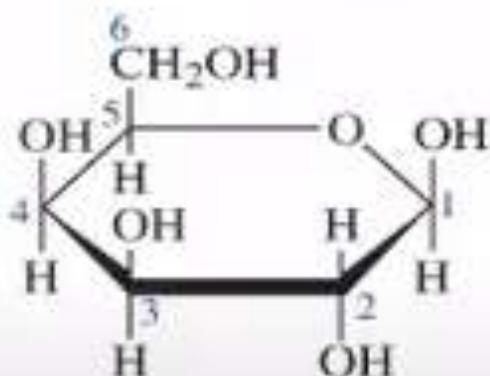
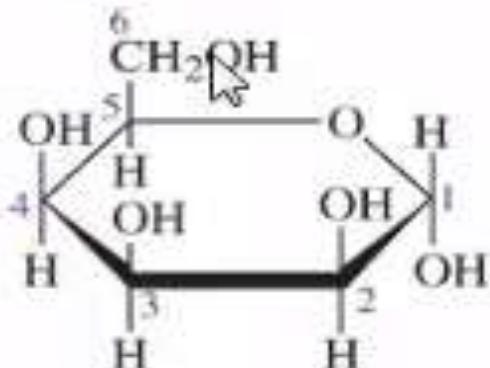
α - D-glucopyranose



β - D-glucopyranose

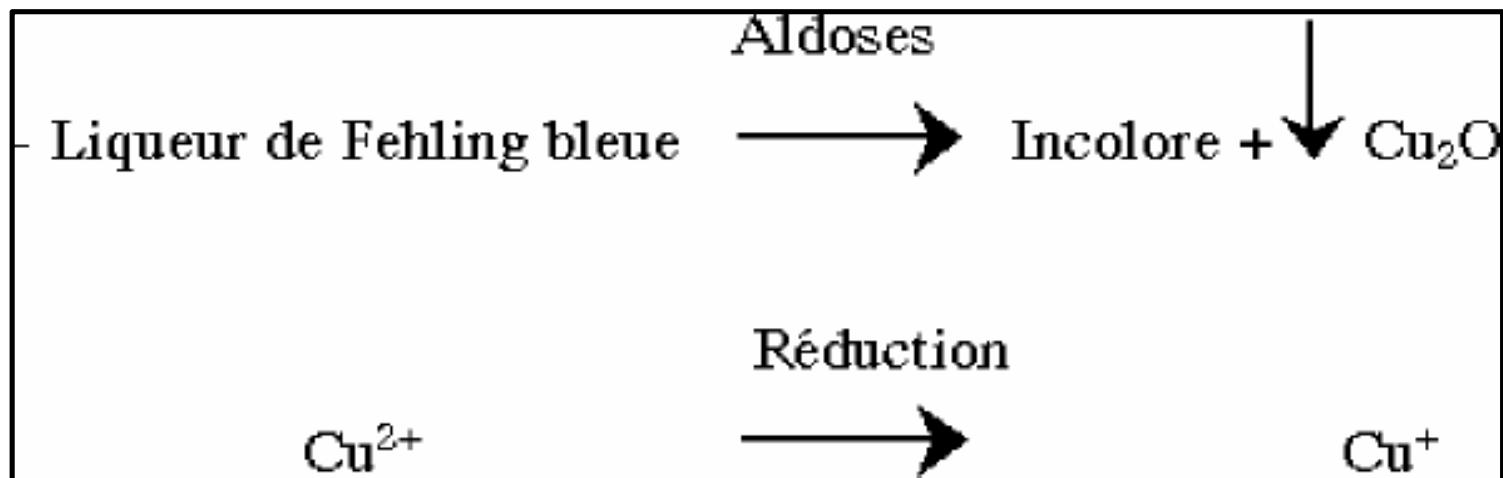
Deux oses anomères ne diffèrent entre eux que par la configuration du carbone hémiacétalique ou anomérique (C1 des aldoses et C2 des cétooses). Exemple : **α et β glucose**.

Identify the following carbohydrates as the α or β anomer:



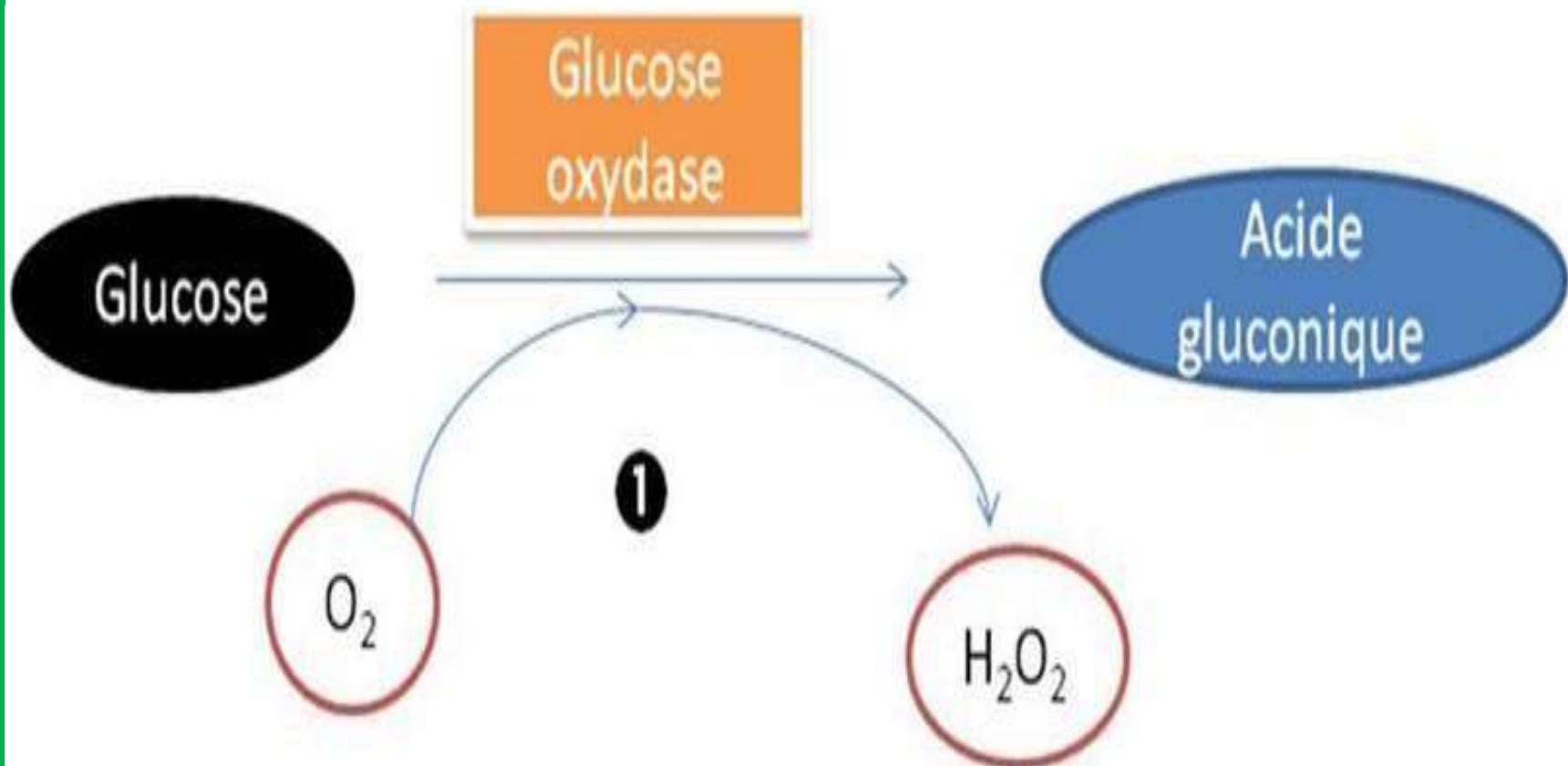
Principales propriétés des oses

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 (pseudoaldéhydique). Les cétooses sont très peu réducteurs



Principales propriétés des oses (Suite)

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

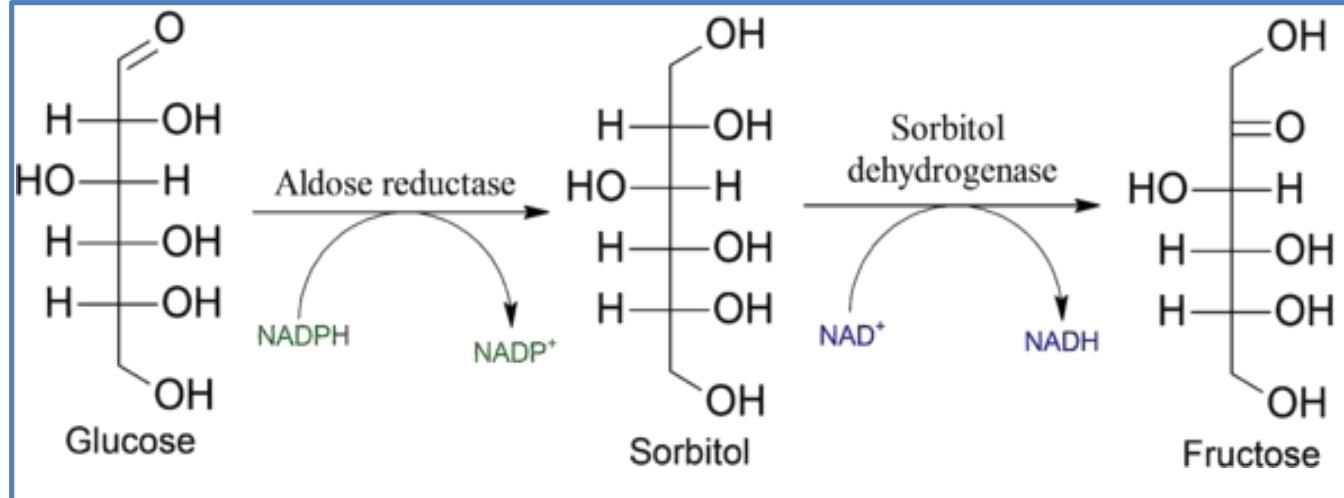


Principales propriétés des oses (Suite)

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

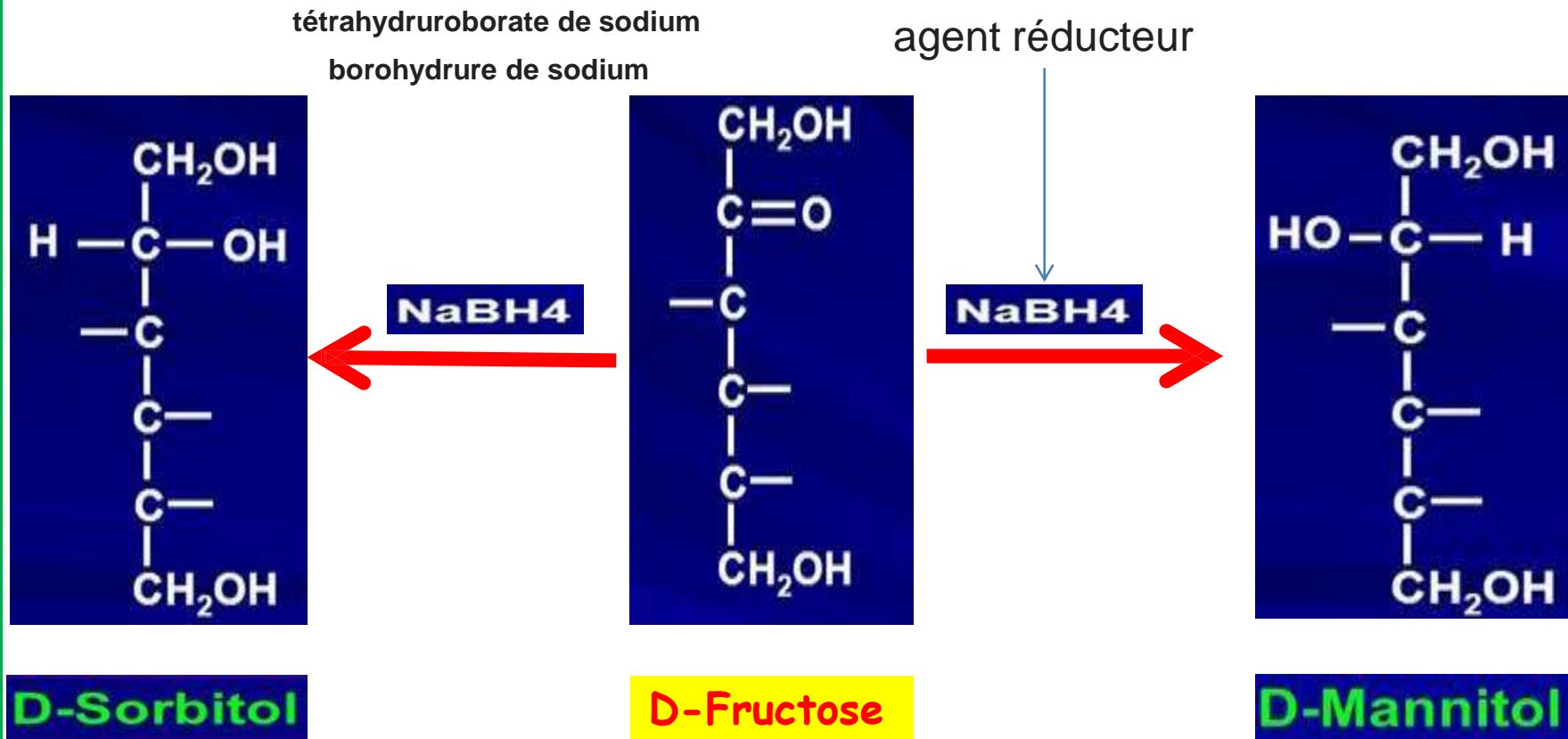
❖ La fonction aldéhydique ou cétonique est réduite en alcool

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



Principales propriétés des oses (suite)

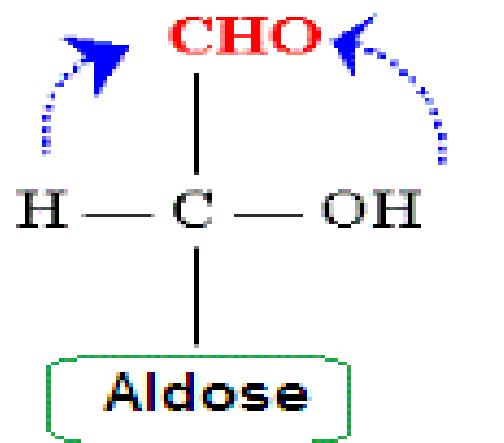
- ❖ Le Fructose donne 2 polyols car la réduction du $C=O$ entraîne la formation d'un C^*



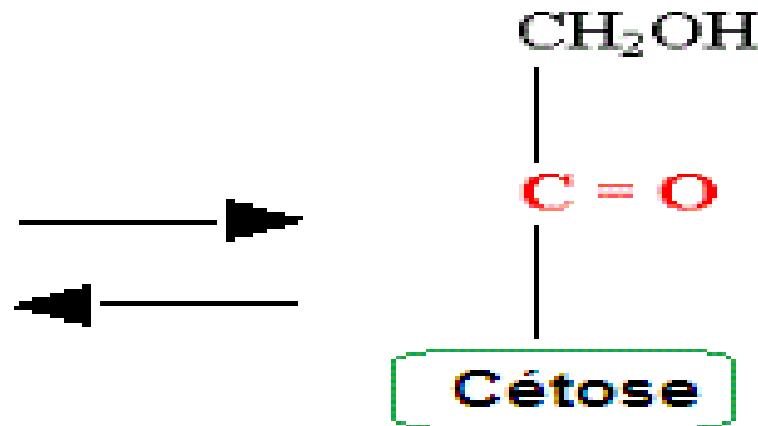
Principales propriétés des oses (Suite)

6. En milieu acide faible les oses sont stables,
Les oses subissent une **interconversion** et une
épimérisation en milieu alcalin.

- Interconversion



Exemples:
Glucose, Mannose



Exemple:
Fructose

Principales propriétés des oses (Suite)

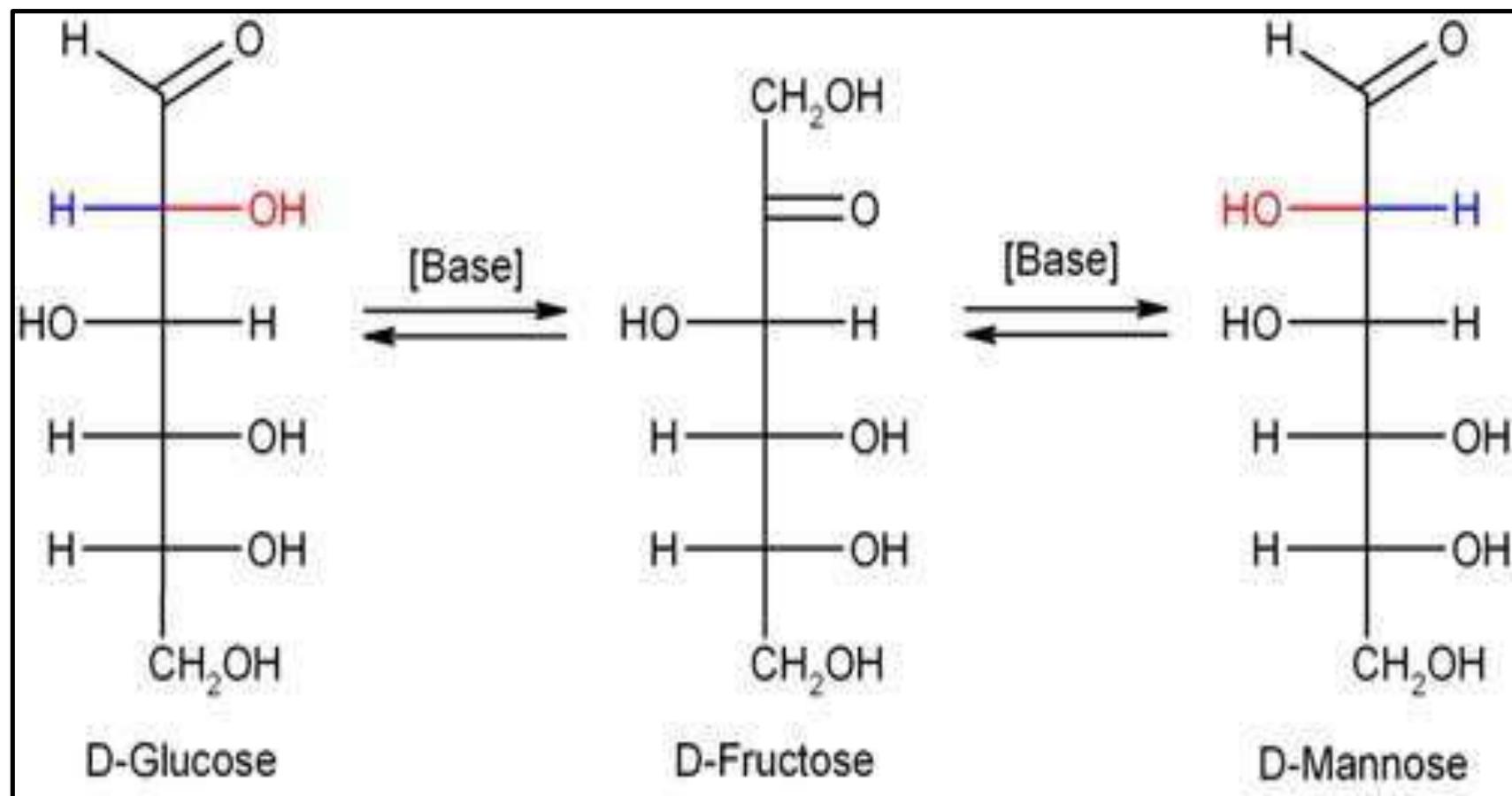
- Interconversion - Epimérisation

En milieu alcalin et à froid, les oses subissent une inter-conversion caractérisée par le passage de la fonction aldéhyde à la fonction cétone et inversement, et une épimérisation qui est une inversion de la configuration des substituants d'un seul carbone assymétrique.

L'épimérisation est également possible par voie enzymatique grâce à l'utilisation d'une épimérase

Principales propriétés des oses

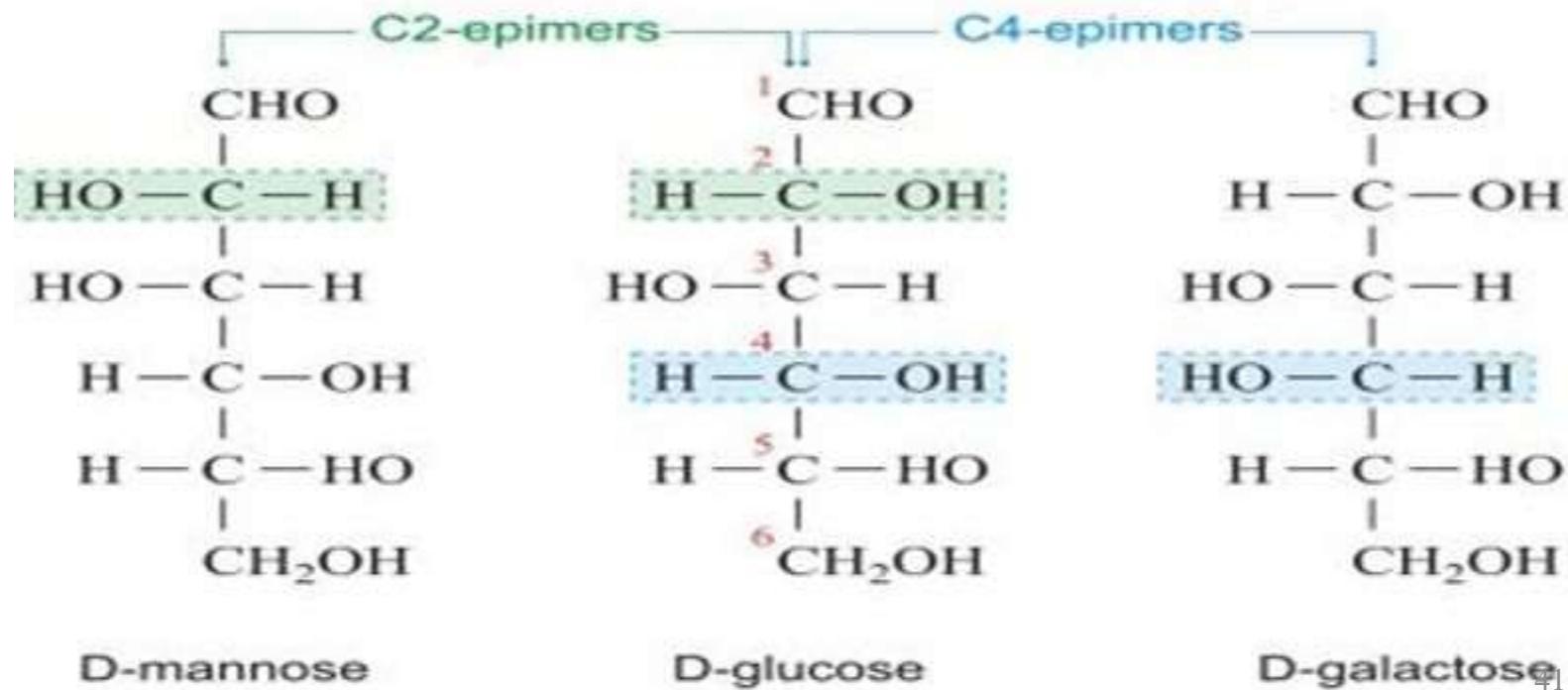
- Interconversion



Principales propriétés des oses (Suite)

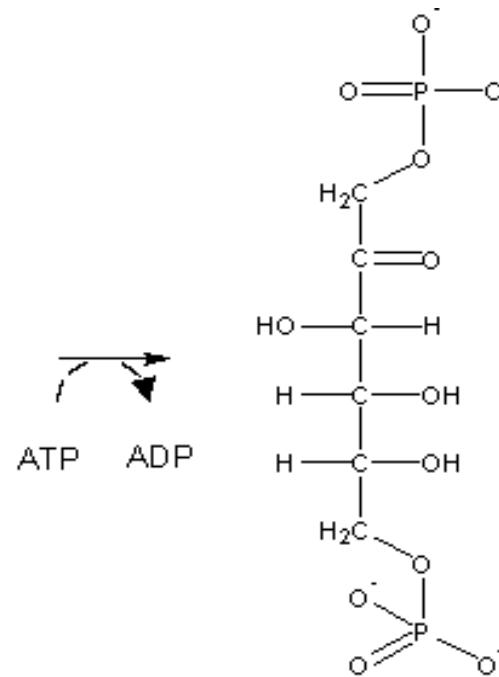
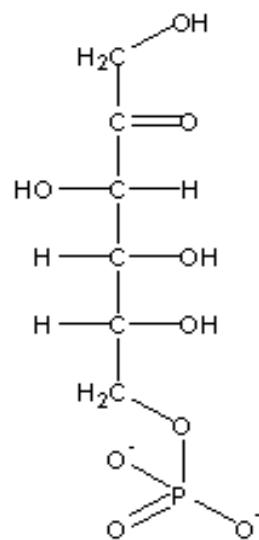
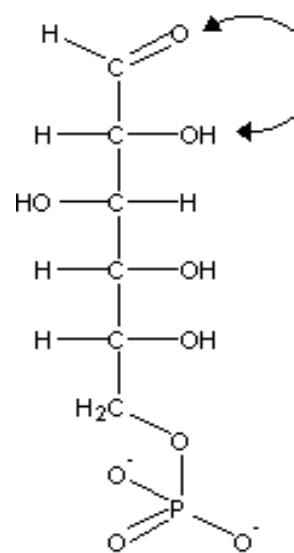
- **Épimérisation** Epimères en C2: Glc \rightleftharpoons Mannose

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



Principales propriétés des oses (Suite)

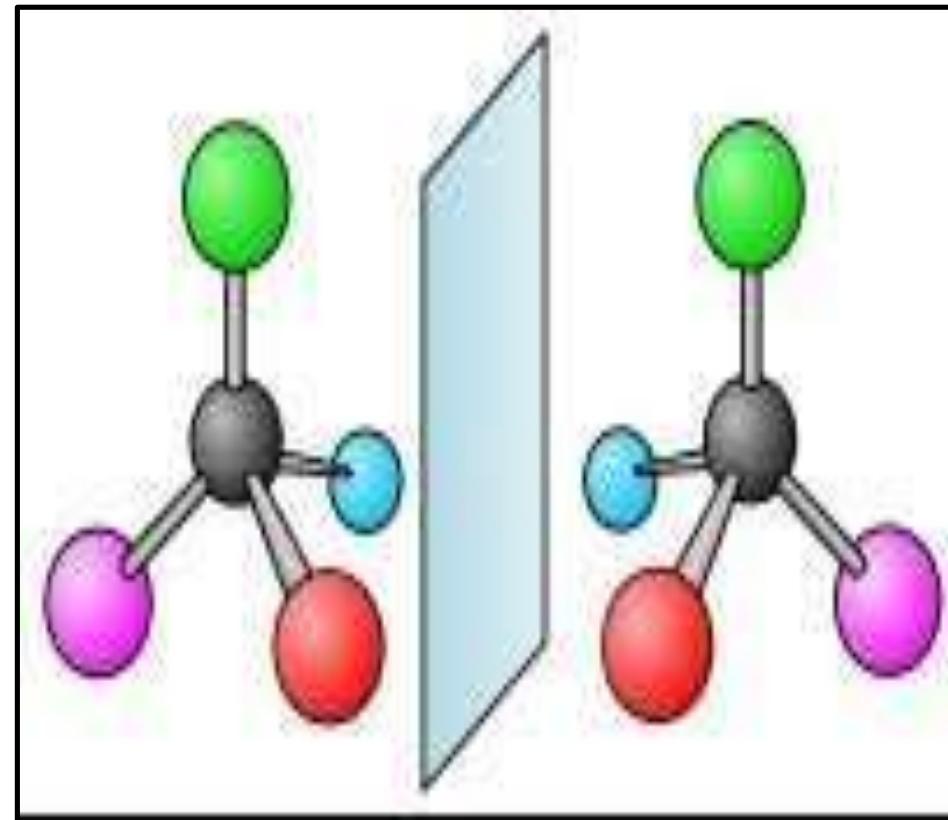
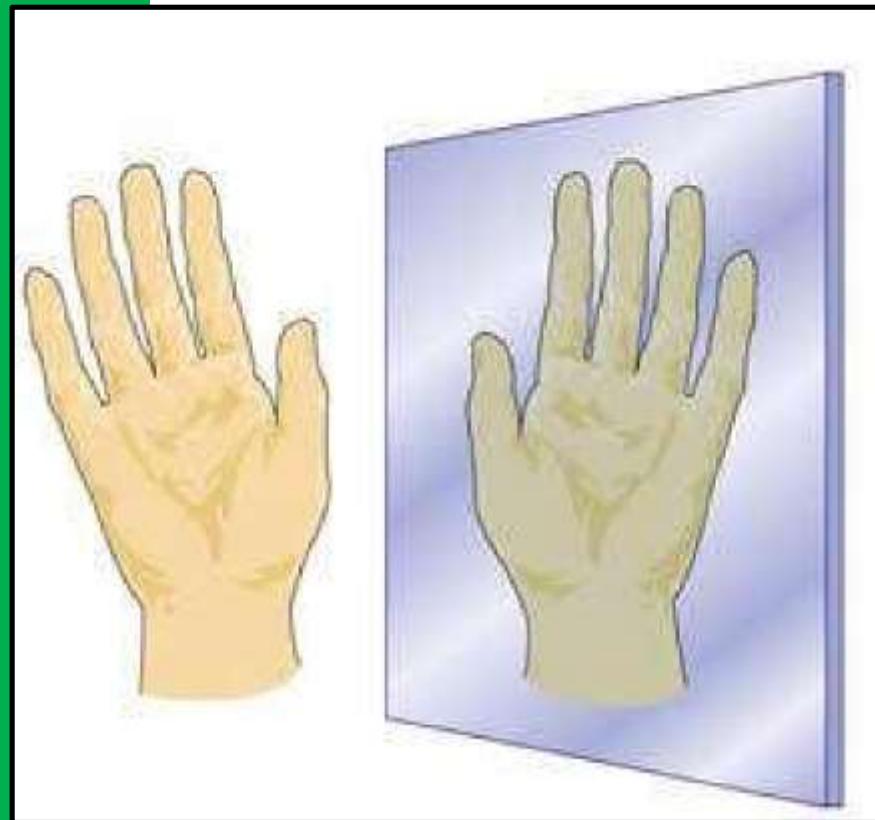
7. Les oses sont estérifiables : exemples du Glucose - 6 - Phosphate, du Fructose 1, 6 - bis Phosphate, molécules importantes du métabolisme énergétique



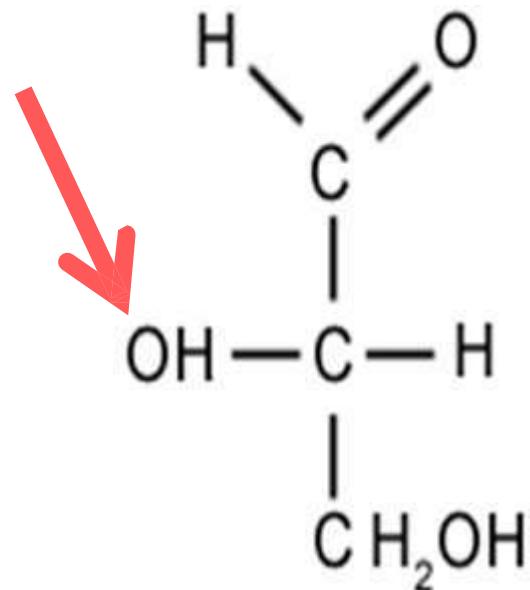
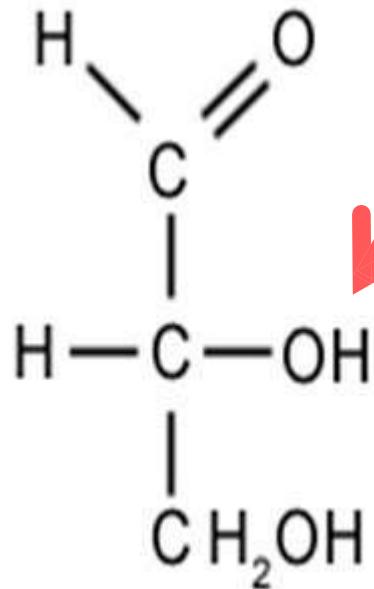
ATP ADP

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

a. Chiralité:

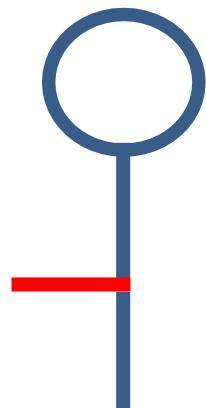
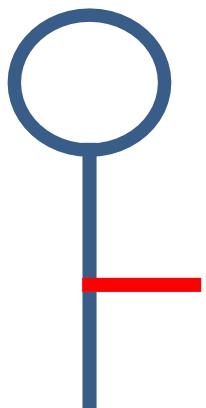


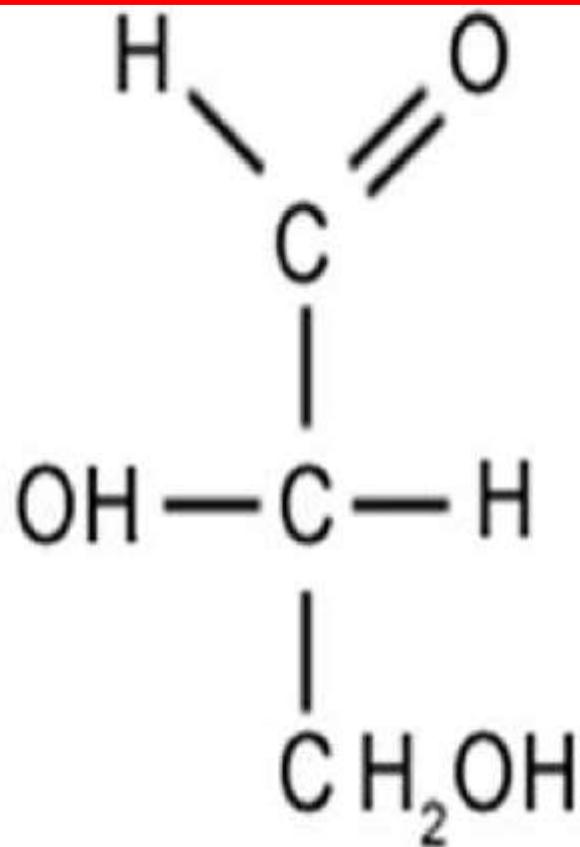
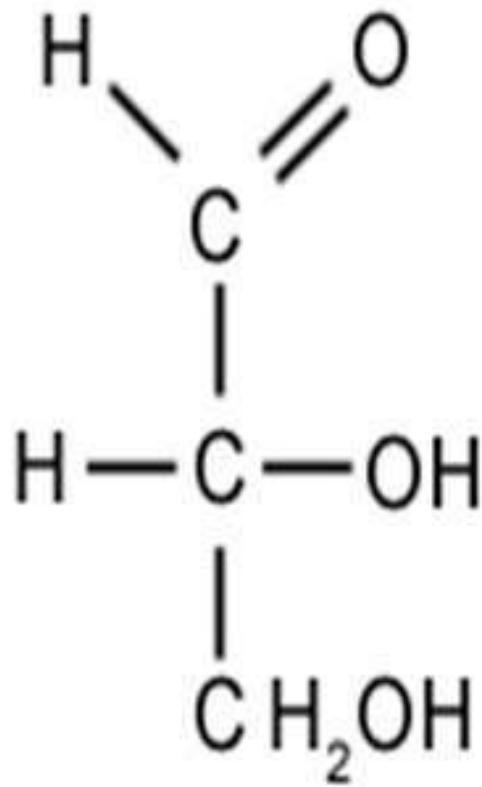
Un objet ou système est appelé **chiral** s'il **n'est pas superposable** avec son image miroir



D- Glycéraldéhyde

L- Glycéraldéhyde





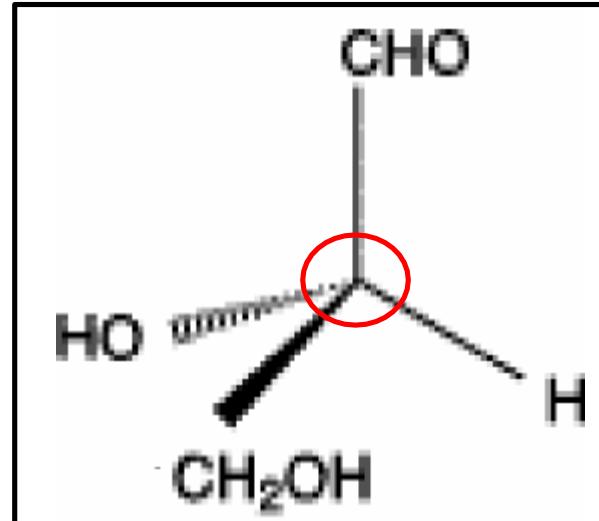
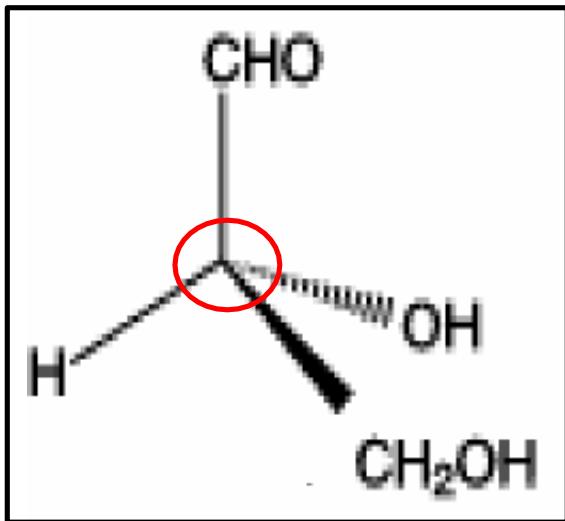
D- Glycéraldéhyde

L- Glycéraldéhyde

Dissimétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

a. Chiralité: Exemple du glycéraldéhyde

Miroir



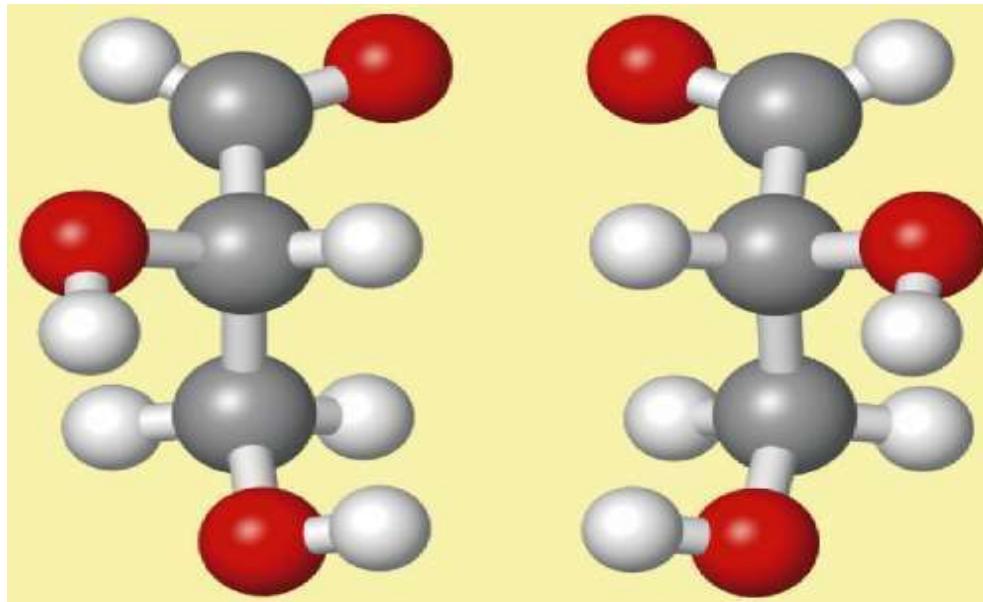
Le carbone **2** est lié à quatre substituants différents:

C'est un carbone asymétrique. (C^*)

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

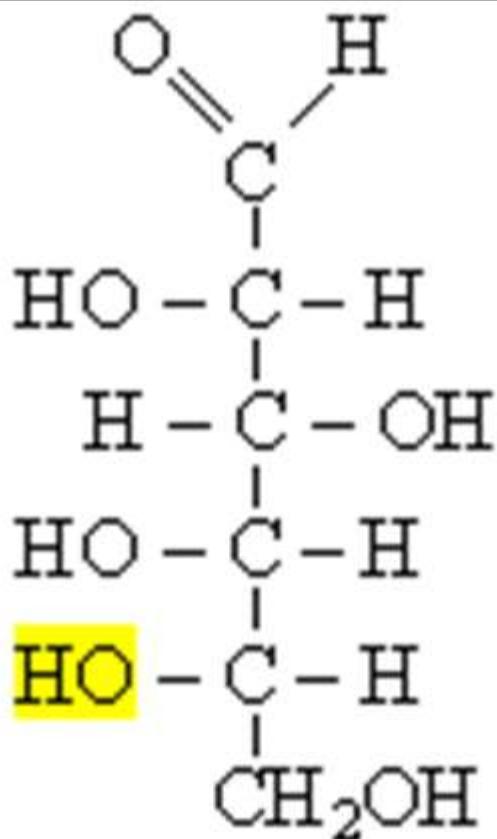
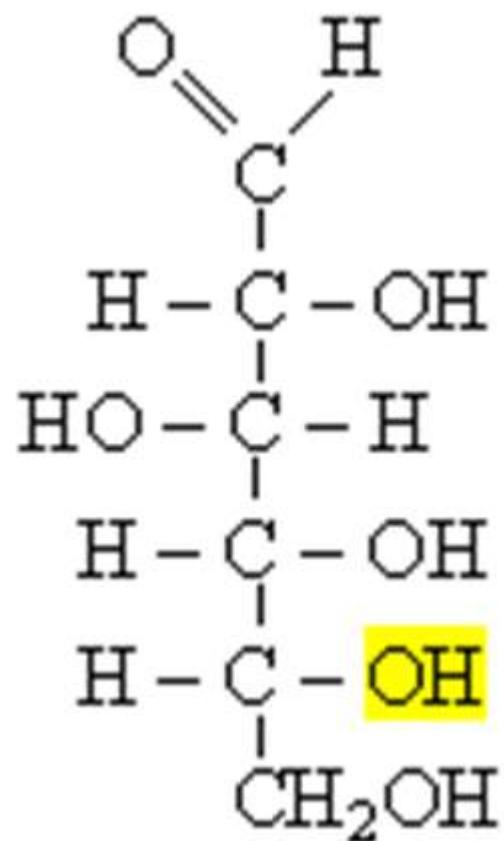
Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

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

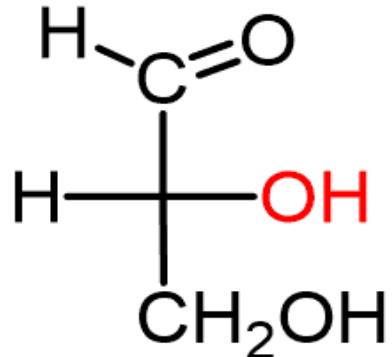


D-glucose

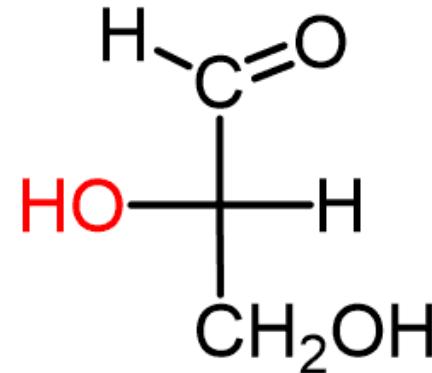
L-glucose

Filiation des oses/ synthèse de Kiliani-Fischer (+HCN)

Cas des aldoses



D-glyceraldehyde



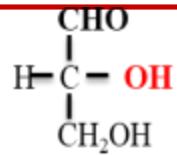
L-glyceraldehyde

Il est possible, en partant de Glycéraldéhyde (D ou L), d'augmenter le nombre d'atome de carbone de la chaîne, à partir du C-1, unité par unité, pour obtenir des tetroses puis des pentoses et enfin des hexoses, grâce à la **synthèse cyanhydrique** ou de **Kilian-Fischer**

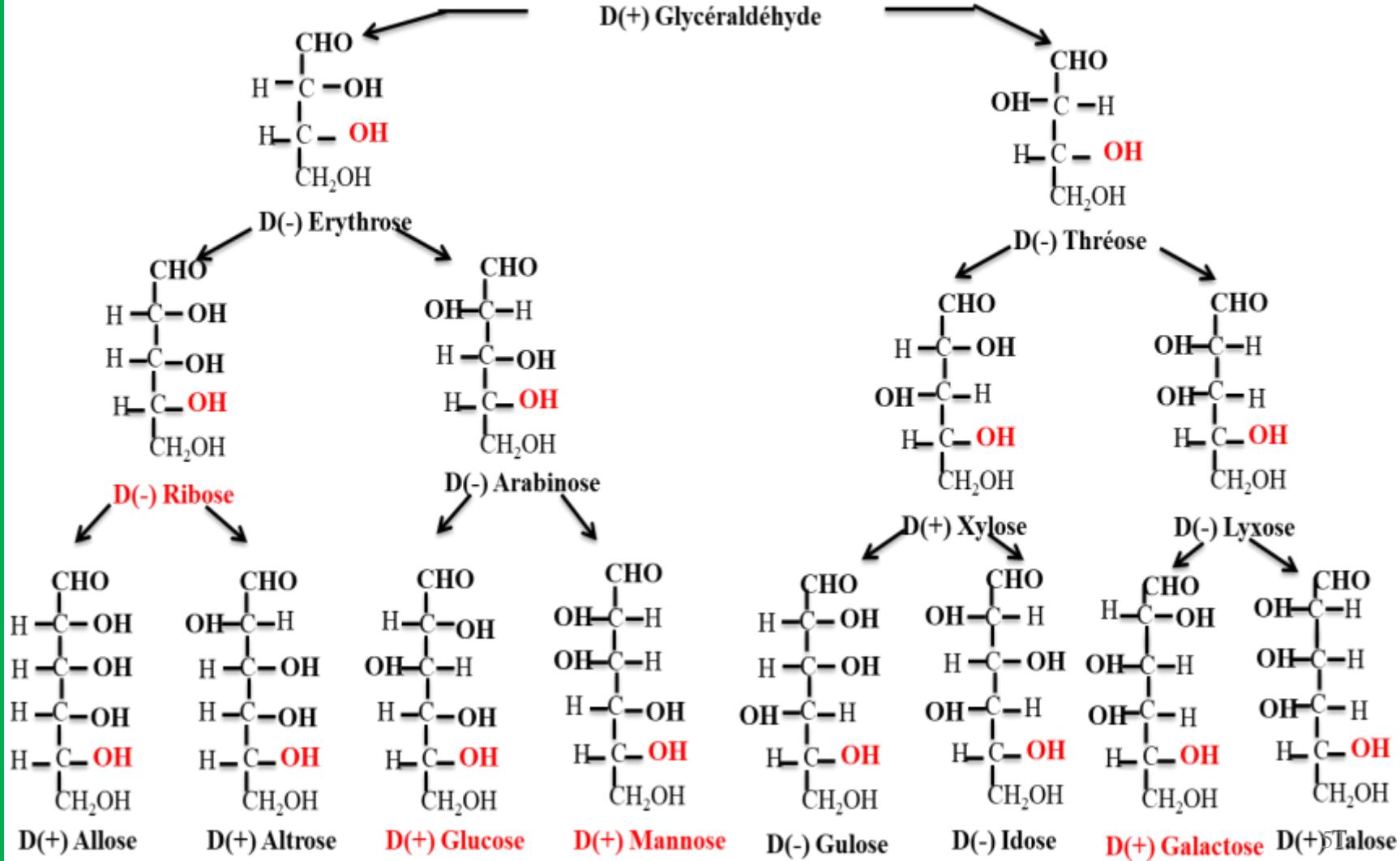
La présence du nouvel atome de carbone asymétrique crée une isomérie de position au niveau du carbone 2, du groupement hydroxyle qui peut être projeté d'un côté ou de l'autre de la chaîne carbonée

La filiation des aldoses de la série D comprend 2 tétroses à la première génération, 4 pentoses à la deuxième et 8 hexoses à la troisième.

Filiation des D Aldoses



D(+) Glycéraldéhyde



Remarque :

L'elongation d'un carbone se fait par l'extrémité CHO, cette elongation fait apparaître un nouveau carbone asymétrique C*. Cette synthèse chimique donnera naissance à deux isomères (**épimères**).

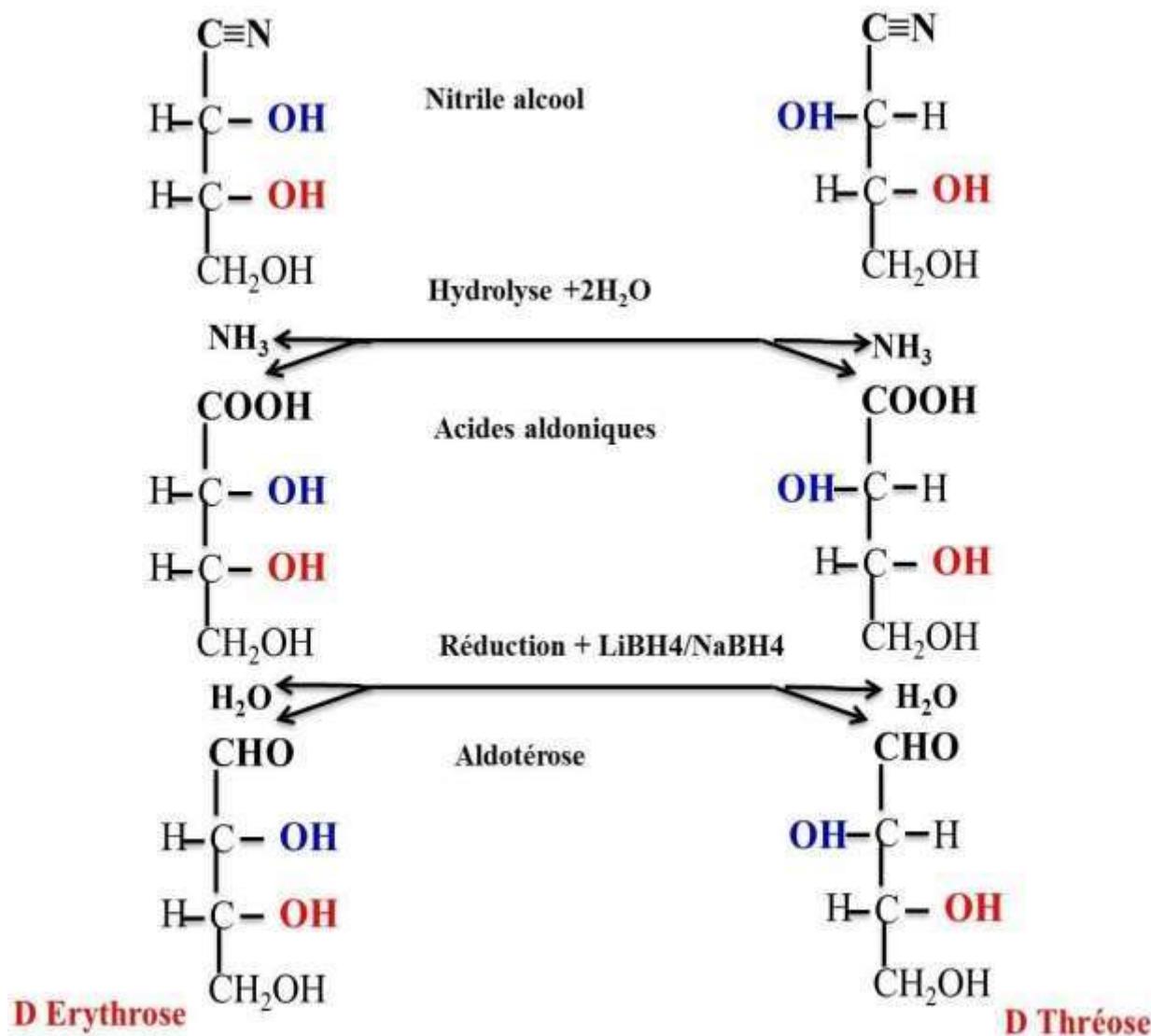
Par définition : deux oses sont dits **épimères** s'ils ne diffèrent que par la position d'un seul groupement OH porté par un carbone asymétrique (dans ce cas il faut préciser de quel C* il s'agit).

- ❖ Les oses dérivés du D-Glycéraldéhyde sont de la série D.
 - ❖ Les oses dérivés du L-Glycéraldéhyde sont de la série L.
- Les **lettres D et L** placées avant le nom de l'ose indiquent **la série**.
- Le **sens de la déviation de la lumière** est indiqué par des signes (+) ou (-).

Exemple :

- Le D(+) glucose dévie la lumière polarisée à droite.
- Le D(-) fructose dévie la lumière polarisée à gauche.

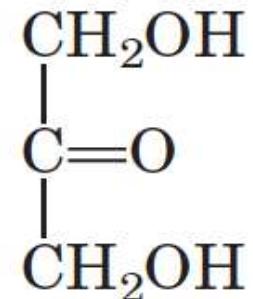
Principe de la réaction



Cas des cétooses

L'ose précurseur des cétones est le Dihydroxyacétone (DHA)

Les possibilités de filiation sont les mêmes, mais le nombre d'isomères est plus faible

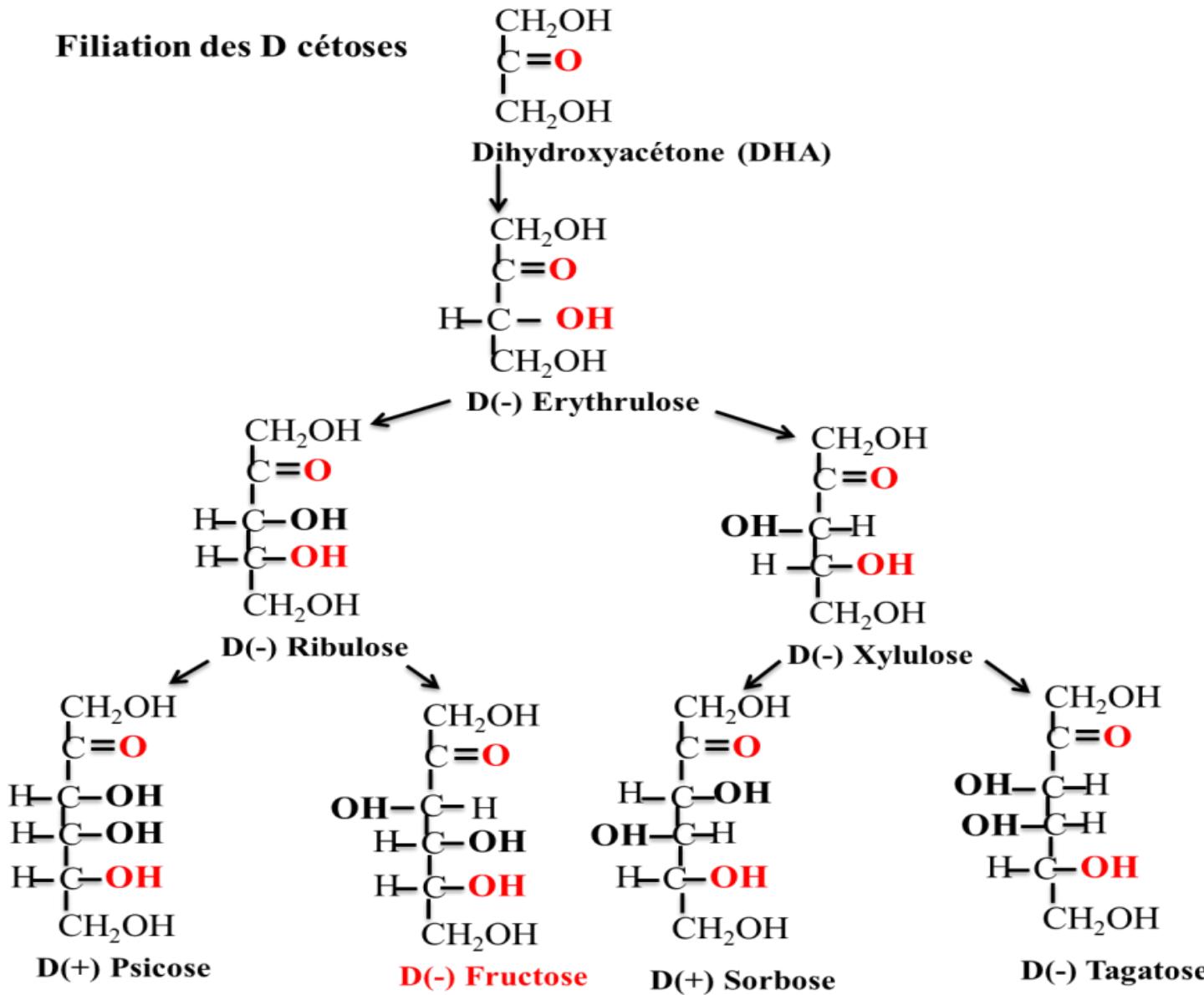


Dihydroxyacetone

En effet, pour un même nombre de carbone, les cétooses possèdent moins un carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants (*le carbone portant la fonction cétone n'est pas asymétrique*).

On n'observe la stéréo-isomérie qu'à partir du cétotétrose (1er composé portant un carbone asymétrique)

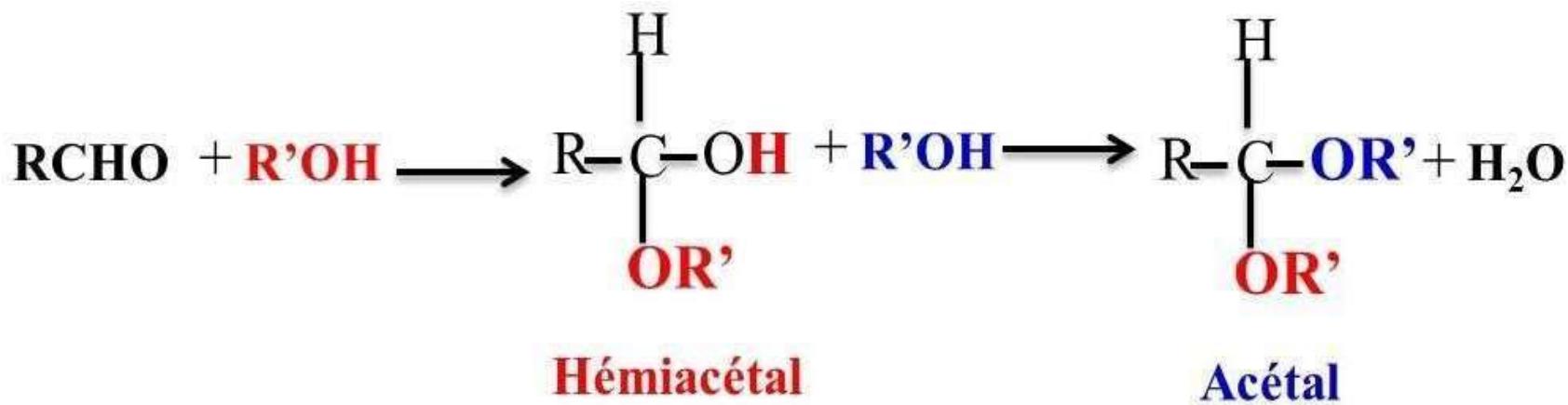
Filiation des D cétooses



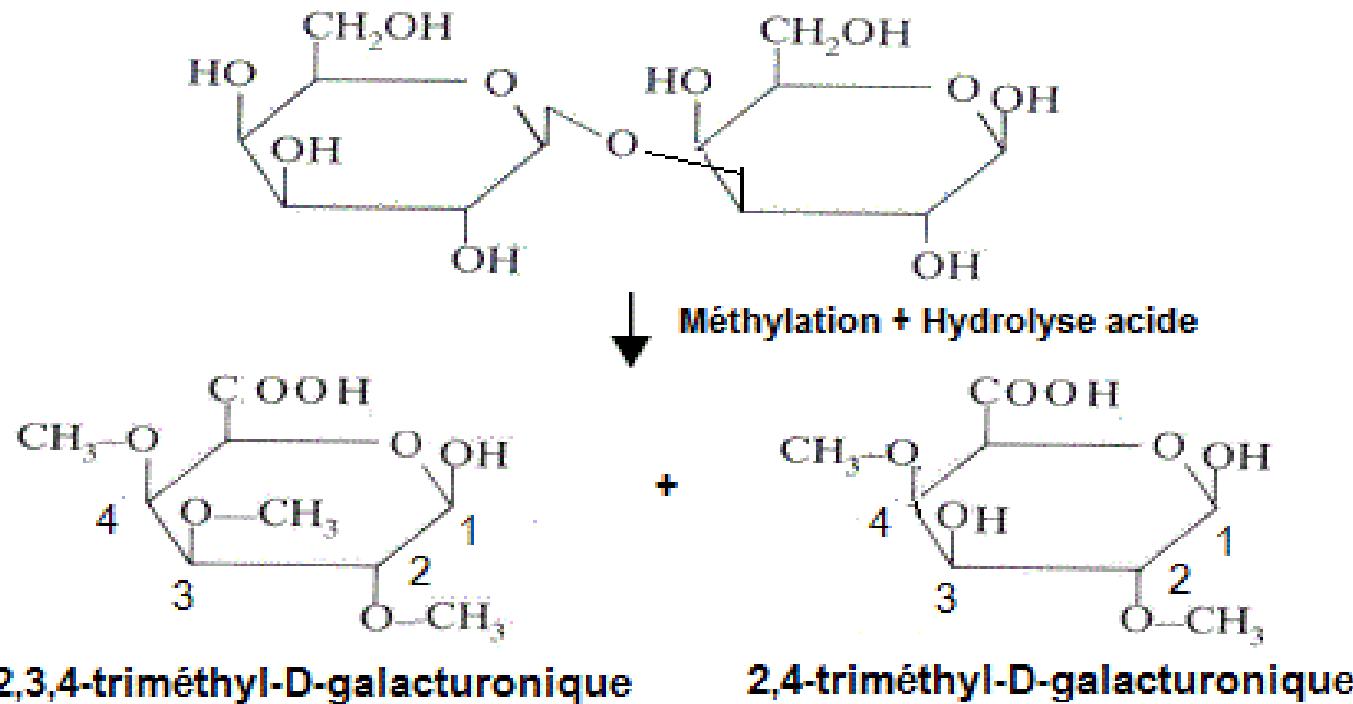
Structure cyclique des oses

La structure linéaire présentée ci-dessus est simple mais ne reflète pas certaines propriétés des oses. En effet, certains résultats expérimentaux qui font objections à la forme linéaire sont :

- 1 Réaction négative avec le réactif de Schiff (normalement positive avec les aldéhydes et les cétones).
- 2 En présence d'un alcool, la fonction aldéhyde CHO forme un hémi-acétal mais pas d'acétal



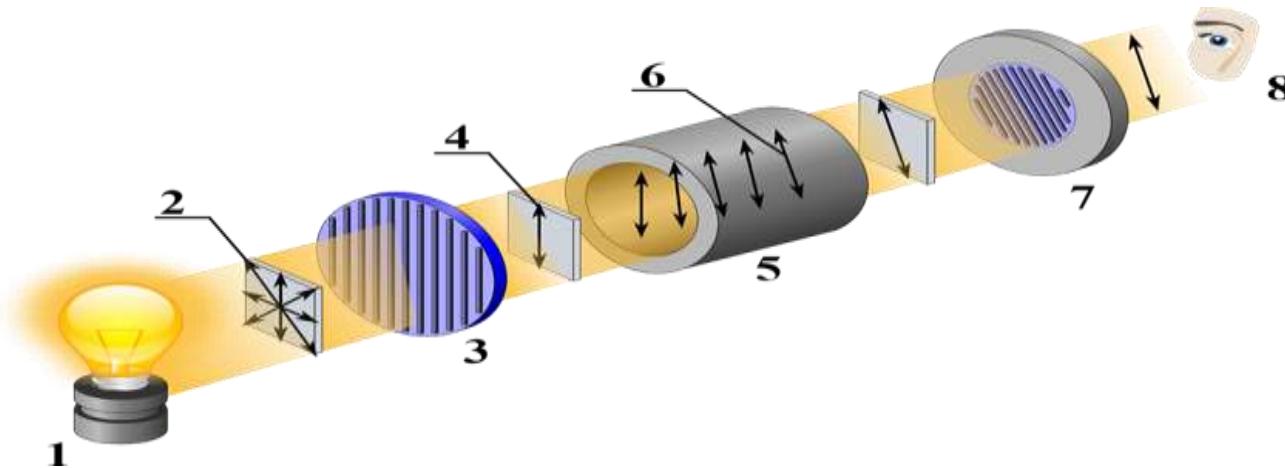
3 La réaction de perméthylation diffère entre la théorie et la pratique (la perméthylation du D-Glucose ne donne pas un composé heptaméthylé mais pentaméthylé seulement). La méthylation substitue le H des groupements hydroxyles OH par un CH₃



-
- 3 La présence d'anomérie (α et β) observé dans la pratique qui ne concorde pas avec la forme linéaire.
 - 4 Le phénomène de mutarotation observé expérimentalement qui ne justifie pas la forme linéaire.

Le phénomène de mutarotation

est observé lorsque la valeur du pouvoir rotatoire d'un ose (mesurée au **polarimètre**) n'est pas fixée immédiatement. Cette valeur, est stabilisée au bout d'un certain temps. Ce phénomène est lié à l'existence de 2 formes isomériques, l'**anomère α ou β** à l'origine de la mutarotation. Ces 2 anomères diffèrent par la position dans l'espace du **OH hémiacétalique**



1. Source de lumière 2.
2. Lumière non polarisée
3. Polariseur linéaire
4. Lumière polarisée linéairement

5. Tube échantillon contenant les molécules à étudier
6. Rotation optique due aux molécules
7. Analyseur linéaire rotatif
8. Détecteur

Un polarimètre typique se compose d'une source lumineuse, un polariseur, un porte-échantillon, et d'un observateur



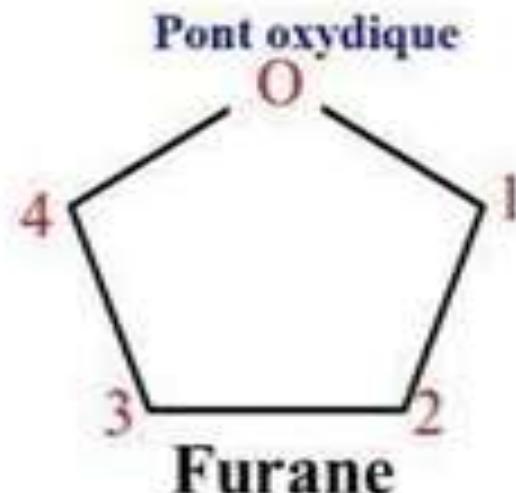
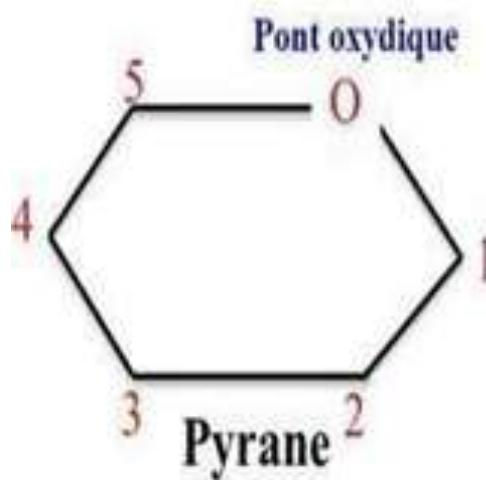
Polarimètre de Laurent Novex



Représentation en perspective de Haworth/ cyclisation des oses

Dans cette représentation, les oses peuvent être représentés sous deux formes cycliques

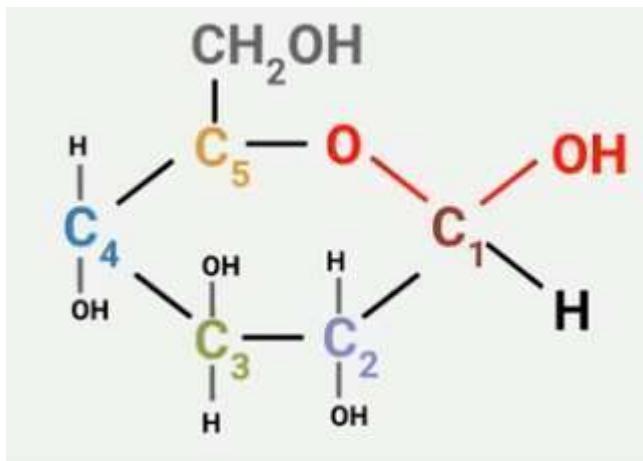
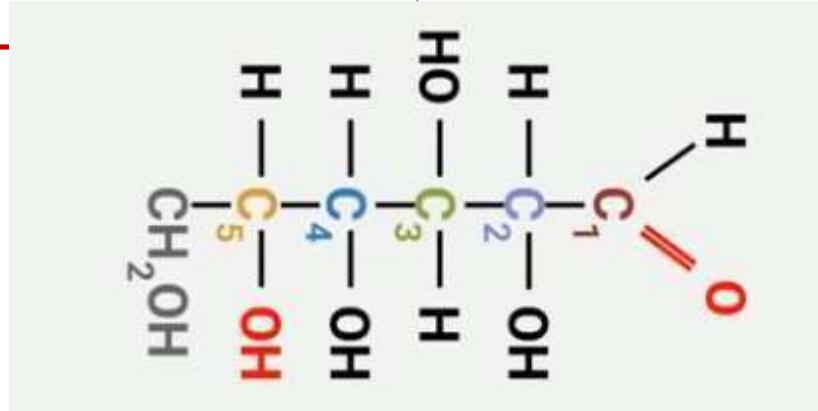
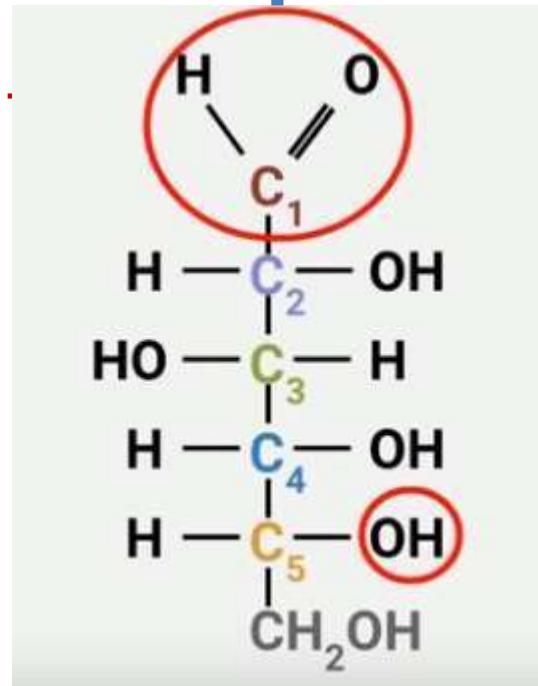
pyrane ou furane



En effet, Haworth a proposé d'utilisé un mode de représentation où :

- On considère que toute la chaîne des carbones est dans un même plan horizontal, la ligne épaisse représente la partie du cycle orientée vers l'observateur
- De plus, les **hydroxyles (-OH)** situés à **droite** dans la projection de Fischer sont dirigés vers le bas dans le cycle et ceux situés à **gauche** sont dirigés vers le haut du plan horizontal.
- L'oxygène du pont oxydique se trouve placé dans le plan, vers l'arrière et le groupement alcool Iaire ($-\text{CH}_2\text{OH}$) forme une chaîne latérale vers l'arrière et au-dessus du plan dans les oses de la série D.

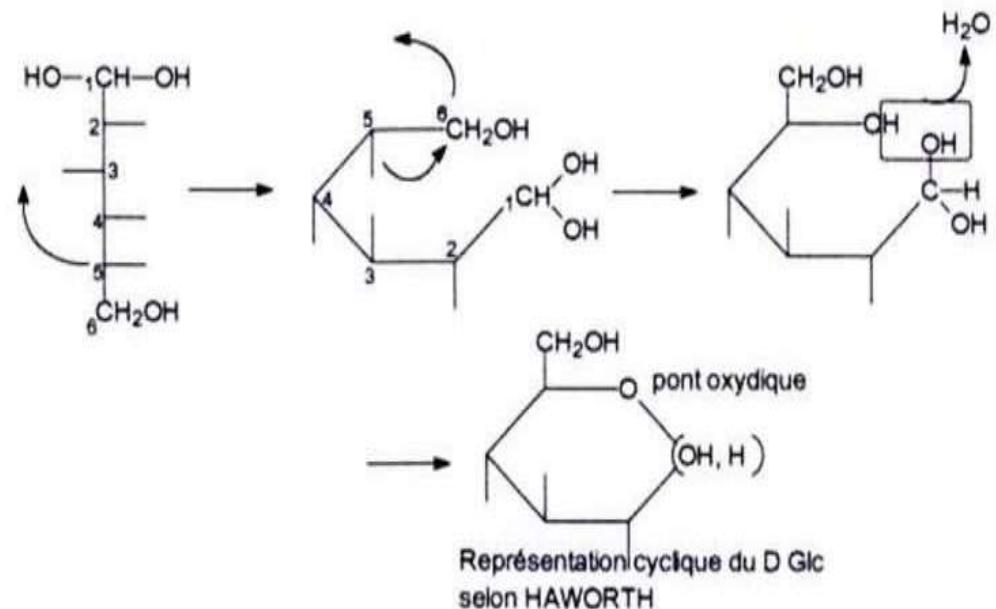
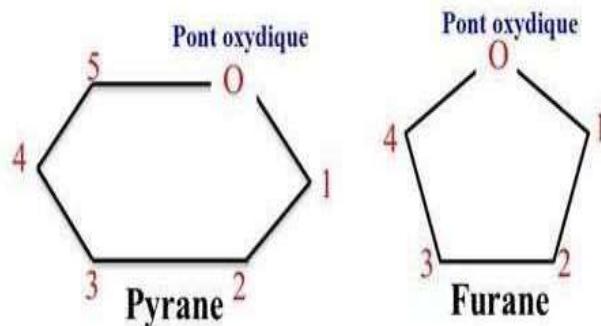
La cyclisation des oses engage la fonction carbonyle ($-\text{CHO}$ du C1 ou $-\text{C=O}$ du C2) et l'un des groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) formant une liaison hémiacétalique (pont oxydique). Deux structures cycliques possibles :



Haworth

La cyclisation des oses engage la fonction carbonyle ($-CHO$ du C1 ou $-C=O$ du C2) et l'un des groupements hydroxyles ($-OH$) formant une liaison hémiacétalique (pont oxydique). Deux structures cycliques possibles :

- **Forme pyrane** : correspond à un hétérocycle à 6 sommets (5 C et 1 O).
- **Forme Furane** : correspond à un hétérocycle à 5 sommets (4 C et 1 O).



Représentation cyclique du D Glc selon HAWORTH

Structure anomériques

En milieu aqueux, la forme linéaire de l'ose est peu stable et tend à se cycliser en forme plus stable : **pyranose** (cycle à six atomes) ou **furanose** (cycle à cinq atomes).

La structure cyclique des oses fait apparaître un nouveau carbone asymétrique (C_1 des aldoses et C_2 des cétooses) et fait apparaître 2 formes isomères ou 2 anomères distingués par les lettres **α et β**

- La forme est α si le groupement hydroxyle (-OH) anomérique et le groupement CH_2OH terminal sont de part et d'autre du cycle.
- La forme β s'ils sont du même côté
- Le C_1 (aldoses) et le C_2 (cétooses) sont désignés sous le nom de carbone anomérique (l'anomérie est déterminée par Le C_1 et C_6 (aldose). Le C_2 et le C_6 (cétose))
- Les anomères α et β ne sont pas des énantiomères mais des épimères (ne diffèrent entre eux que par un seul C^* : le C_1 pour les aldoses et le C_2 pour les cétooses).

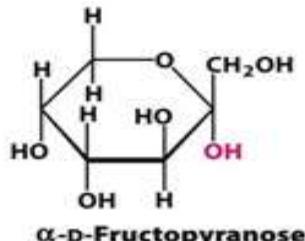
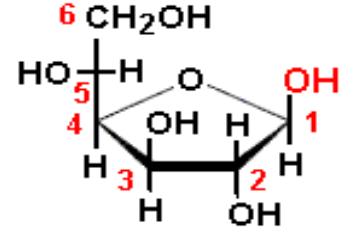
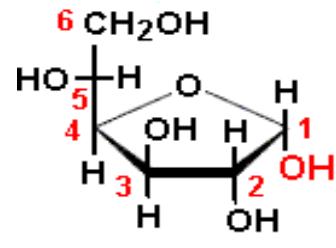
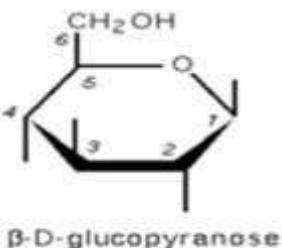
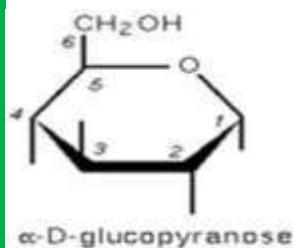
Structure anomériques (suite)

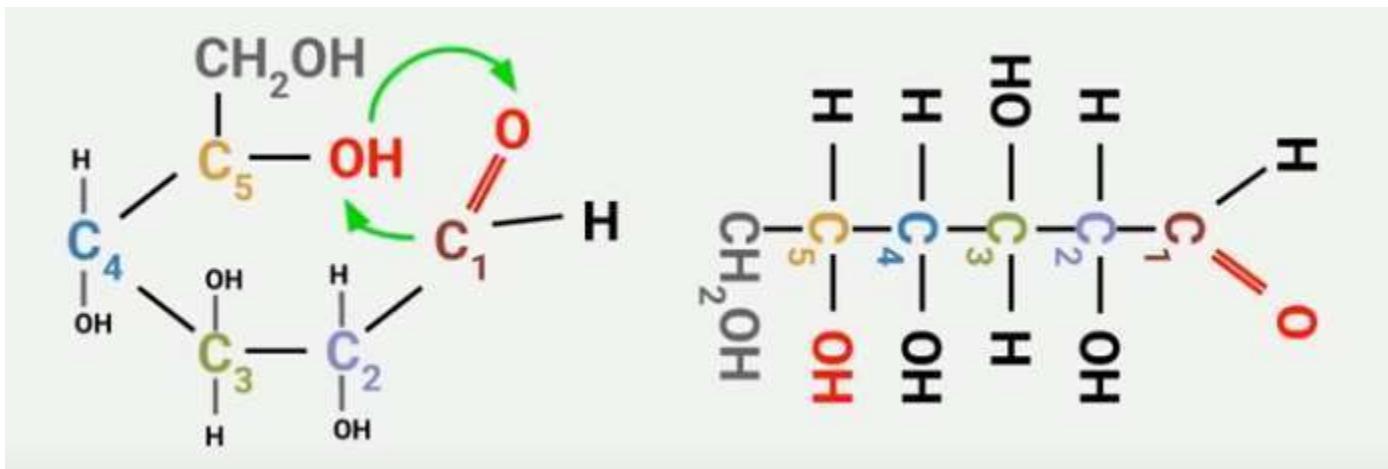
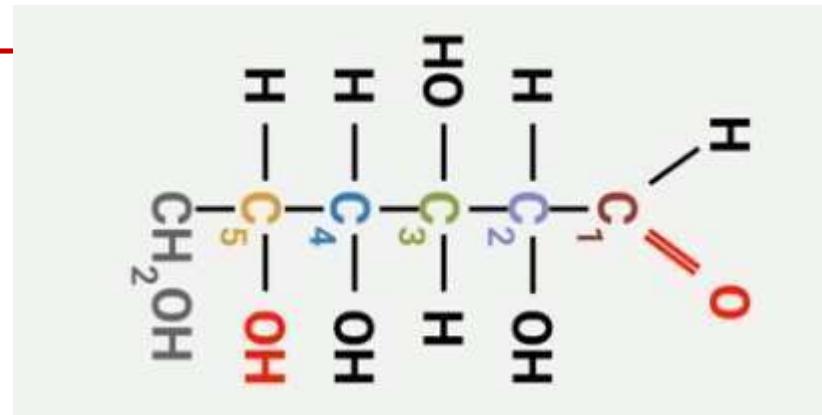
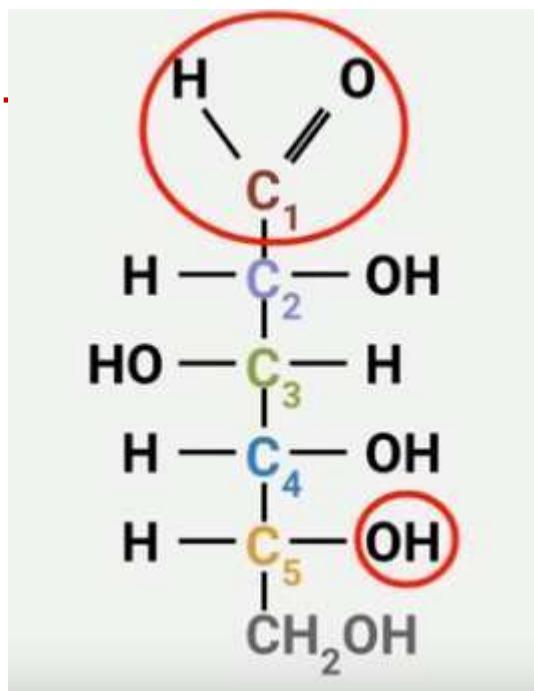
- Ces deux (02) anomères se diffèrent par le pouvoir rotatoire (l'anomère α a le pouvoir rotatoire le plus élevé en valeur absolue).

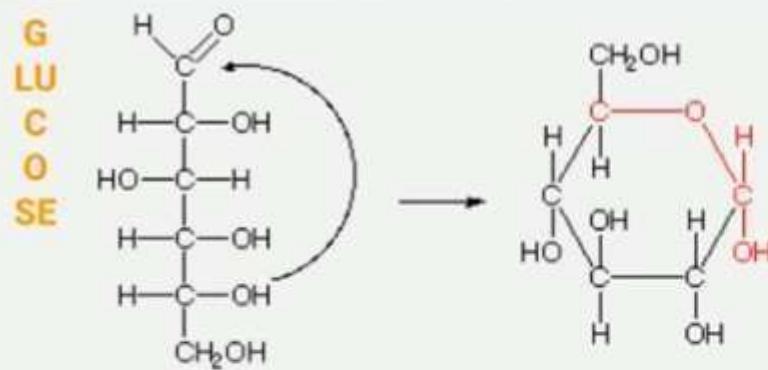
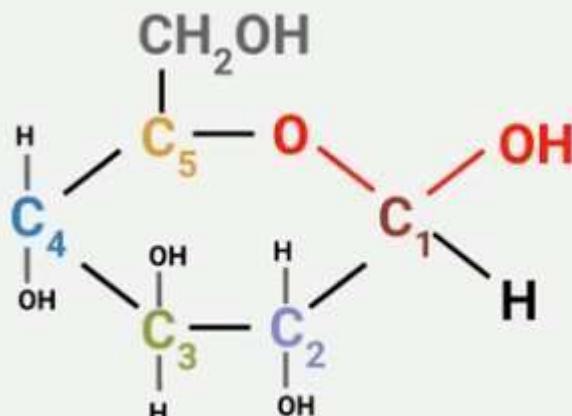
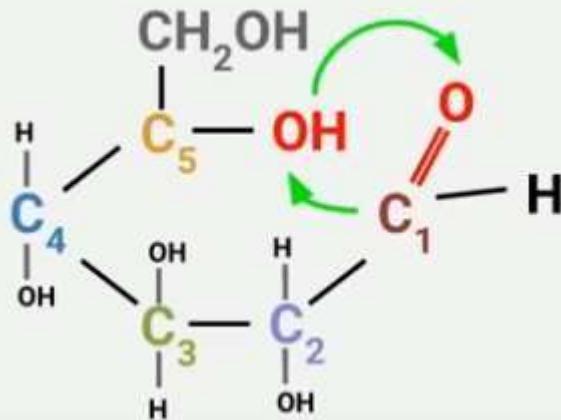
Nomenclature de la forme cyclique

α	D	gluco	pyran	Ose
Anomérie <i>C1 aldose ou C2 cétose</i>	série	<i>Nom de sucre</i>	<i>Forme cyclique</i>	<i>Extrémité réductrice libre</i>

Exemples

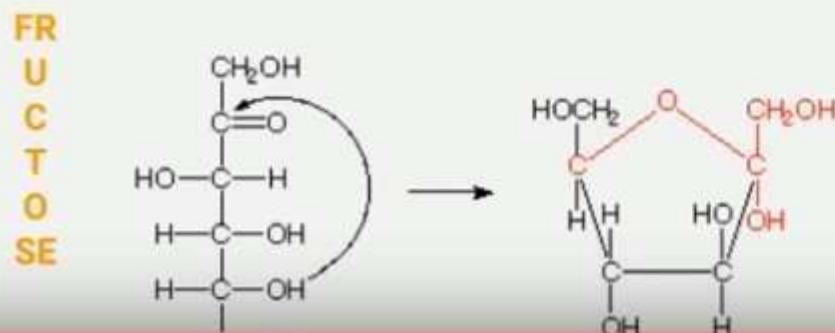






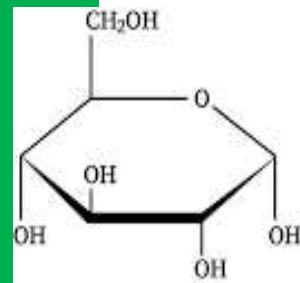
PYRANE

glucopyranose

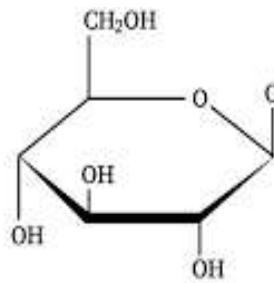


FURANE

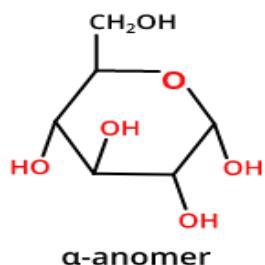
fructofuranose



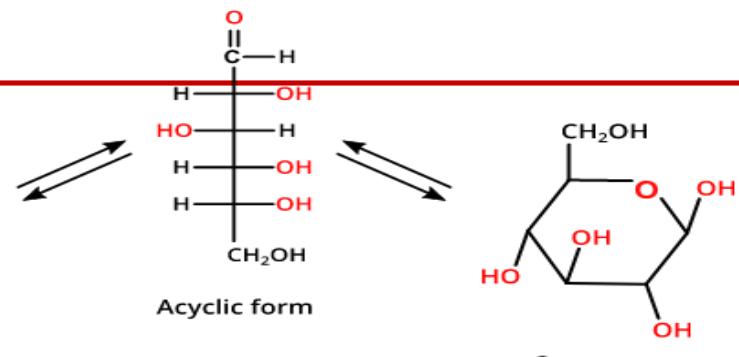
(α -anomer of
D-glucopyranose
(α -D-glucopyranose)



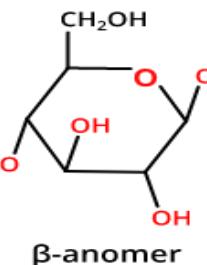
(β -anomer of
D-glucopyranose
(β -D-glucopyranose)



α -anomer



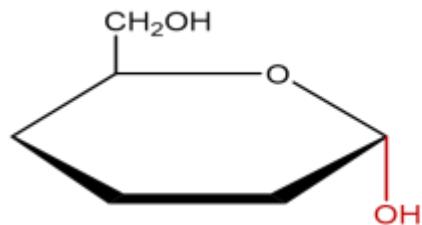
Acyclic form



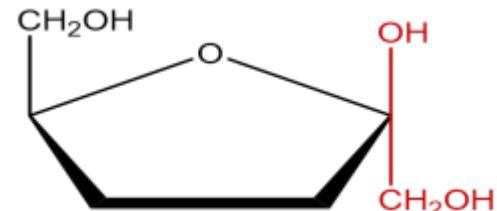
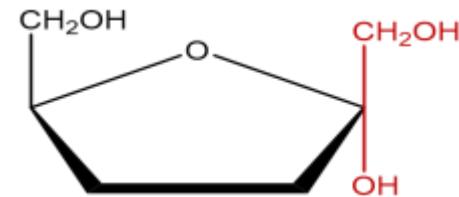
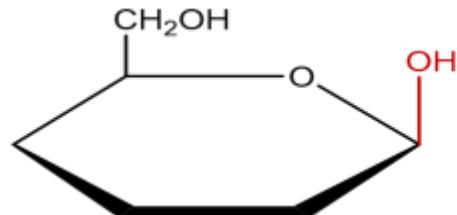
β -anomer

Mutarotation in α and β -D Glucose

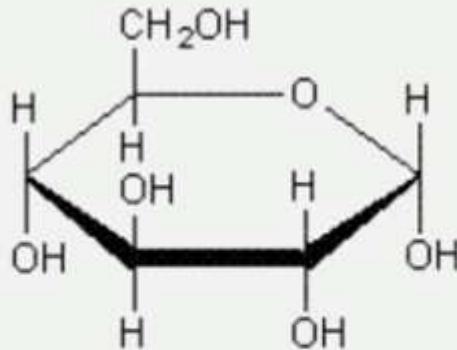
α anomers



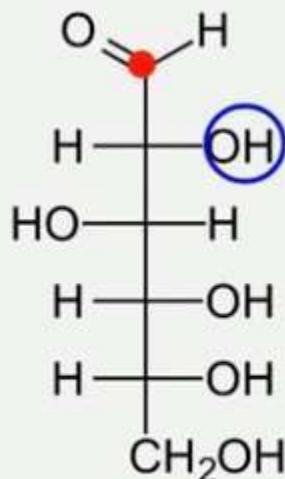
β anomers



Alpha D + glucose and Beta D + glucose



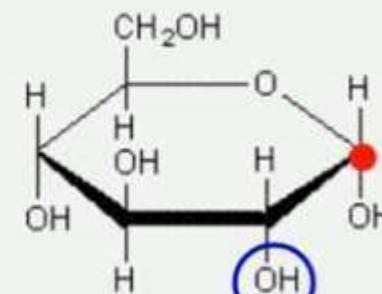
Représentation de Haworth
du glucopyranose.



Représentation de Fischer
du D-Glucose.

1 Le carbone le plus oxydé à droite

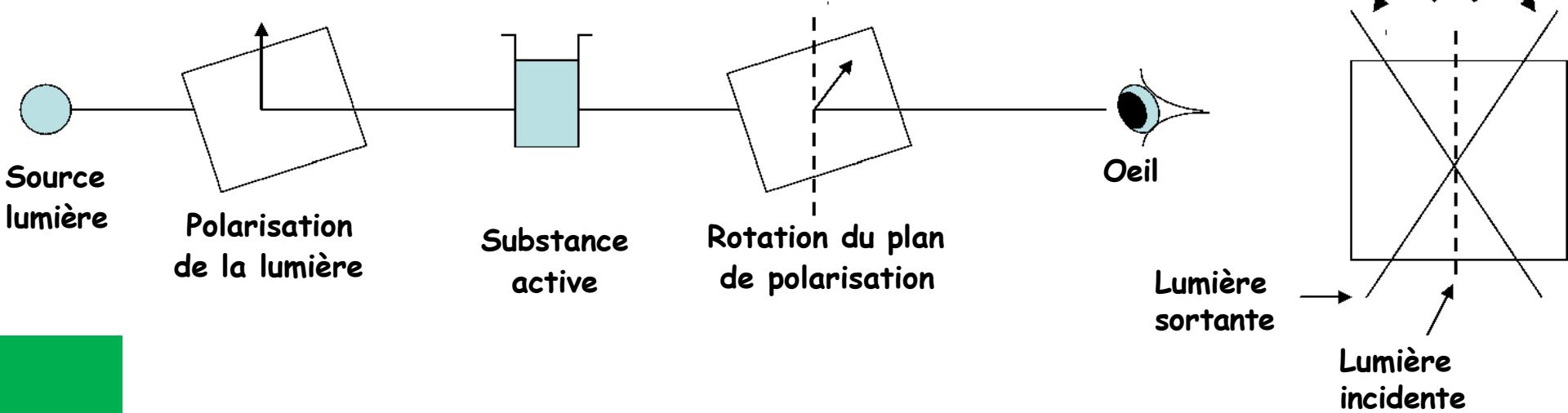
2 à droite dans Fischer
= en bas dans Haworth



Représentation de Haworth du
glucopyranose.

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 :

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

Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

b. Pouvoir rotatoire spécifique, Loi de Biot

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

- [**a**] 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**

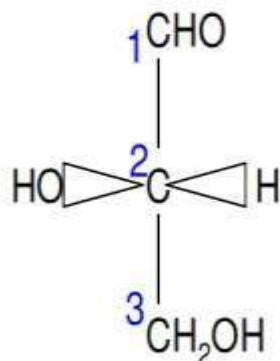
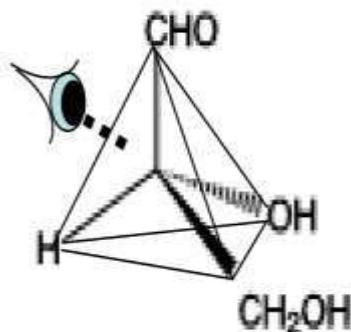
NB

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

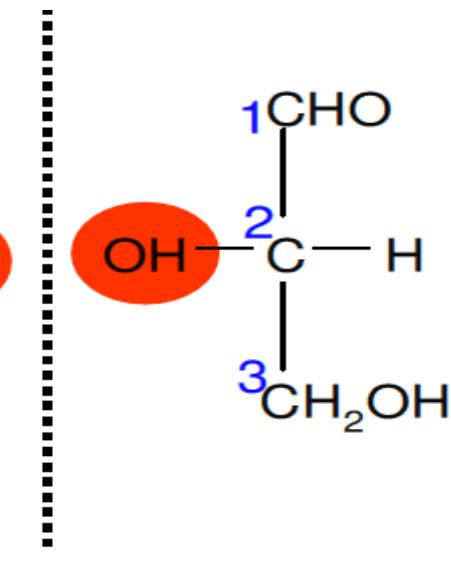
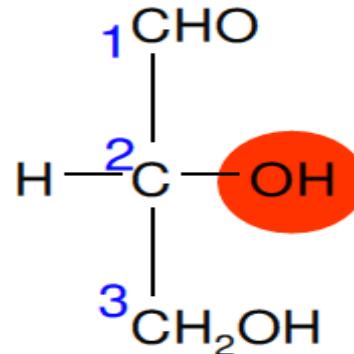
$$= S[a_i | C_i]$$

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

c1. Cas du Glycéraldéhyde



Perspective

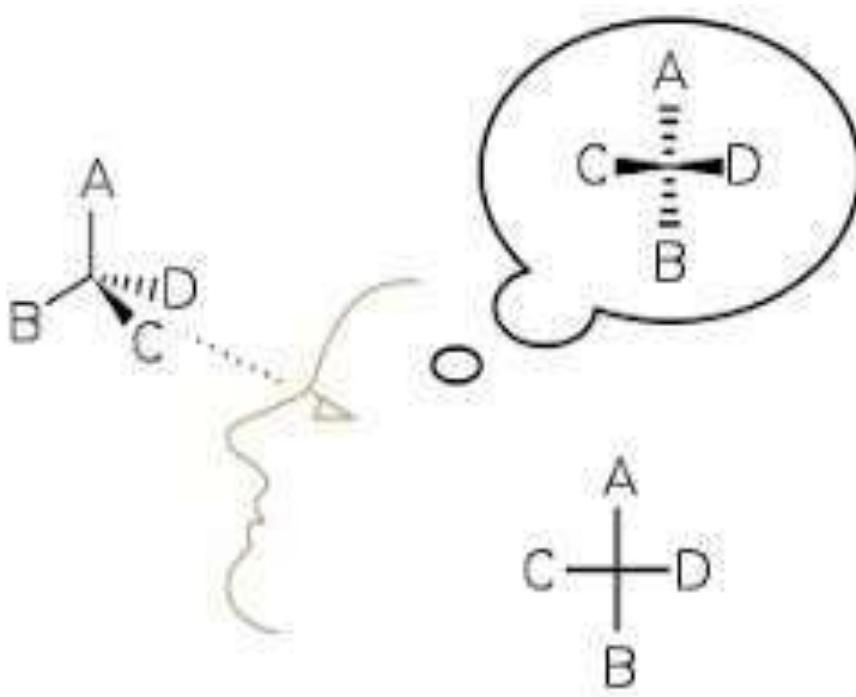


Miroire

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

Projection de Fischer



c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

Appartenance à la série D ou L

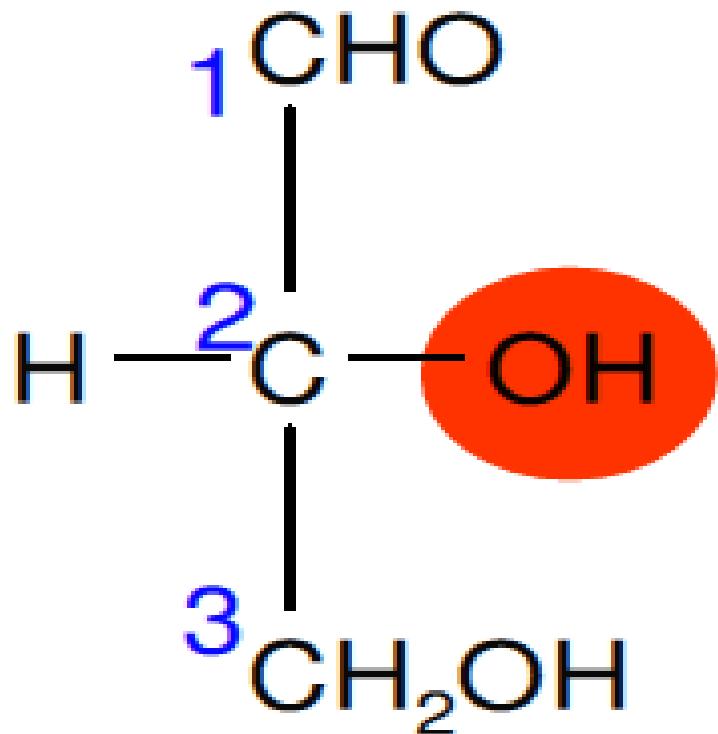
L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du Cn-1

NB

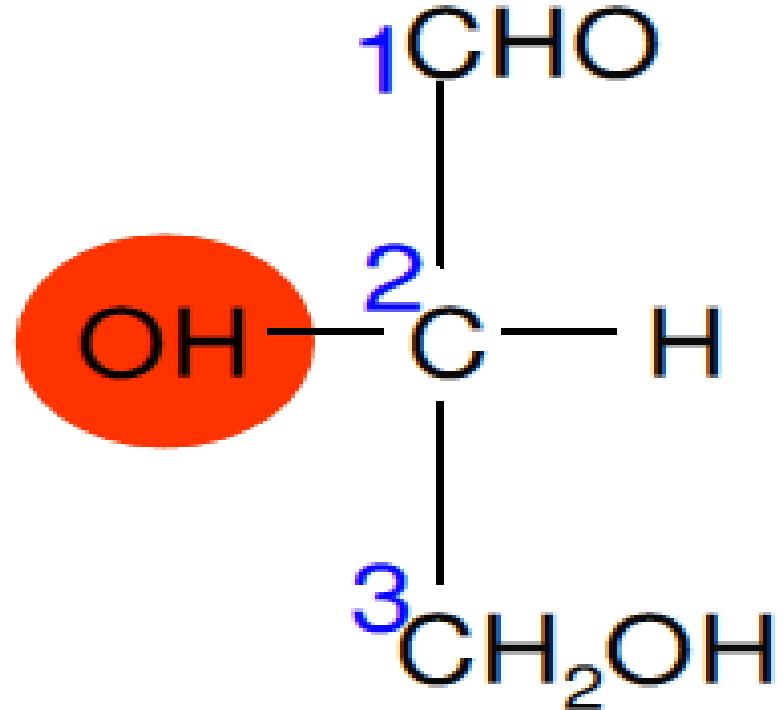
pour un ose donné, les **formes D et L** sont appelées **énantiomères**

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

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



D-glycéraldéhyde



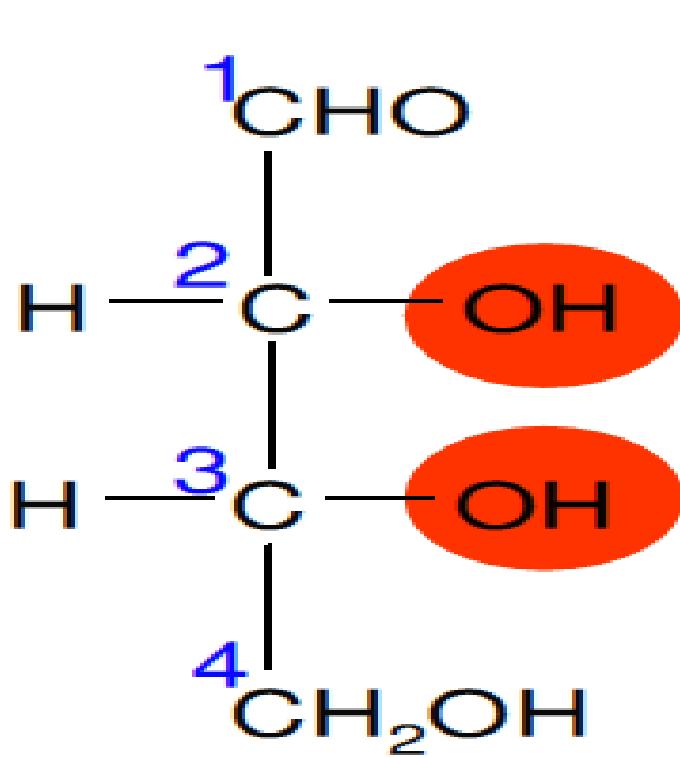
L- glycéraldéhyde

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

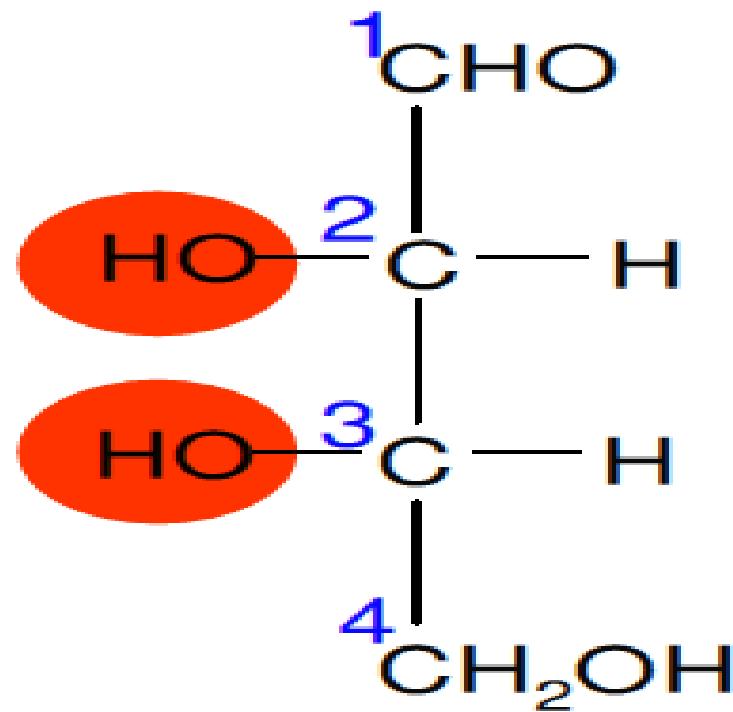
c2. L'érythrose Aldotetrose (molécule chirale)

Les carbones C2 et C3 sont asymétriques

2 centres de chiralité



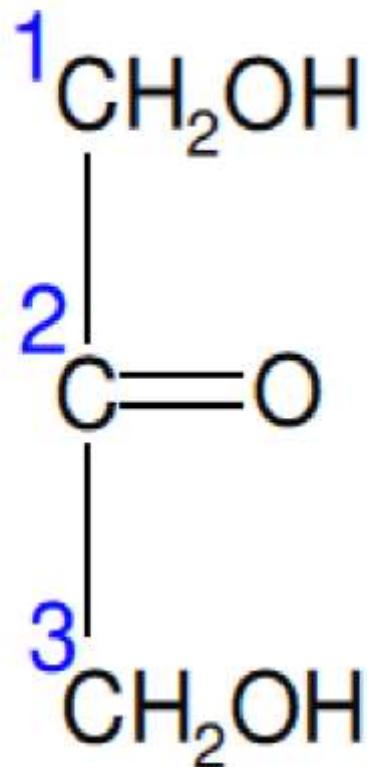
D- Erythrose



L-Erythrose⁷⁸

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

c3. Cas de la dihydroxyacétone



Cétotriose (molécule **achirale**)

Aucun carbone asymétrique

La dihydroxyacétone n'a pas
d'activité optique

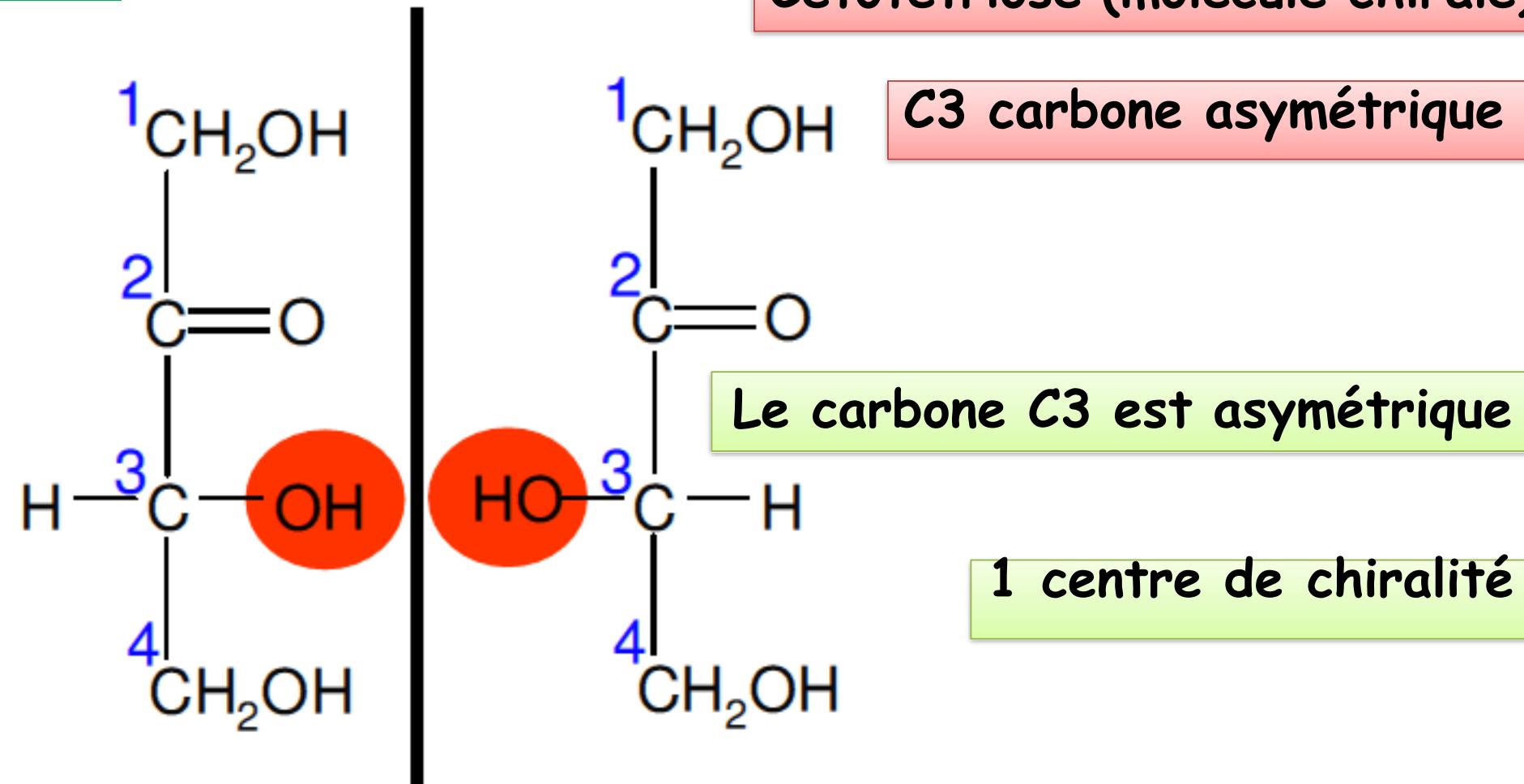
Pas de pouvoir rotatoire

Donc son image dans un miroir est elle-même

c. Convention de FISCHER - Projection de FISCHER

c4. L'érythrulose

Cétotetriose (molécule chirale)



Les osides

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

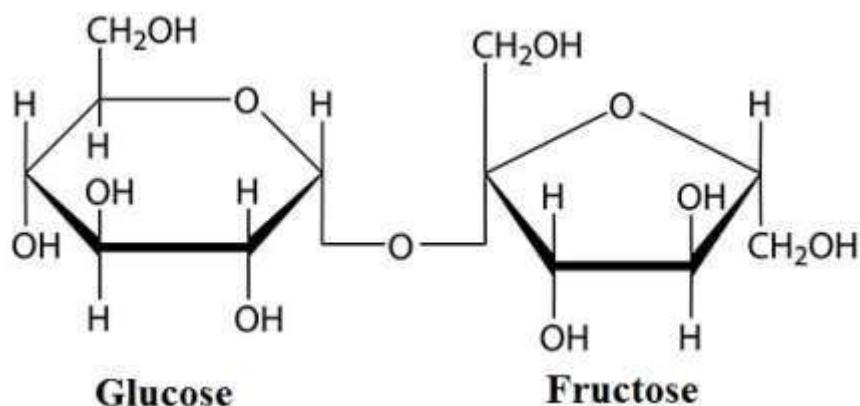
- ❖ Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non sucrée)
- ❖ Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases

Principaux oligosides naturels courants

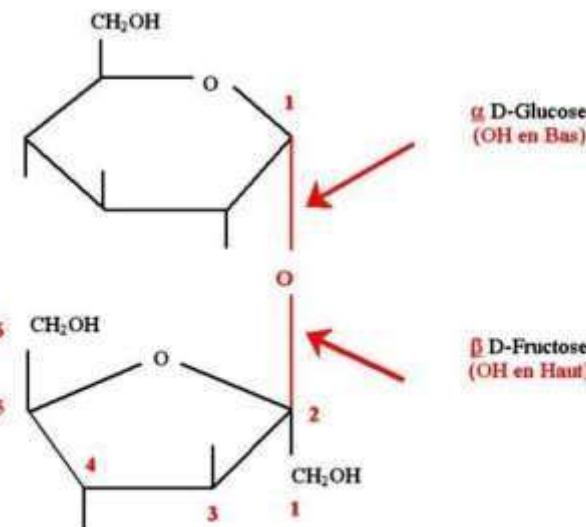
1- Diholoside non réducteur

a- Saccharose (sucrose)

C'est un diholoside non réducteur, très répandu dans les végétaux et tout particulièrement dans la canne à sucre et la betterave. Il donne par hydrolyse : Glucose + Fructose, reliées par leurs fonctions hémi-acétaliques (Carbones anomériques).



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

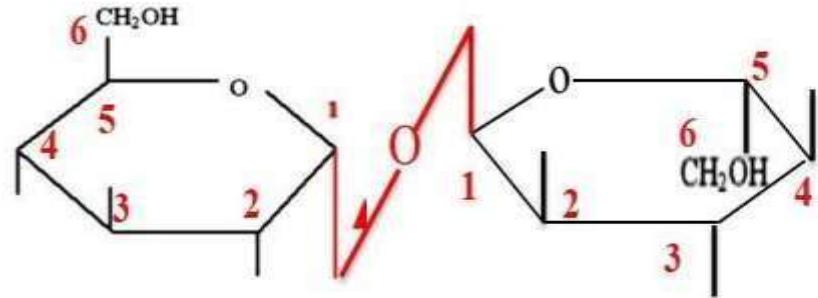


α D- Glucopyranosyl (1 - 2) β D- Fructofuranoside

Enzyme d'hydrolyse: Invertase= Saccharase= α glucosidase+ β fructosidase
Les seuls diholosides qui existent à l'état libre sont le lactose et le saccharose

b- Tréhalose

c'est un diholoside non réducteur des champignons et de certains insectes. Il est formé de deux D glucose liés en α (1-1).



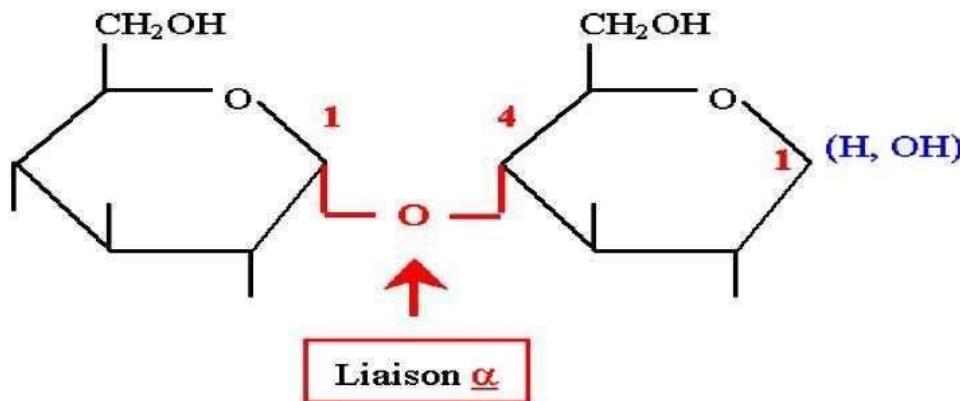
Trehalose: α -D-Glucopyranosyl (1-1) α -D-Glucopyranoside

Enzyme d'hydrolyse :
 α - glucosidase

2- Diholoside réducteur

a- Maltose

C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polyosides (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 diholoside réducteur. Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, **la maltase**.

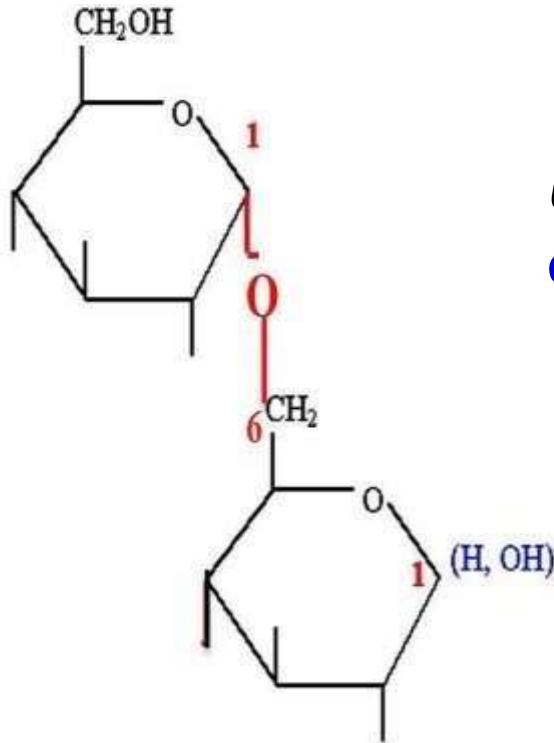


Maltose = α D-Glucopyranosyl (1-4) D-Glucopyranose

Enzyme d'hydrolyse : **α glucosidase ou maltase**.

b- Iso- Maltose

Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-6.
C'est un diholoside réducteur.

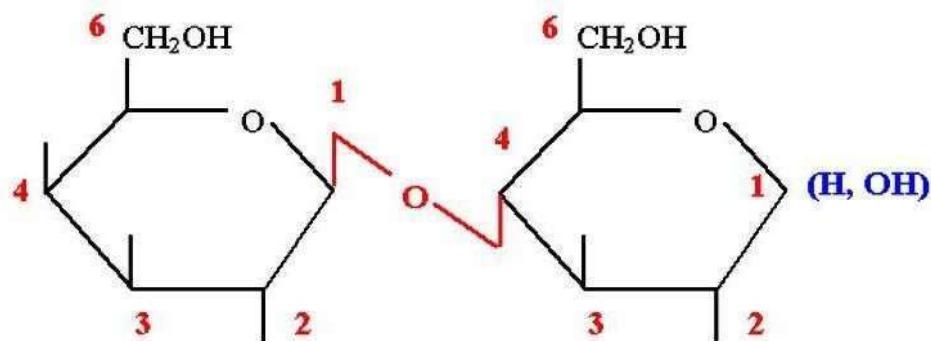


Enzyme d'hydrolyse :
 α glucosidase ou isomaltase

Iso-maltose: α D-Glucopyranosyl(1-6)D-Glucopyranose

c- Lactose

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 osidique β 1-4.

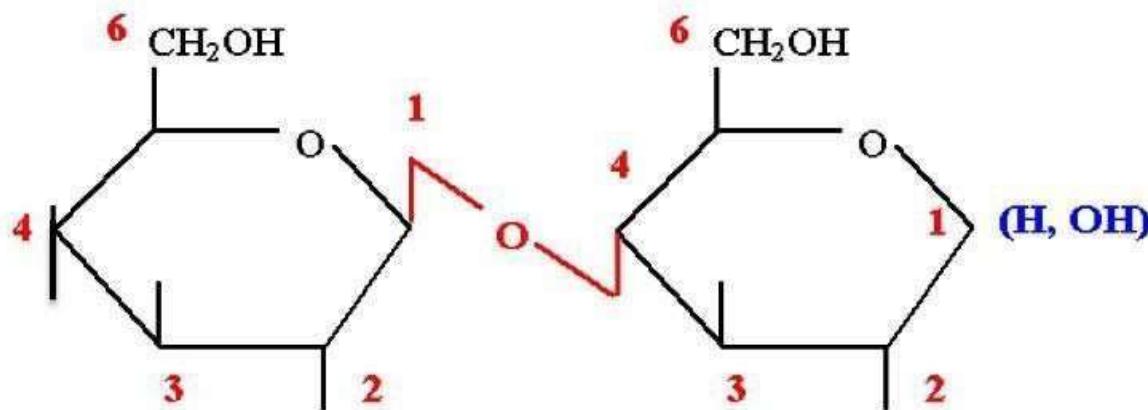


Lactose: β D- Galactopyranosido, (1 - 4) D- Glucopyranose
osyl

Enzyme d'hydrolyse : β galactosidase

d- Cellobiose

C'est le produit de dégradation de la cellulose, composé de deux Glucose liés en β (1-4).

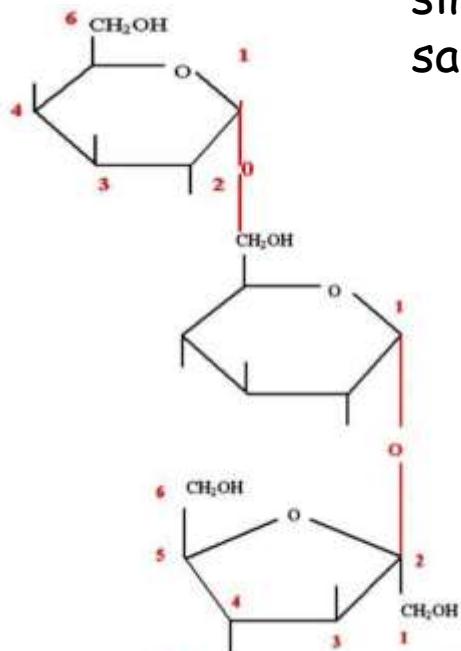


Cellobiose: β D glucopyranosyl (1-4) D glucopyranose

Enzyme d'hydrolyse :
 β glucosidase

Triholoside non réducteur

Raffinose



Le raffinose est un triholoside composé de galactose, de glucose et de fructose, ou plus simplement c'est du galactose attachée au saccharose par son glucose.

On trouve le raffinose dans un nombre important de légumes comme, les haricots, choux communs, choux de Bruxelles, brocoli, asperge et autres plantes à grains (comme les graines de soja)

Enzyme d'hydrolyse :

**Raffinase : α galactosidase + invertase
(α glucosidase + β fructosidase).**

Raffinose: α D-galactopyranosyl (1-6) α D-glucopyranosyl (1-2) β D-fructofuranoside



Principaux polyosides

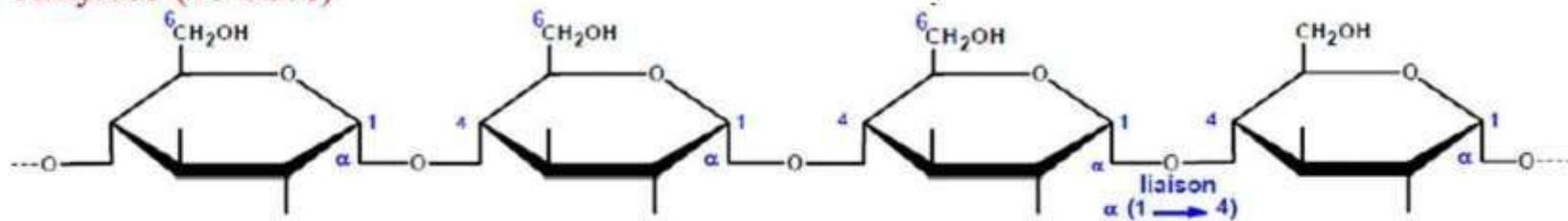
Polyosides homogène : leur hydrolyse conduit à l'obtention d'un seul type d'oses, principalement l'amidon, le glycogène (réserve), et la cellulose

a- Amidon

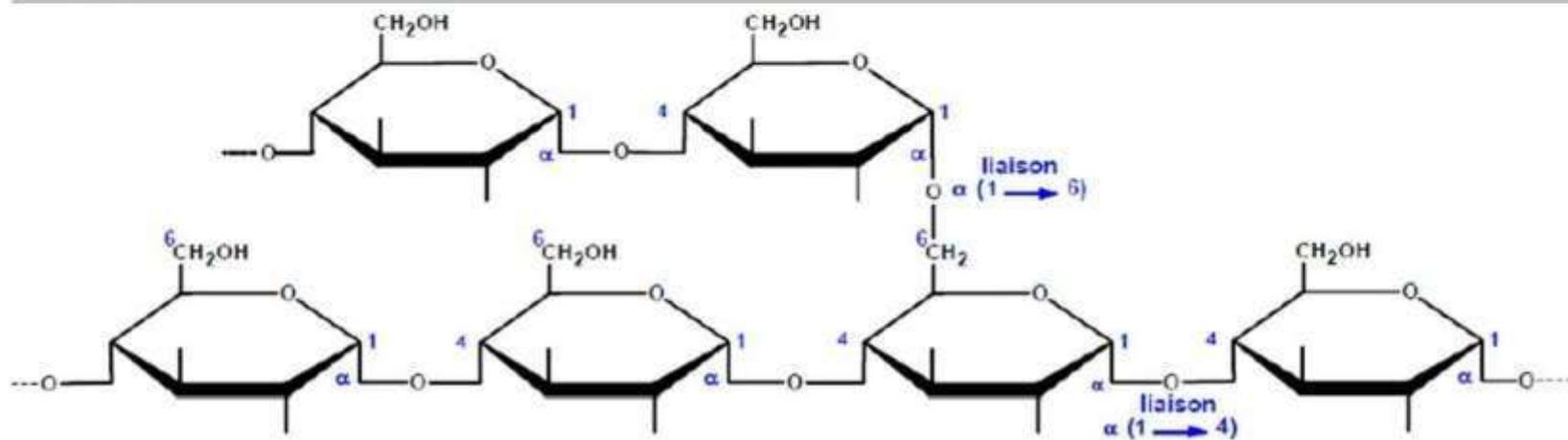
L'amidon est une molécule exclusivement végétale (les céréales comme le maïs et le blé, la pomme de terre, la banane...) toujours synthétisée et stockée dans un plaste, et qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal. Il est composé de 2 substances différentes : 15-30% d'amylose et 70-85% d'amylopectine (isoamylose).

Amidon (forme de réserve des végétaux)

Amylose (15-30%)



Amylopectine (70-85%)

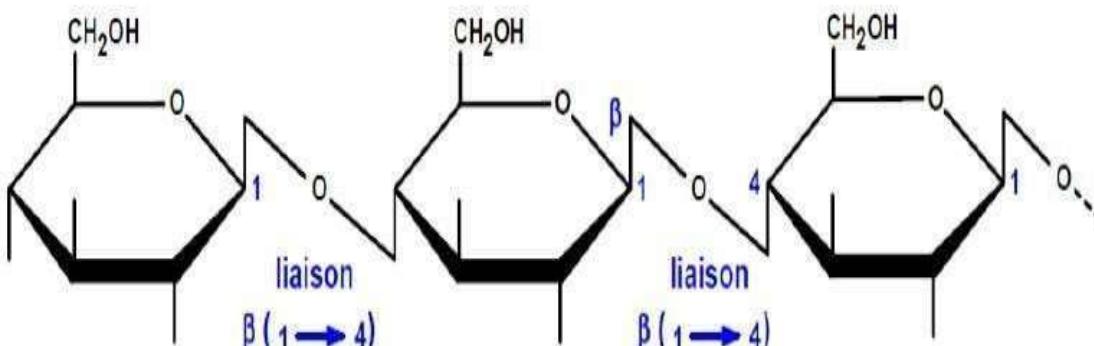


Enzymes d'hydrolyses :
Amylase, Maltase, et isomaltase

b- Glycogène

C'est un polyoside linéaire qui représente 50 % du carbone végétal disponible sur terre. La cellulose représente 80 à 90% de notre habillement ou encore 50% du papier et 98% du coton. Elle est formée de la condensation linéaire de plus de 10 000 unités de D-Glucose, unies en β (1-4). On observe ainsi une unité disaccharidique répétitive « **le cellobiose** ».

La cellulose est insoluble dans l'eau, elle ne constitue donc pas une source de glucose pour l'homme et certains animaux car ils ne possèdent pas dans leurs tubes digestifs la cellulase (β - glucosidase) nécessaire pour son hydrolyse. Toutefois, les bactéries contenues dans le tube digestif des ruminants et de certains herbivores la possèdent



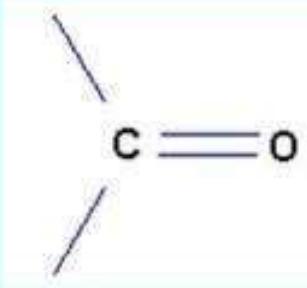
Classe des alcools :

- On distingue :

Les alcools primaires	Les alcools secondaires	Les alcools tertiaires
$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R}-\underset{\text{R}'}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HOH}$	$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\underset{\text{R}'}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$

Aldéhyde et cétone :

Les aldéhydes et les cétones sont des composés carbonylés. Ils possèdent le groupe caractéristique :

Groupe carbonyle	aldéhydes	cétones
	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array}$



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)

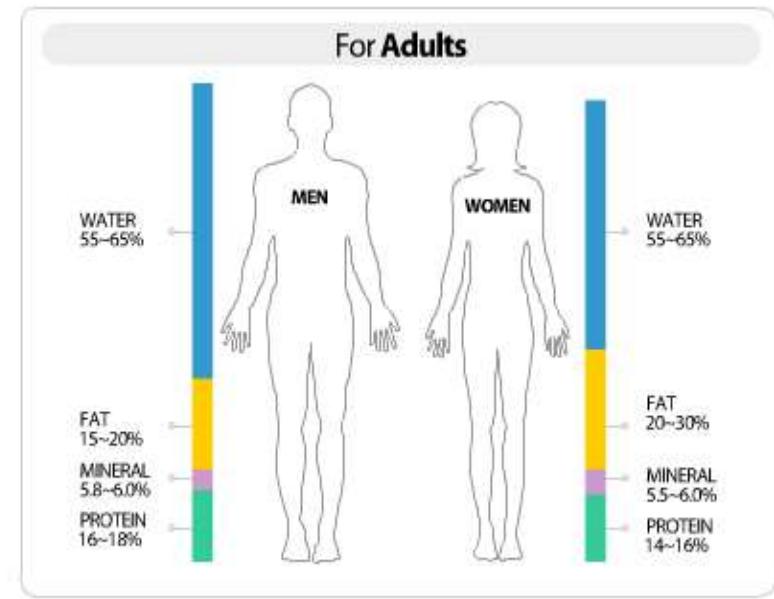


- Ce sont des molécules organiques (C,H,O)

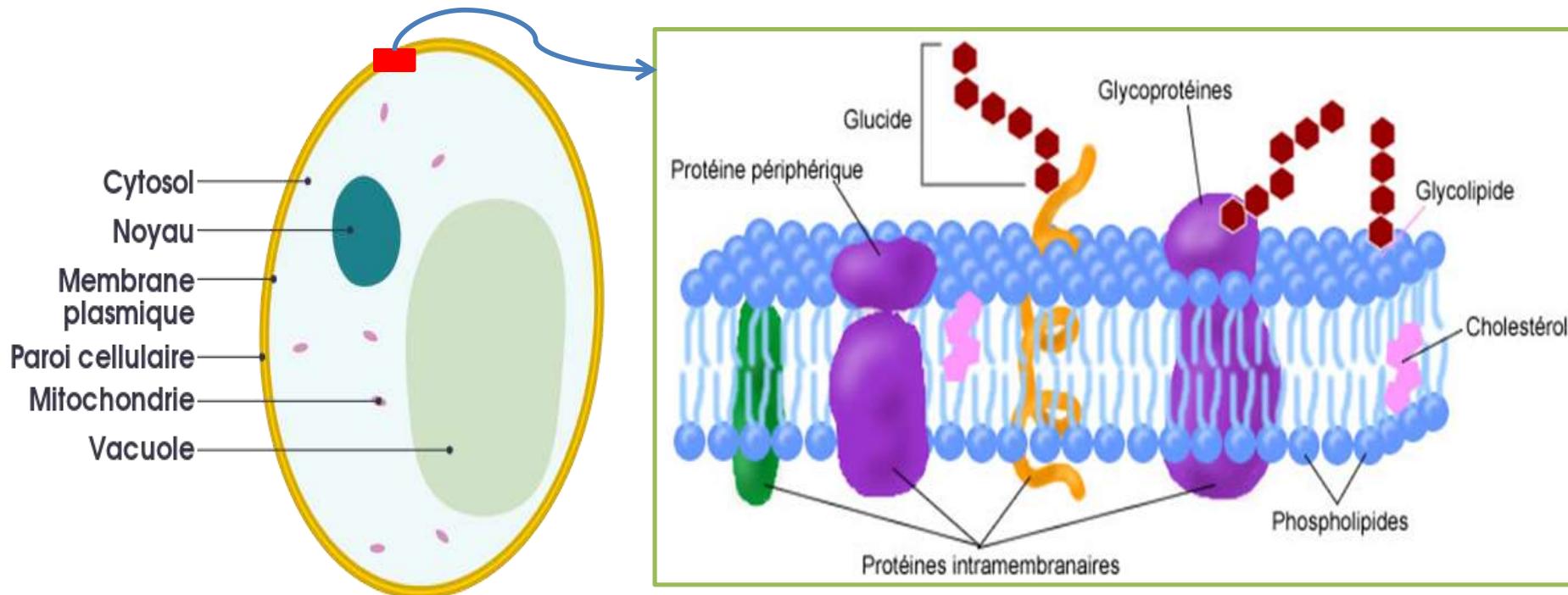
Fats

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 linolénique (**C18:3**)



- Les membranes ont une structure lipidique



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

Ainsi on distingue :

- lipides de réserve (triglycérides)
- lipides de membrane
(phospholipides, sphingolipides, cholestérol)
- lipides d'émulsification (acides biliaires)
- lipides messagers (hormones stéroïdes, éicosanoïdes)
- lipides de protection et de revêtement (Cires)

Lipides

Classification
des lipides

Lipides à base d'Acides Gras
(Lipides saponifiables)

Acides Gras

AGS

AGI

Lipides simples

Glycérides

Cérides

Stérides

Lipides complexes

Lipides phosphorés

Lipides soufrés

Lipides azotés

Lipides Polyisopréniques
(Lipides insaponifiables)

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

(pas de double liaison)

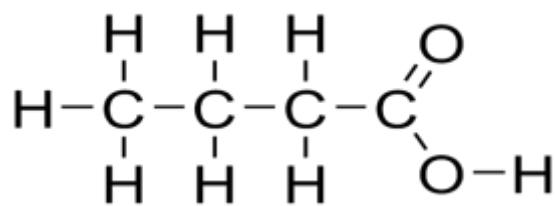
- Formule générale : $[CH_3 - (CH_2)_n - COOH]$
- Formule semi-développée : $CH_3 - (CH_2)_n - COOH$
- Formule développée : $CH_3 - CH_2 - \dots - CH_2 - COOH$

Les acides gras saturés les plus abondants sont :

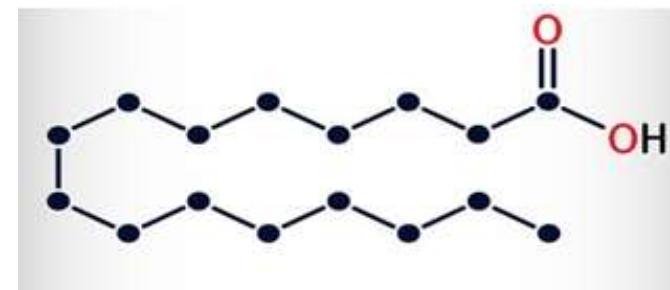
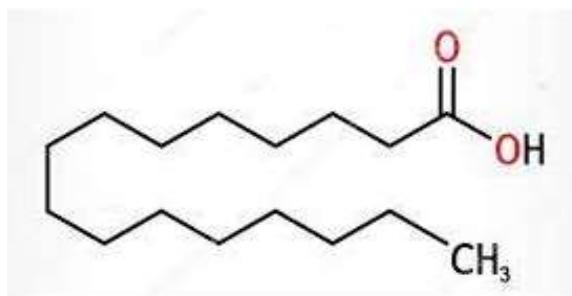
C16:0 - Acide palmitique

C18:0 - Acide stéarique

Nom	Formule G	Formule SD	Symbole
Acide butyrique	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂ - COOH	C4:0
Acide carpylique	C ₈ H ₁₆ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₆ - COOH	C8:0
Acide caprique	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ - COOH	C10:0
Acide laurique	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ - COOH	C12:0
Acide myristique	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ - COOH	C14:0
Acide palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ - COOH	C16:0
Acide stéarique	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ - COOH	C18:0
Acide arachidique	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ - COOH	C20:0
Acide bénénique	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ - COOH	C22:0
Acide lignocérique	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ - COOH	C24 :0
Acide cérotique	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂₄ - COOH	C26:0

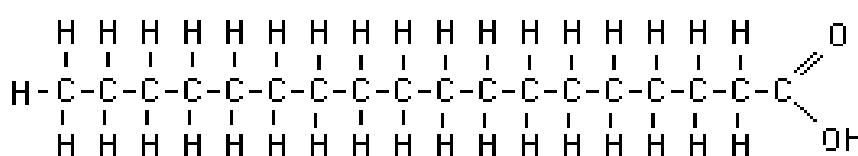


$C_4H_8O_2$ Acide butyrique

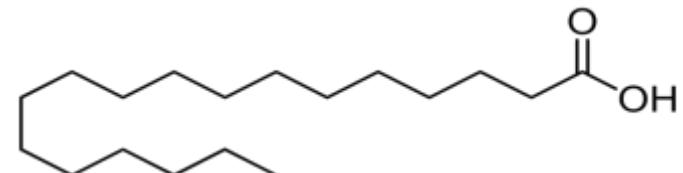
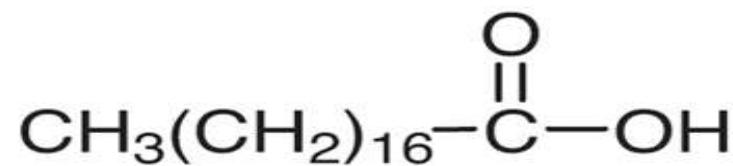


$C_{16}H_{32}O_2$

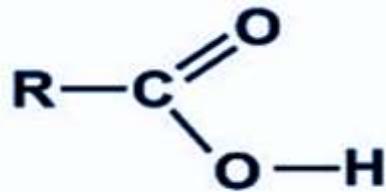
Acide palmitique



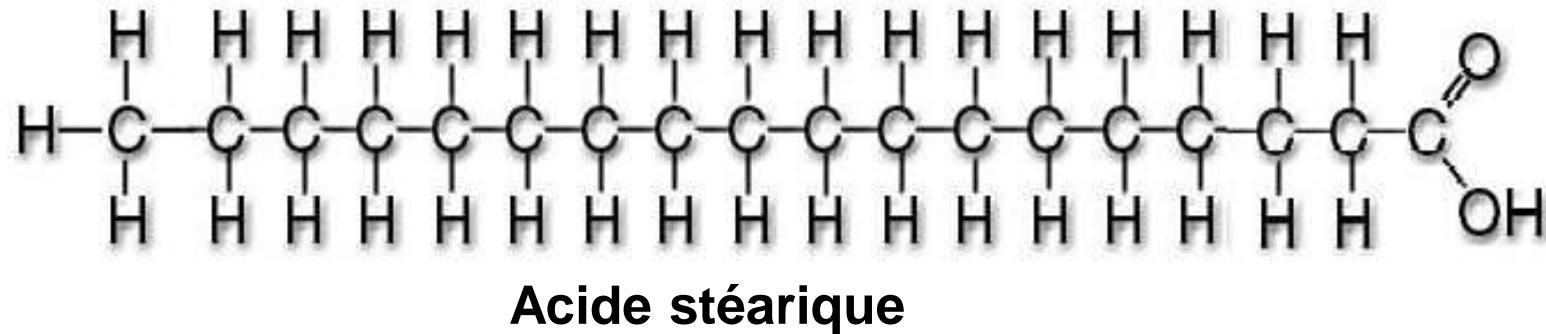
Acide stéarique



Formule générale des Acides Carboxyliques



Formule développée d'un acide gras saturé



Formule topographique d'un acide gras



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)

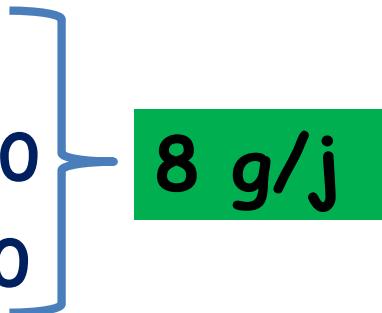
- Viandes, charcuteries, lait et dérivés (fromages)
- Les plus athérogènes : acide laurique (C₁₂:0) , myristique (C₁₄:0) et palmitique (C₁₆:0)

Endogène : biosynthèse par la voie malonique

Recommandations nutritionnelles

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

Acide laurique : C12:0
Acide myristique : C14:0
Acide palmitique : C16:0



8 g/j



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

Les AG insaturés contiennent une ou plusieurs doubles liaisons (acides gras mono- ou poly-insaturés)

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 **w**

Remarque

La première double liaison se situe entre le C9 et C10 pour tous les acides gras sauf pour l'acide arachidonique où la première double liaison se situe entre le C5 et C6. Les Δ suivantes chaque 3 C

Nom	Formule G	Formule SD	Symbole
Acide myristoléique	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ - CH=CH -(CH ₂) ₇ - COOH	C14:1;9/ C ₁₄ Δ ⁹
Acide palmitoléique	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₅ - CH=CH -(CH ₂) ₇ - COOH	C16:1;9/ C ₁₆ Δ ⁹
Acide oléique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₇ - CH=CH -(CH ₂) ₇ - COOH	C18:1;9/ C ₁₈ Δ ⁹
Acide linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂ - CH=CH) ₂ -(CH ₂) ₇ - COOH	C18:2;9,12/ C ₁₈ Δ ^{9,12}
Acide linolénique	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂ - CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ - COOH	C18:3;9,12,15/ C ₁₈ Δ ^{9,12,15}
Acide arachidonique	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂ - CH=CH) ₄ -(CH ₂) ₃ - COOH	C20:4;5,8,11,14/ C ₂₀ Δ ^{5,8,11,14}

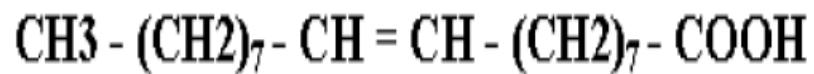
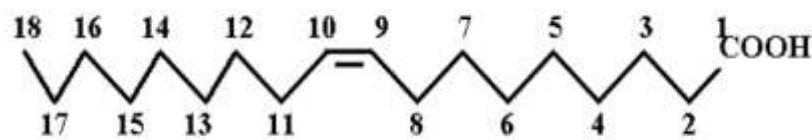
2.1. Les acides gras monoinsaturés

AGMI

- Formule générale : $C_nH_{2n-2}O_2$
- Formule semi-développée : $CH_3 - (CH_2)_{n-2} - CH = CH - (CH_2)_{n-1} - COOH$
- Formule développée : $CH_3 - CH_2 - CH = CH - \dots - CH_2 - COOH$

L'acide oléique C₁₈:1 w9

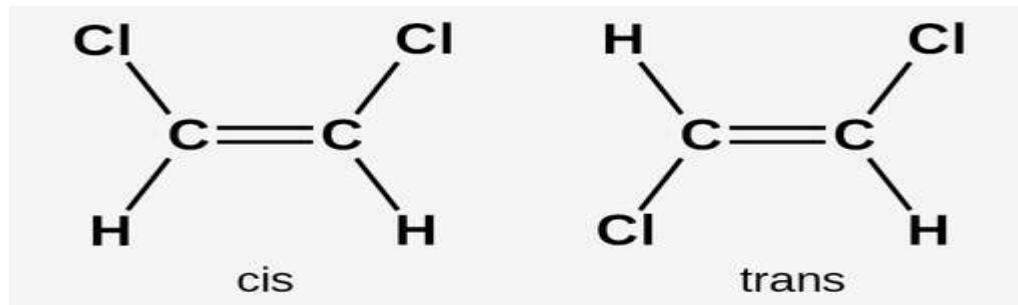
L'acide oléique possède 18C, une double liaison en oméga 9 (w9) ce qui s'écrit C₁₈ : 1 w9



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

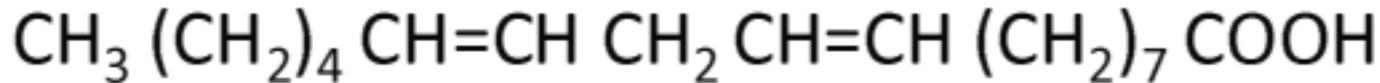
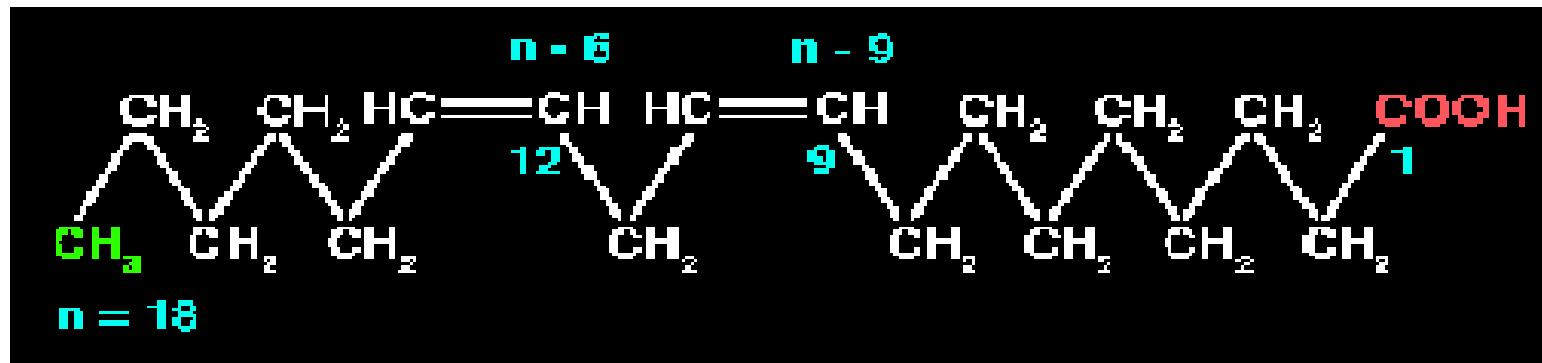
La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérie **cis-trans**

Les chaînes aliphatiques peuvent avoir deux configurations cis et trans. A l'état naturel, la majorité des acides gras ont la configuration cis (malonyl)

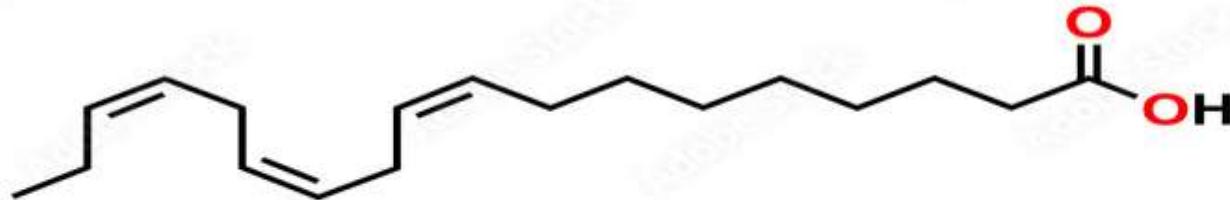


A. Famille linoléique (w6)

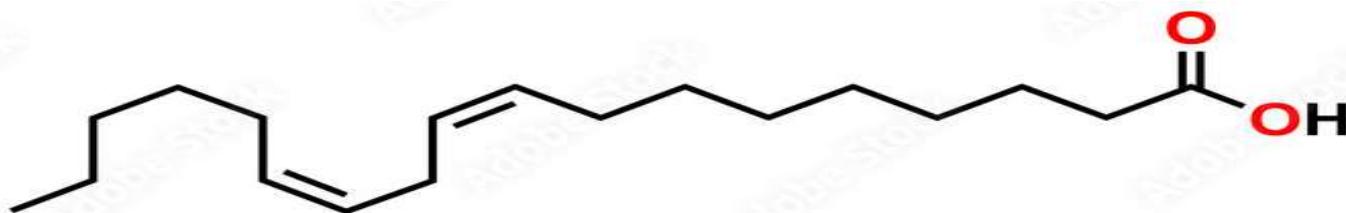
- Acide linoléique C18 : 2 w6



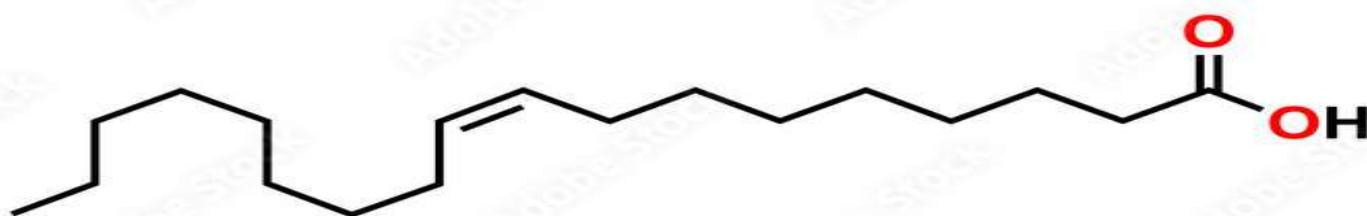
- L'acide linoléique est un acide gras indispensable
(besoins quotidiens : **3-4 g**)
- C'est un acide gras en C18 avec 2 doubles liaisons (w6, 9)
- Il conduit par **voie enzymatique** à l'**acide arachidonique**
dans l'organisme



Linolenic Acid (Omega-3)

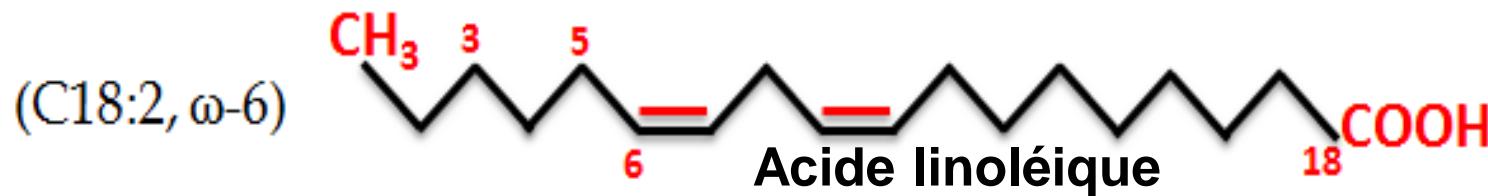


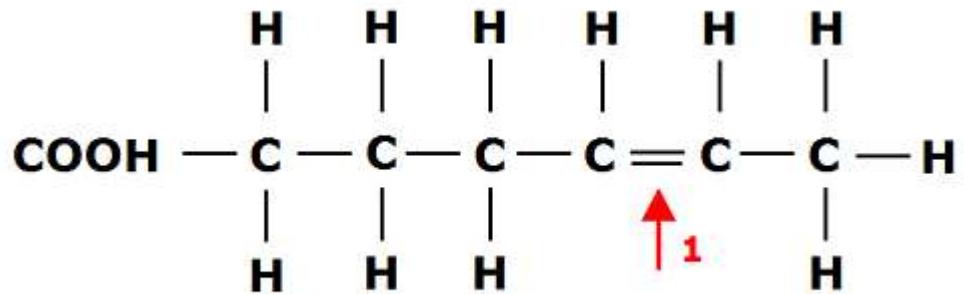
Linoleic Acid (Omega-6)



Oleic Acid (Omega-9)

Exemples



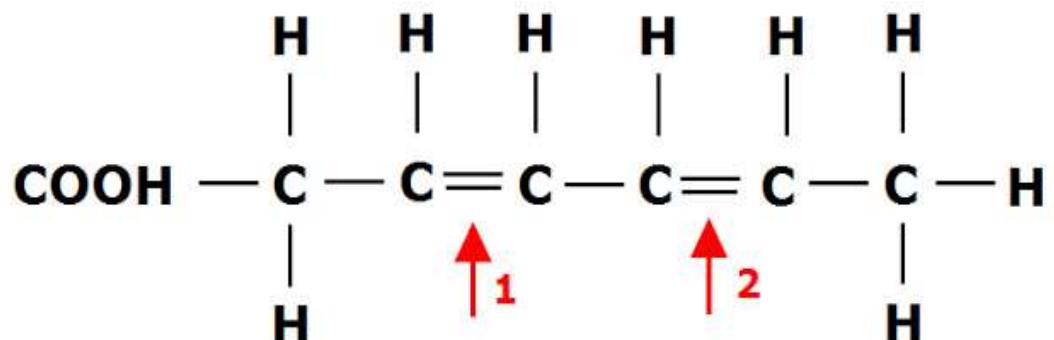


MUFA

Monounsaturated Fat

AGMI

Acide Gras Monoinsaturé



PUFA

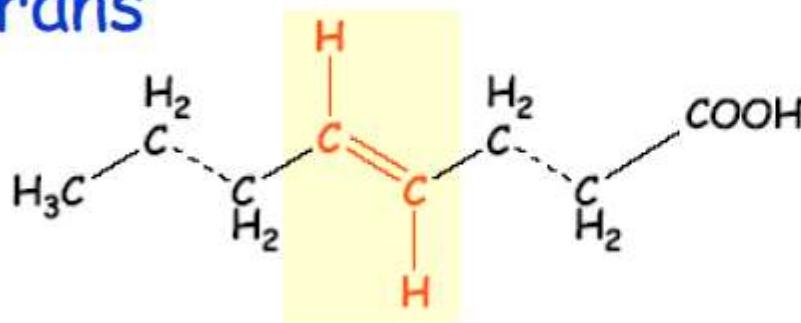
Polyunsaturated Fat

AGPI

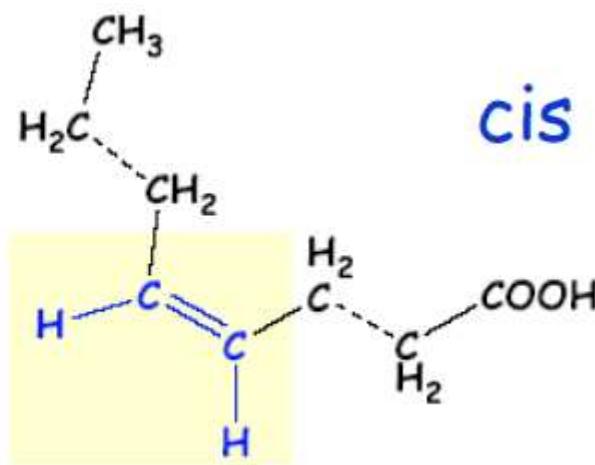
Acide Gras Polyinsaturés

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

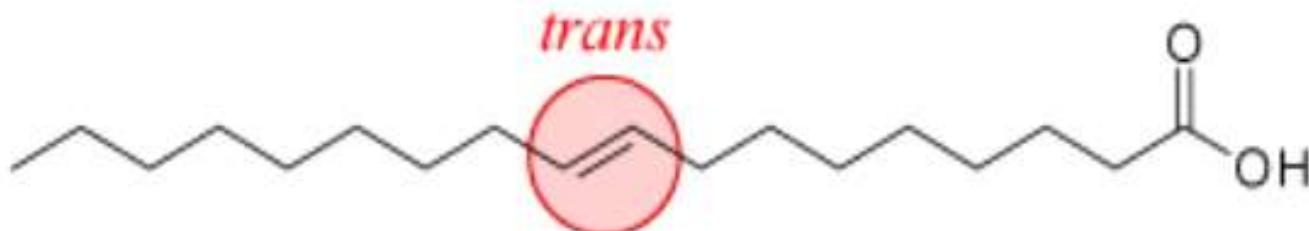
trans



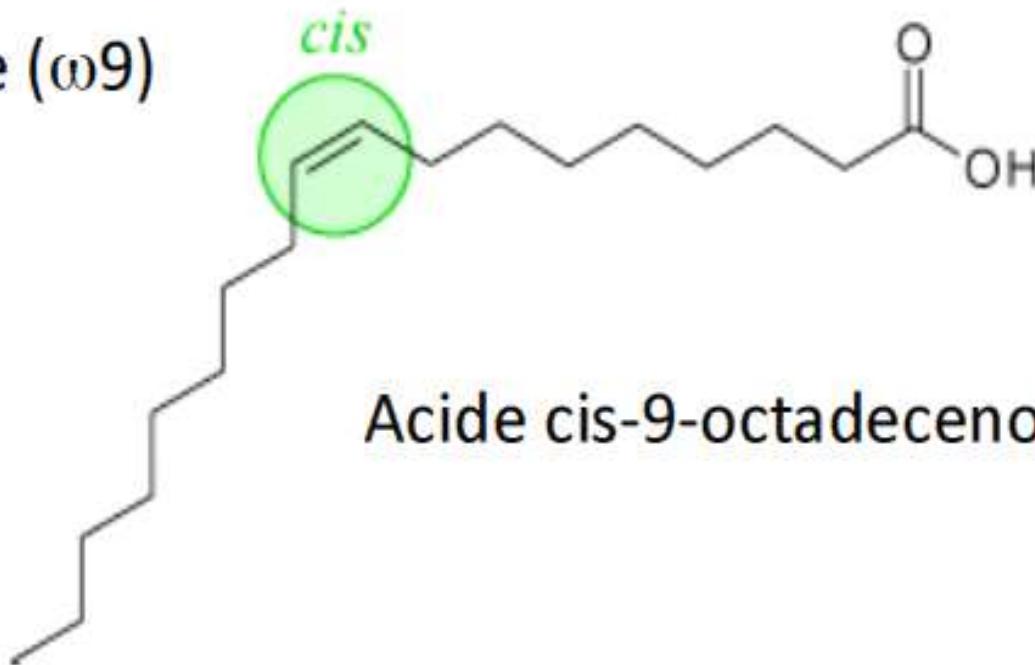
cis



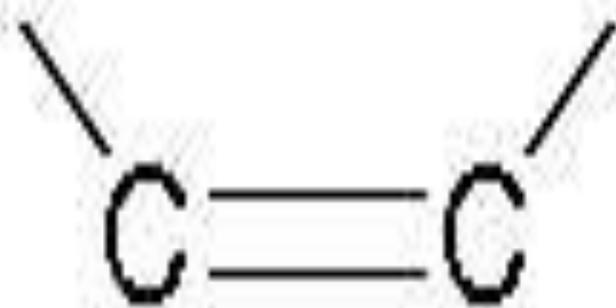
Acide trans-9-octadecenoique



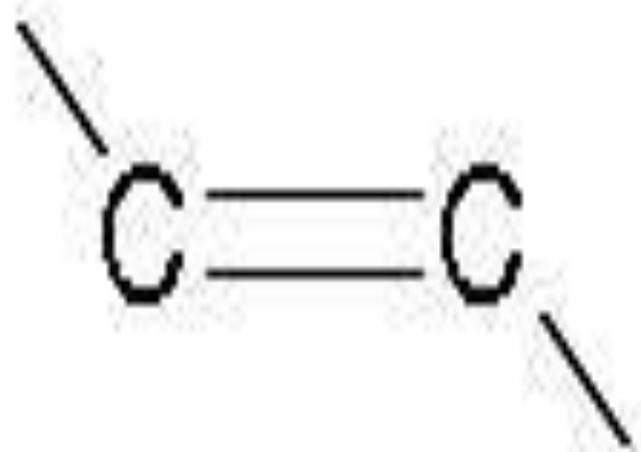
acide oléique ($\omega 9$)



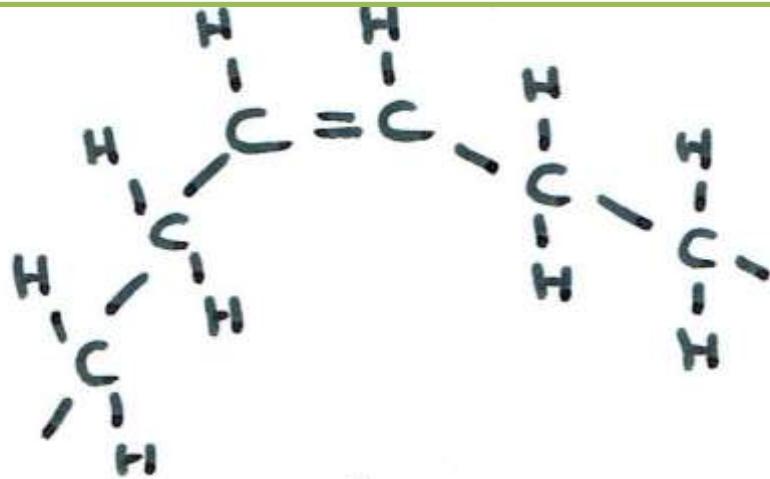
Acide cis-9-octadecenoique



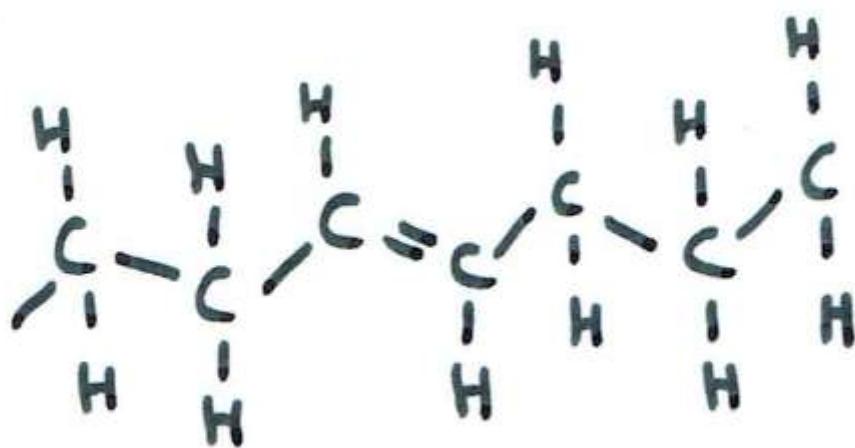
Liaison "cis"
("bateau")



Liaison "trans"
("chaise")



Cis



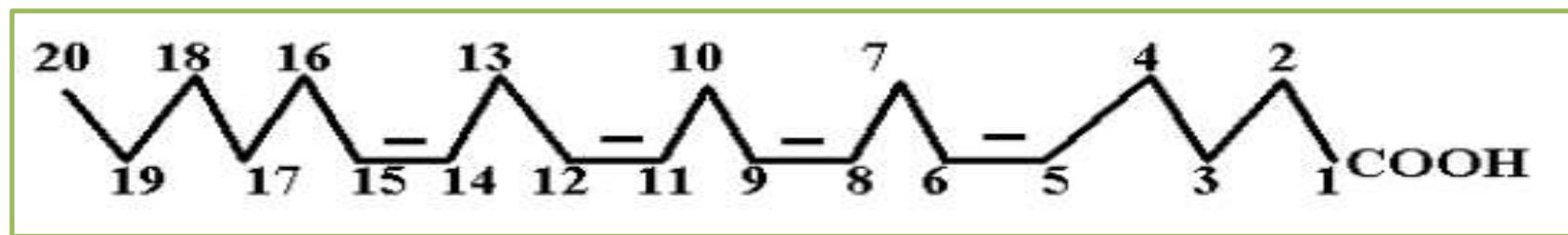
Trans

- Acide arachidonique C20 : 4 w6

AG tétra-insaturé 4Δ

C20 : 4;5,8,11,14

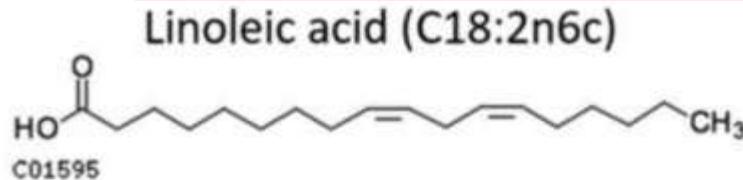
$C_{20}\Delta^{5,8,11,14}$



- 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

Acide Gras Essentiel

- L'acide arachidonique est un acide gras polyinsaturé que l'on trouve dans certaines huiles végétales.
- Élément constitutif des membranes cellulaires. Il tient aussi un rôle important dans les neurones car il est le précurseur direct de messagers cellulaires.
- L'acide arachidonique est fabriqué dans notre organisme à partir de l'acide linoléique



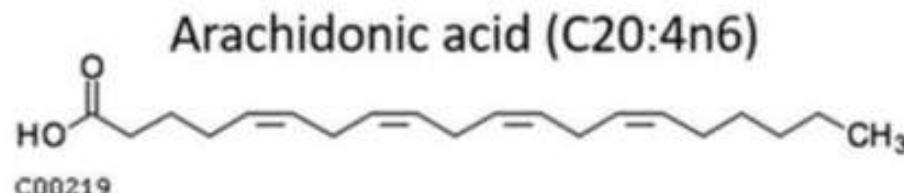
Fatty acid desaturase 2



Elongation of very long chain fatty acids protein 5



Fatty acid desaturase 1



Best Food Sources of LINOLEIC ACID



Black walnuts
1 cup chopped
42.2 g



Brazilnuts
1 cup whole
31.732 g



Almonds
1 cup whole kernels
17.864 g



Pistachio
1 cup
17.332 g



Kielbasa
1 link
17.320 g

Noix noires

Noix du brésil

Amandes

Pistaches



Peanuts
1 cup
14.153 g



French fries
1 serving
11.862 g



Mozzarella cheese sticks
1 serving
9.818 g



Turkey
3 oz
9.037 g



Hemp seed
3 tbsp
8.207 g

Cacahuètes

Frites

Fromage Mozzarella

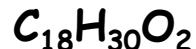
Dinde

Graines de chanvre

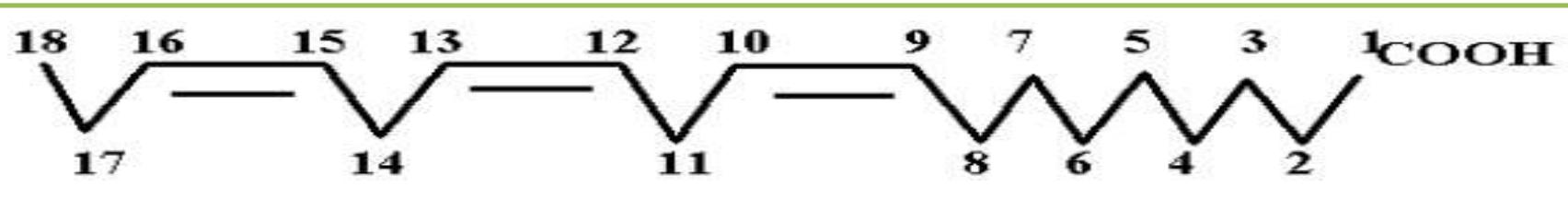
B. Famille linolénique (ω_3)

- Acide à linolénique C18 : 3 ω_3

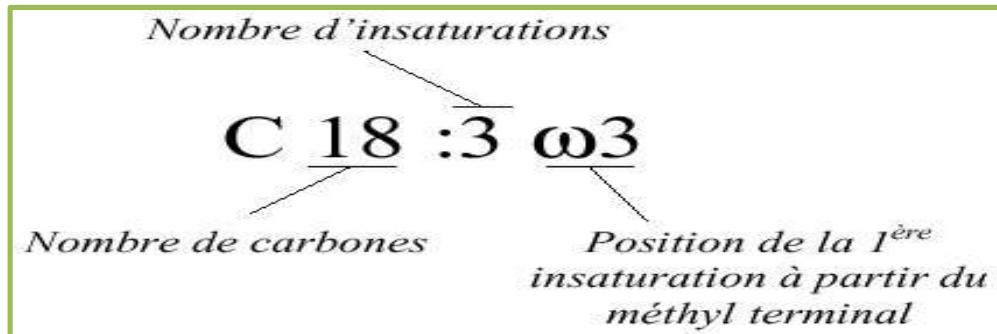
AG tri-insaturé 3 Δ



C18 : 3;9,12,15 ou C18 $\Delta^{9,12,15}$



- Il possède 3 doubles liaisons en $\omega_3, 6, 9$



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 linolénique (C18:3)**



Acide linoléique C18:2
(ω_6)



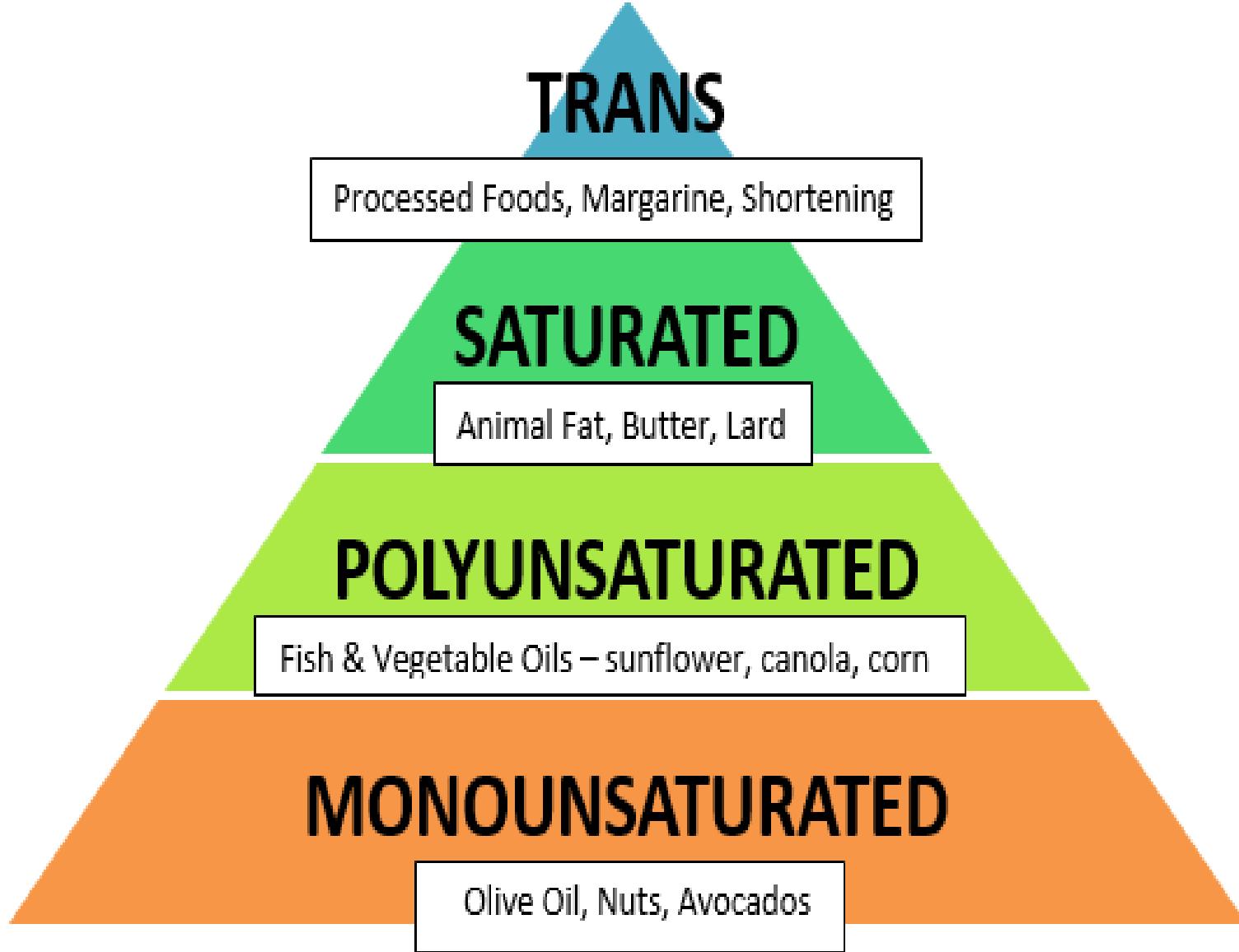
Acide linolénique C18:3
(ω_3)



Acide linoléique - C18:2
(ω6)



Acide linolénique : - C18:3
(ω3)



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 $n < 10 \text{C}$
- solides si $n = 10 \text{C}$

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

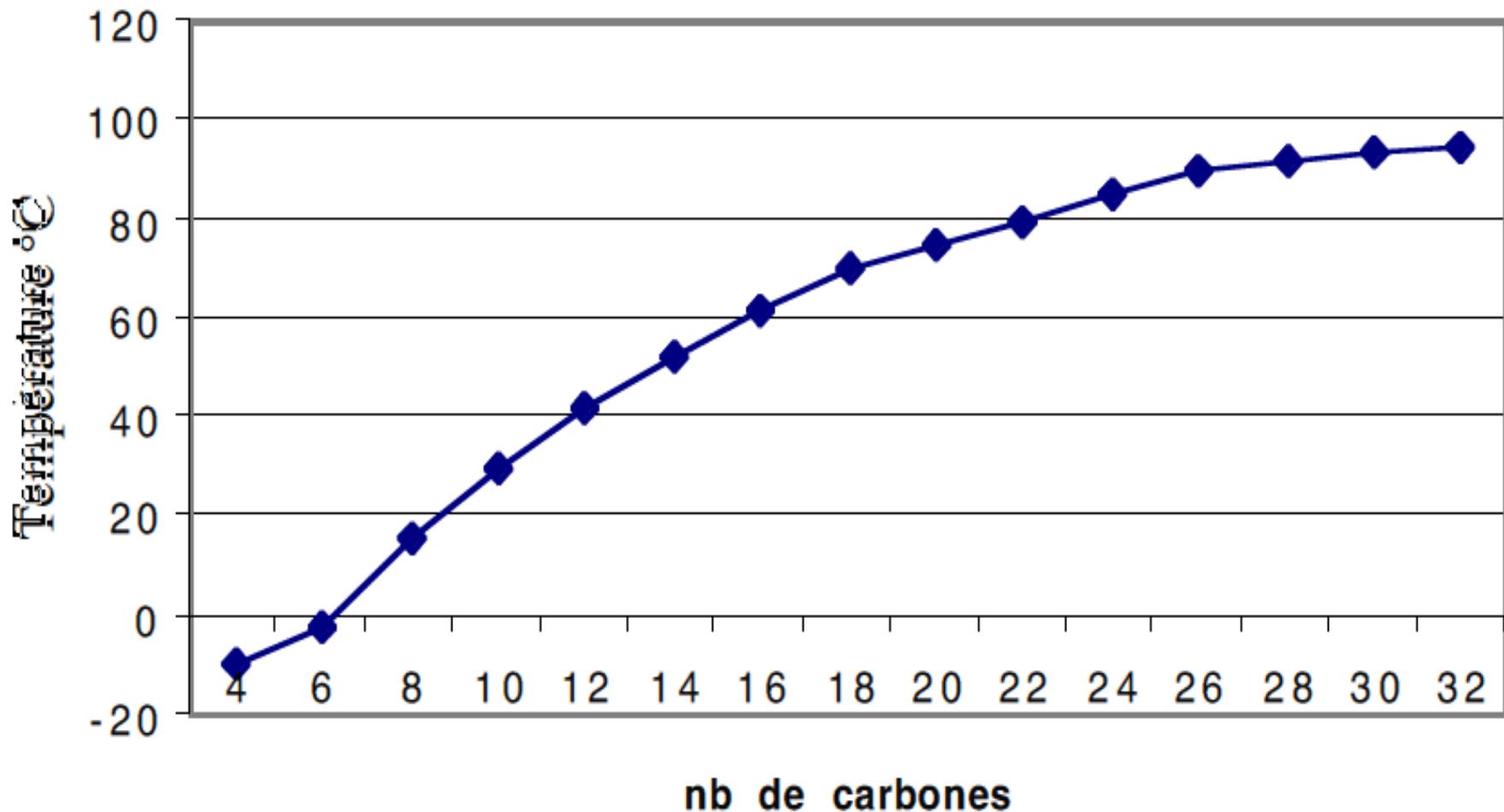
Le point de fusion augmente avec la longueur de la chaîne.

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

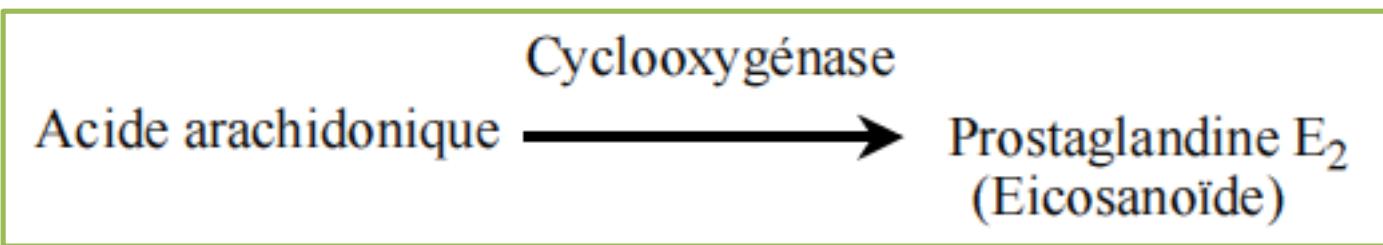
Température de fusion des acides gras saturés



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

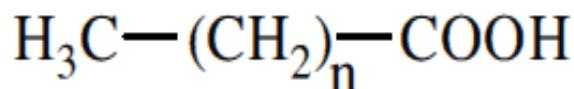


- Contraction des muscles lisses (intestin, utérus, vaisseaux)
- Régulation des métabolismes
- Agrégation plaquettaire

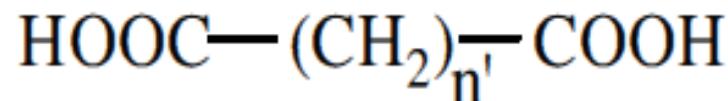
Les oxydants puissants (ozone, ion permanganate en milieu alcalin) provoquent la scission de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides



acide gras monoénique (monoinsaturé)



monoacide



diacide

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 siccavitité : 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.

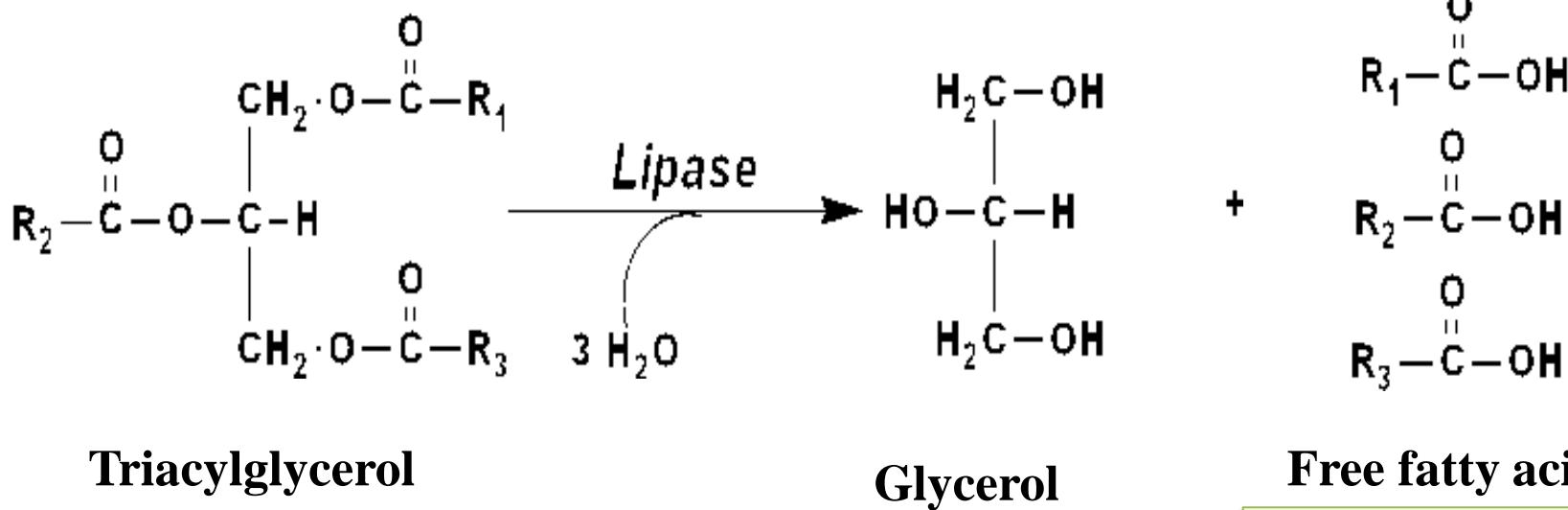
les oxygénations enzymatiques, par différentes oxygénases, du précurseur acide arachidonique conduisent aux médiateurs des familles des prostaglandines, leucotriènes et tromboxanes.

RANCIDITY

Hydrolytic Rancidity

Oxidative Rancidity

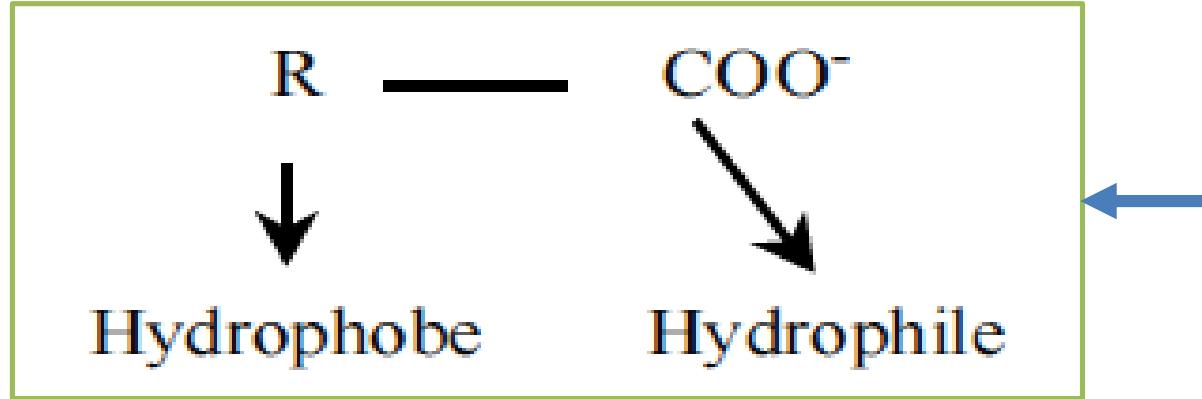
Hydrolytic Rancidity



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:



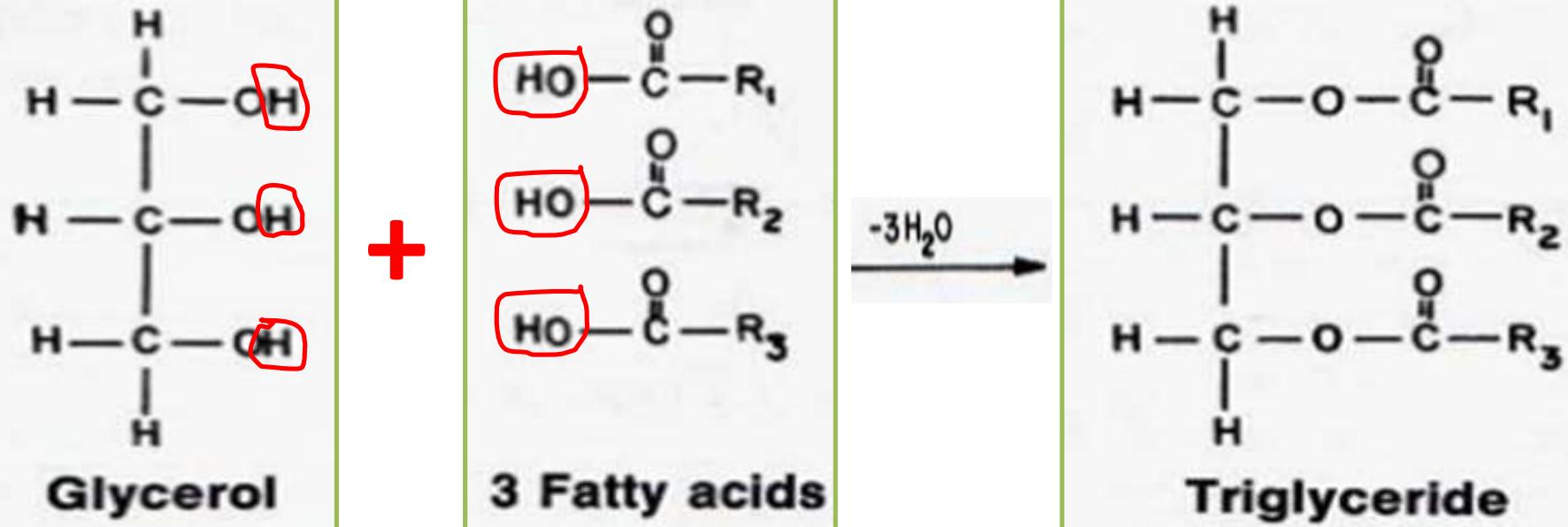
- Ces molécules appelées **amphiphiles** ou **amphipathiques**, sont tensioactives: elles abaissent la tension superficielle de l'eau

II. Les lipides simples

Glycérine = glycérol

1. Les glycérides

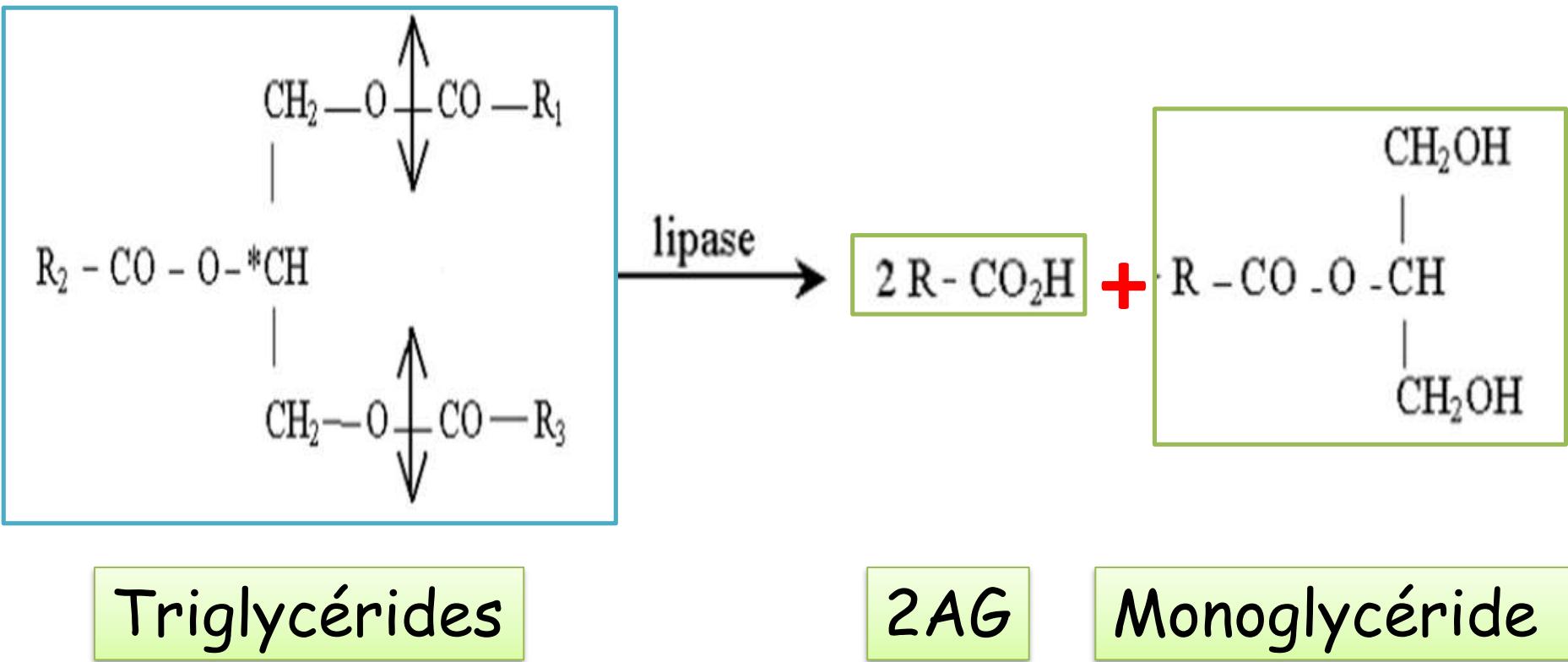
- Ce sont des esters d'Acides Gras et de Glycérol



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

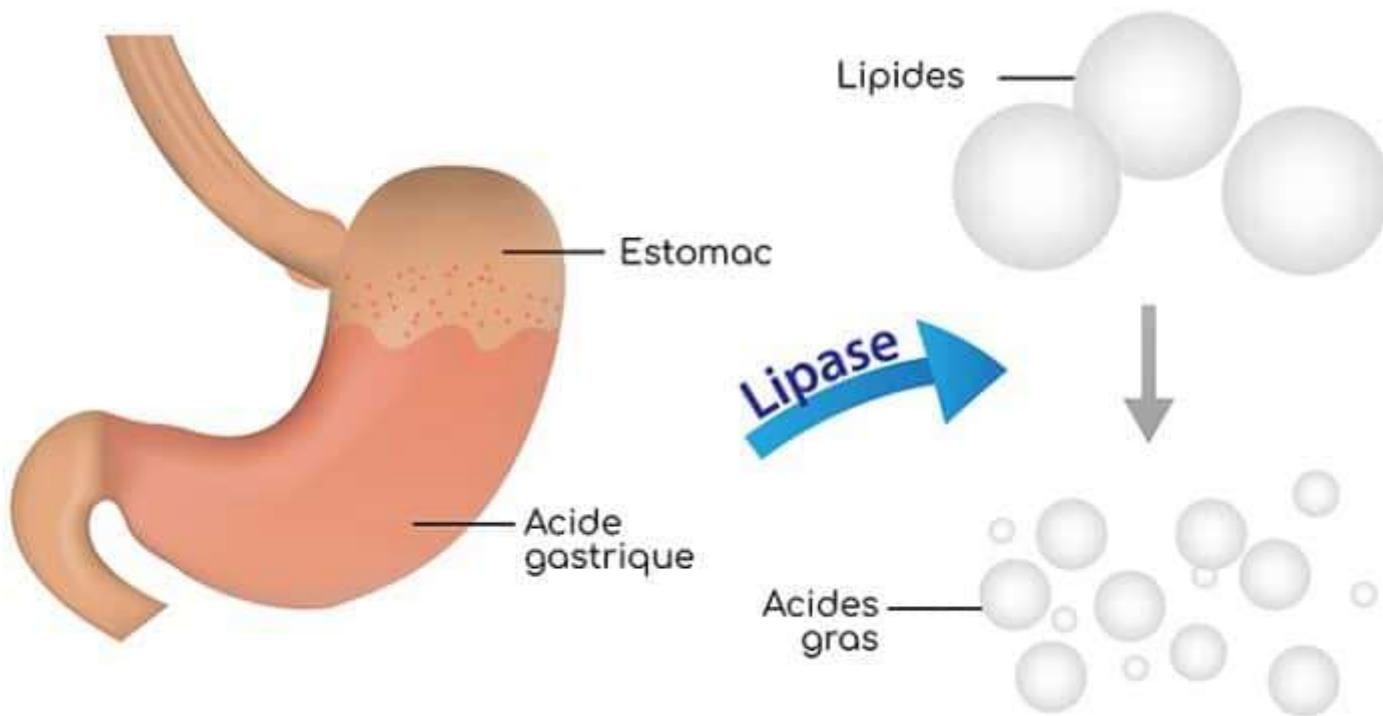
- Ce sont les lipides naturels les plus nombreux
- Présents dans le tissu adipeux (graisses de réserve)
- Dans de nombreuses huiles végétales
- Ils représentent une réserve énergétique importante chez l'homme
- Ils sont solubles dans l'acétone ce qui les différencie des phospholipides (ils sont très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

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



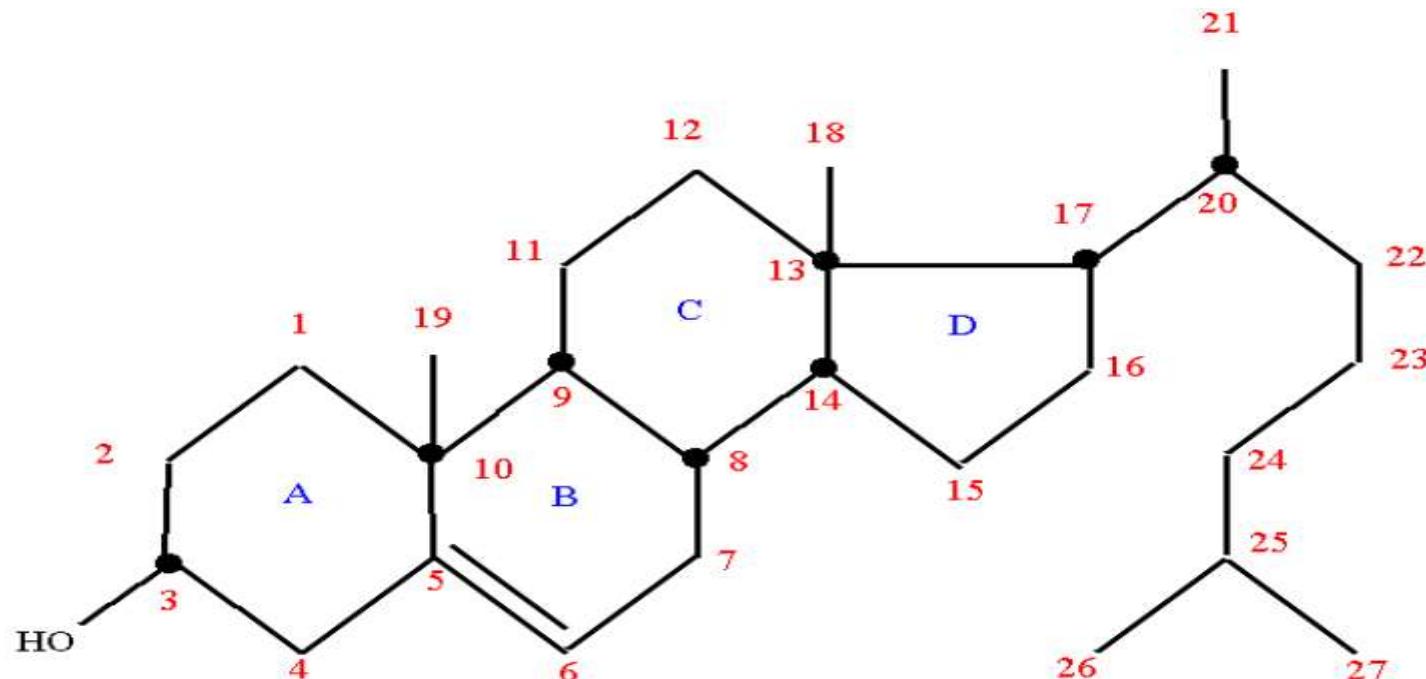
- Dans le tissu adipeux, l'hydrolyse est complète car elle fait intervenir la **lipase hormonosensible**, puis une **monoglycéride lipase** pour donner:

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 $\Delta 5$



- 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

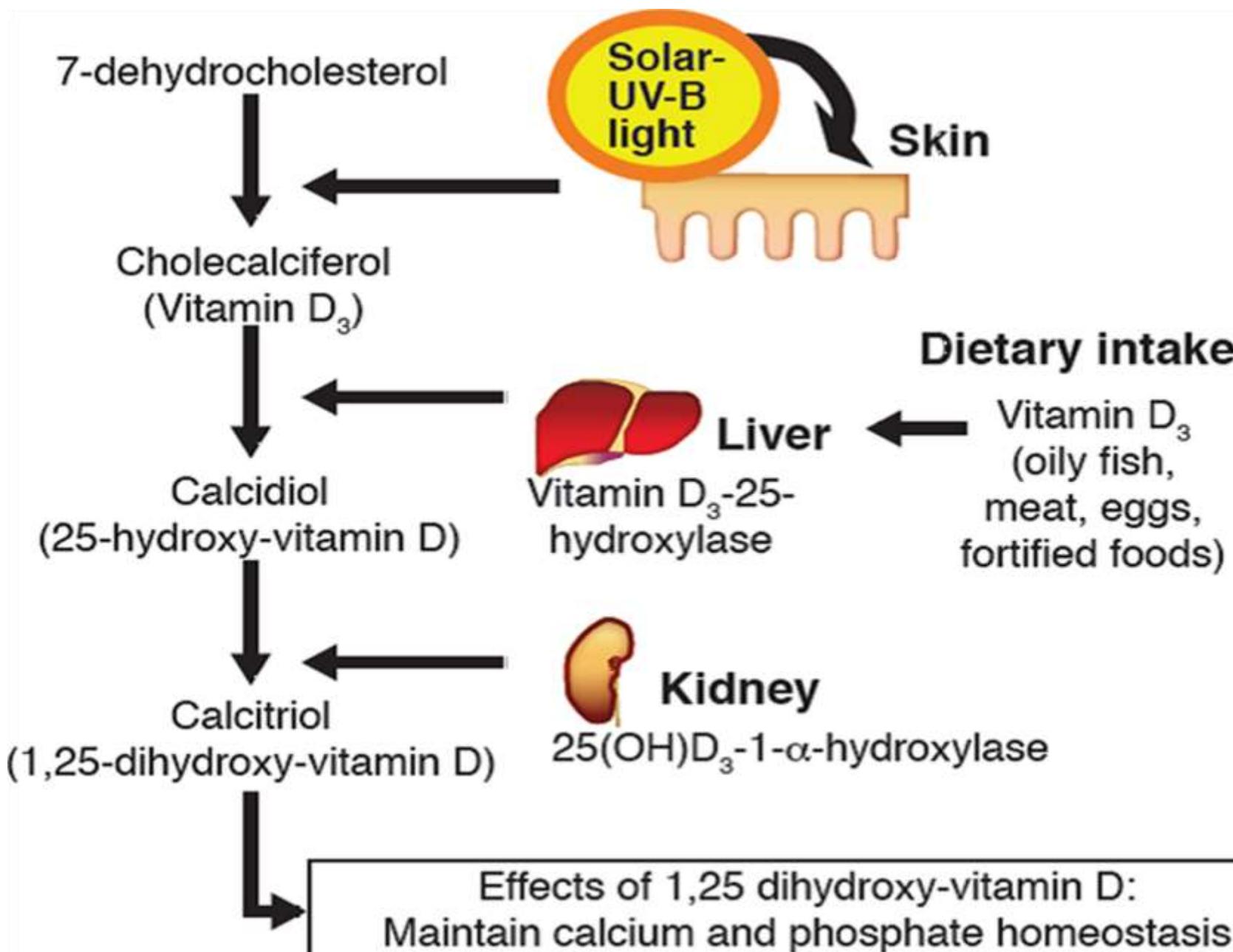


les HDL transportent le cholestérol en dehors de la circulation sanguine

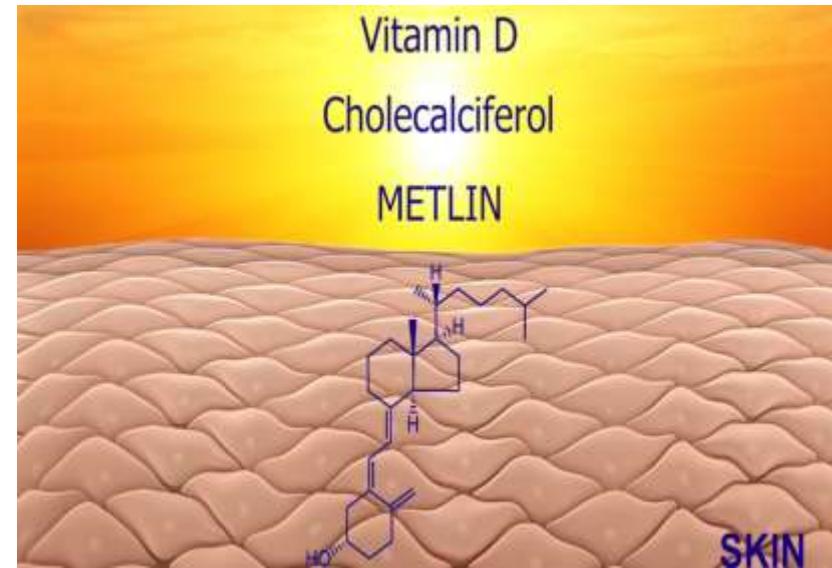
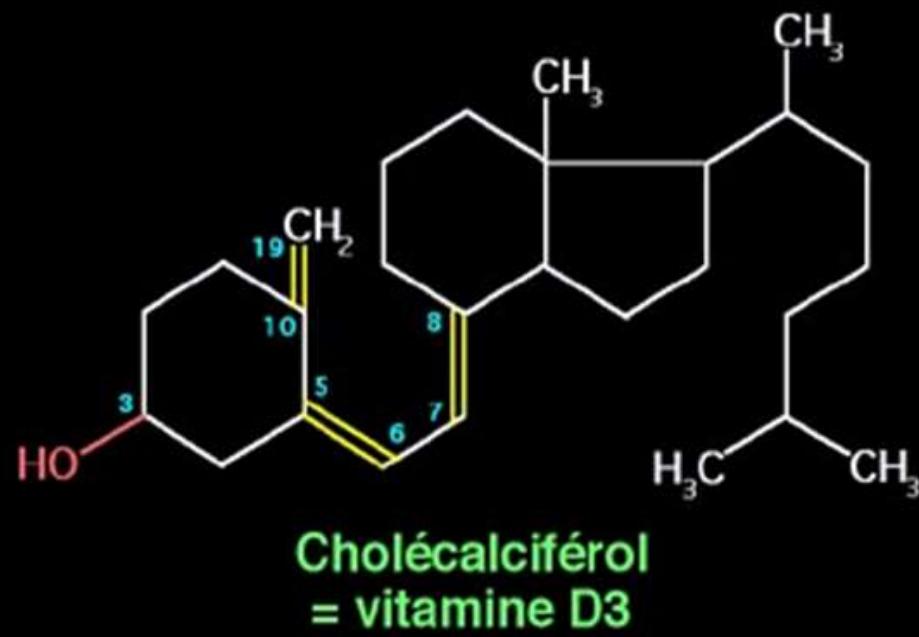
Les LDL fournissent le cholestérol aux cellules



La vitamine D3 ou Cholécalciférol

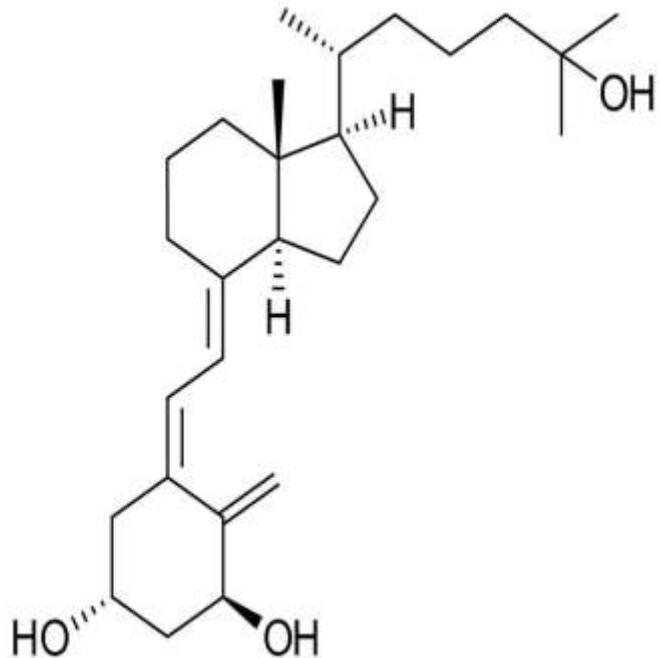


La vitamine D3 ou Cholécalciférol



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



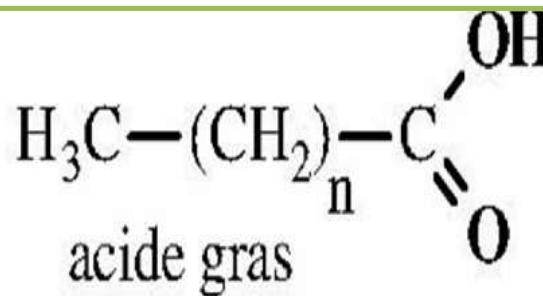
Vitamine D



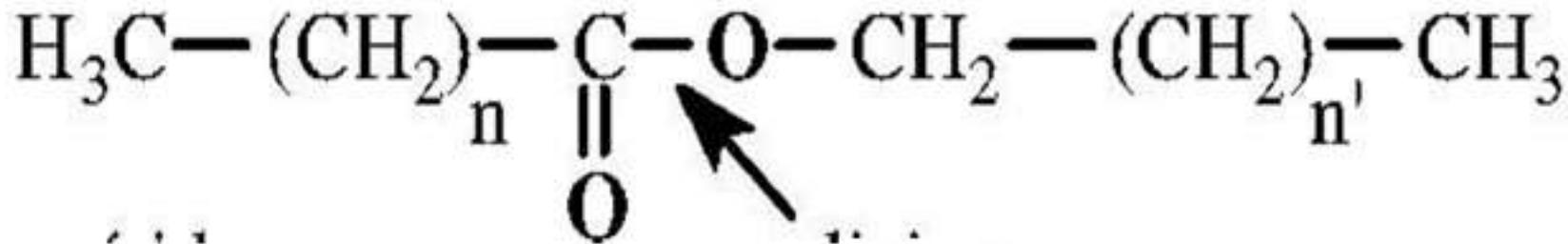
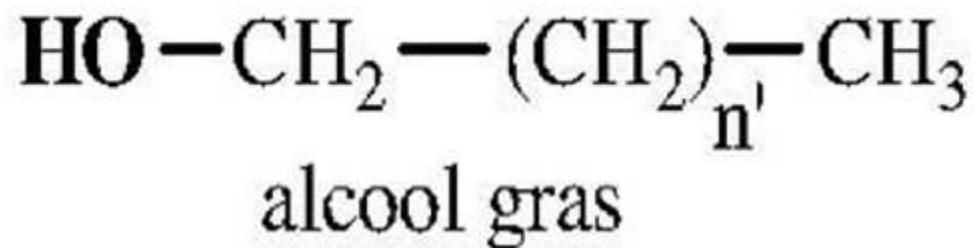
La vitamine D3 est une vitamine liposoluble qui prévient le rachitisme en favorisant la fixation du calcium sur l'os

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 :

❖ Glycérophospholipides

❖ Glycéroglycolipides

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

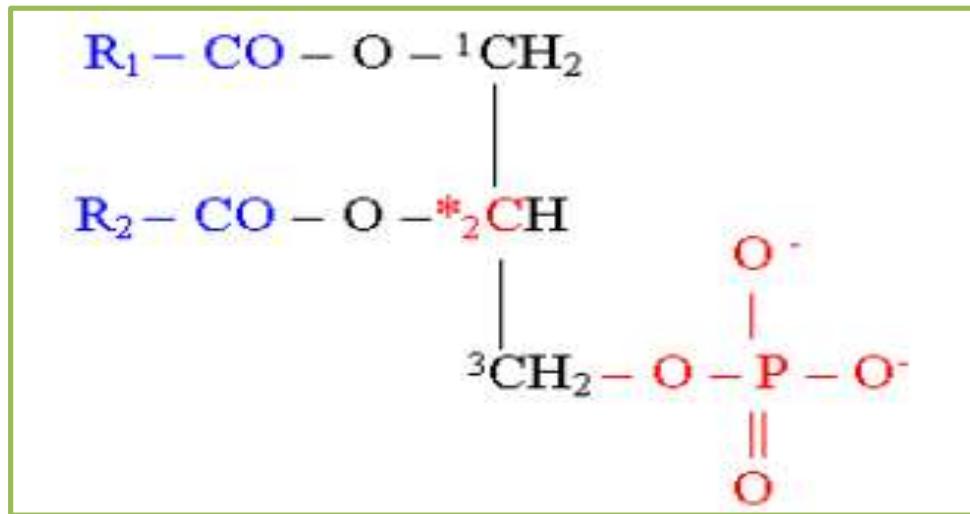
Rappel: Les **acylglycérols**, également appelés **glycérides** ou **glycérolipides**, sont des esters d'acides gras et de glycérol. Ils sont majoritairement présents dans le tissu adipeux (90 %).

1. Glycerophospholipides

1.1. L'acide phosphatidique

C'est l'élément de base des glycérophospholipides

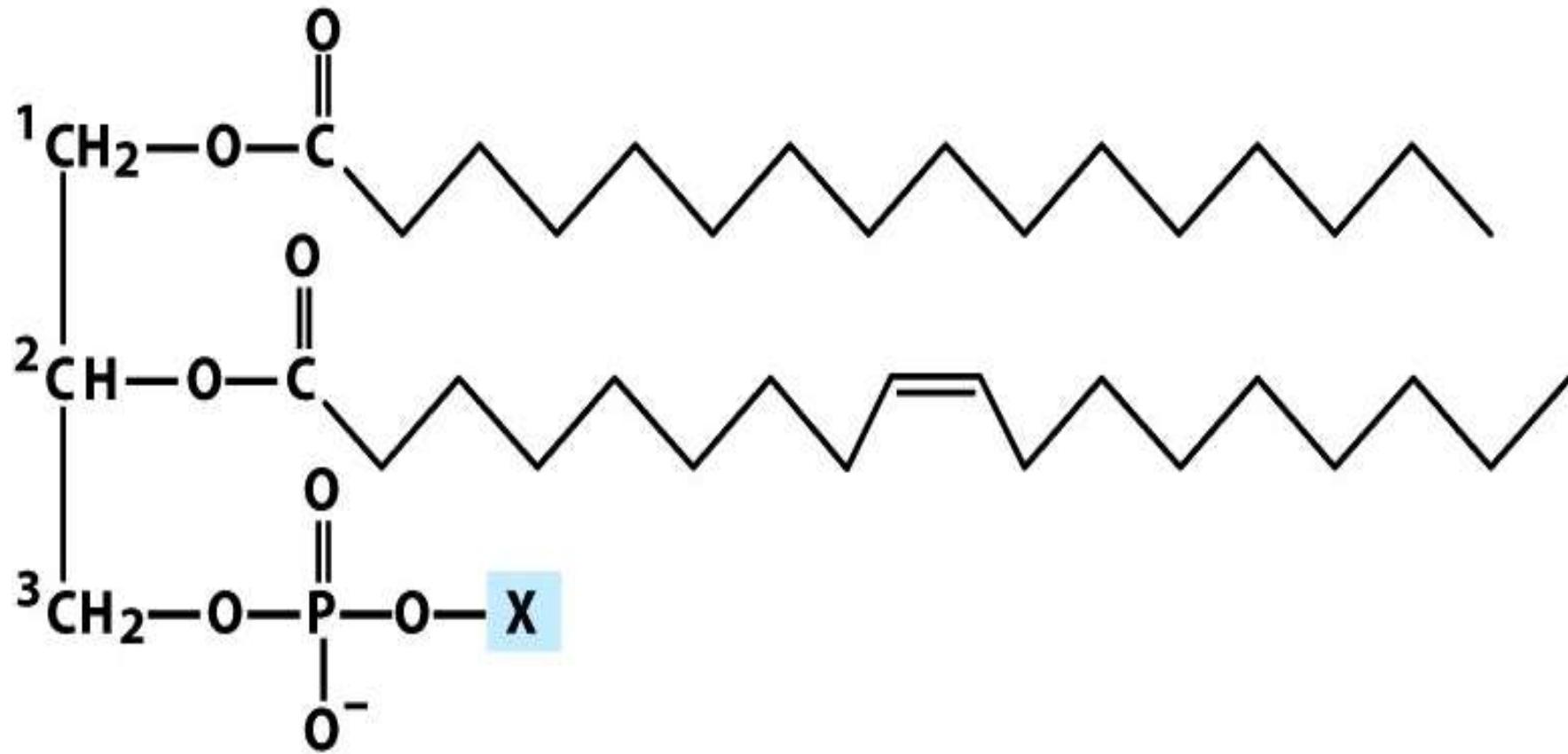
Acide phosphatidique = Glycérol + 2 Acides Gras + H₃PO₄



- 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

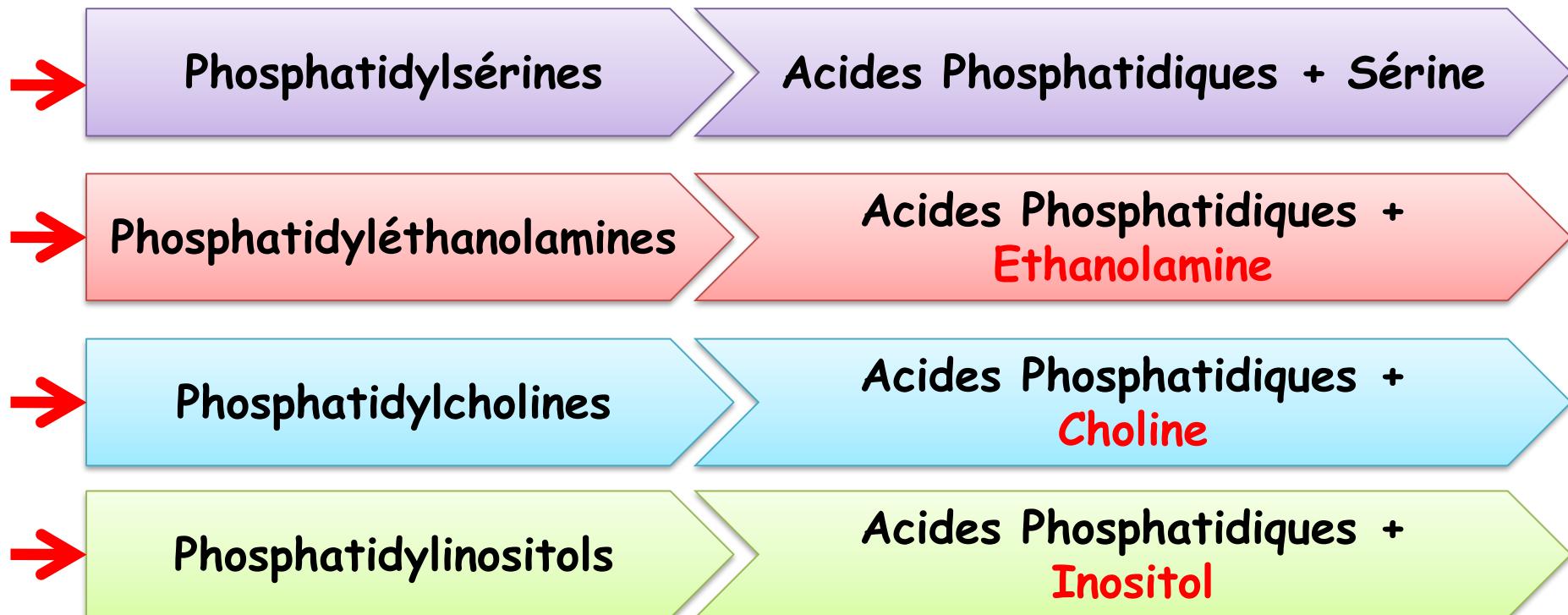
1.2. Les glycérophospholipides

Ils sont constitués d'acide phosphatidique + **alcool**

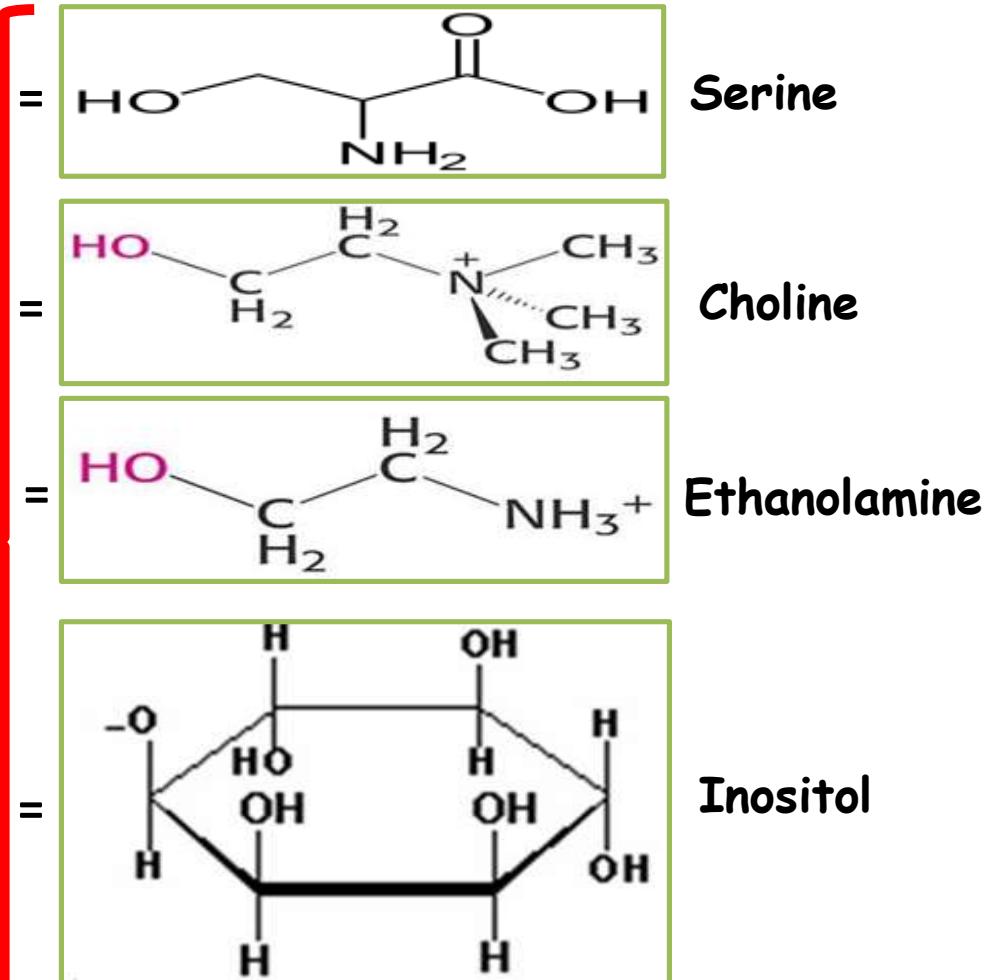
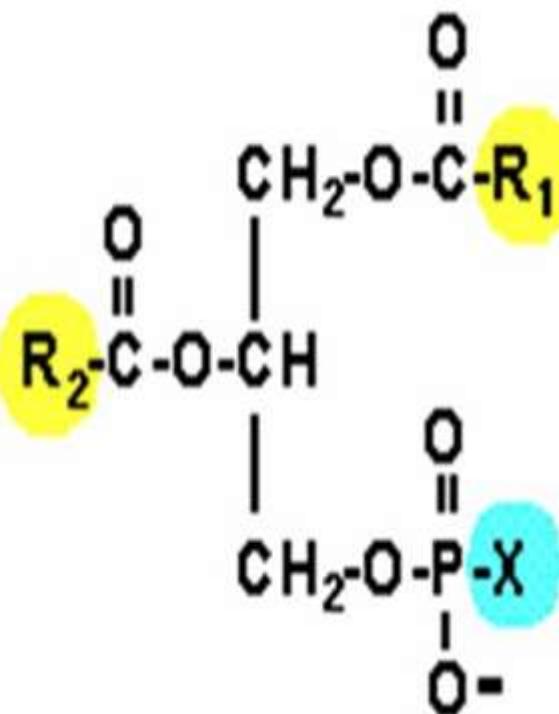


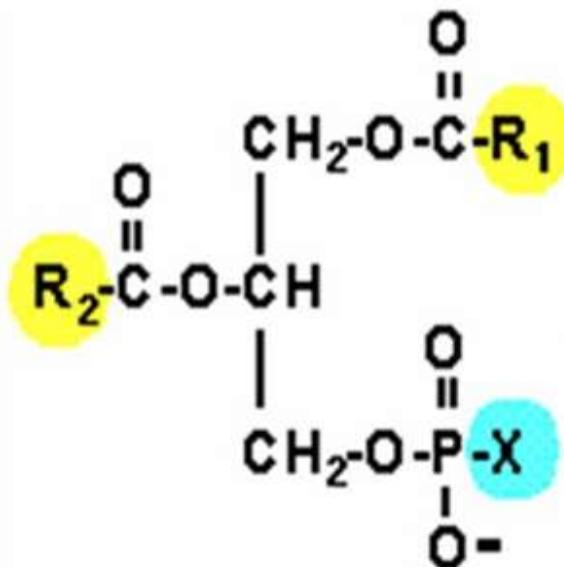
Les différentes classes de glycérophospholipides

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



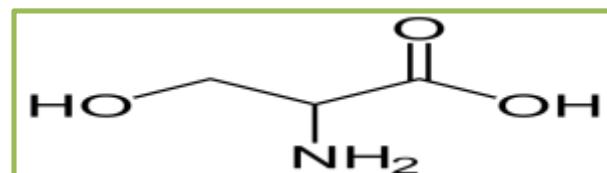
R_1, R_2 = ACIDES GRAS





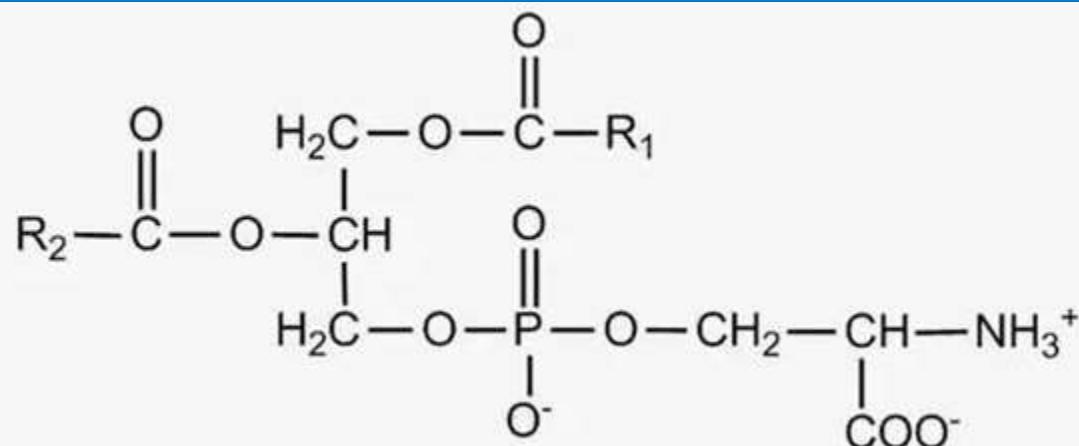
Alcool

X



Serine

Acide phosphatidique

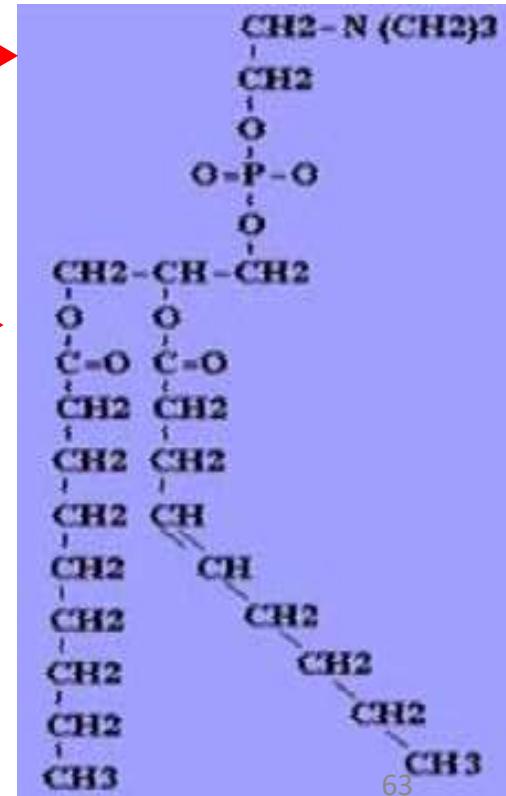
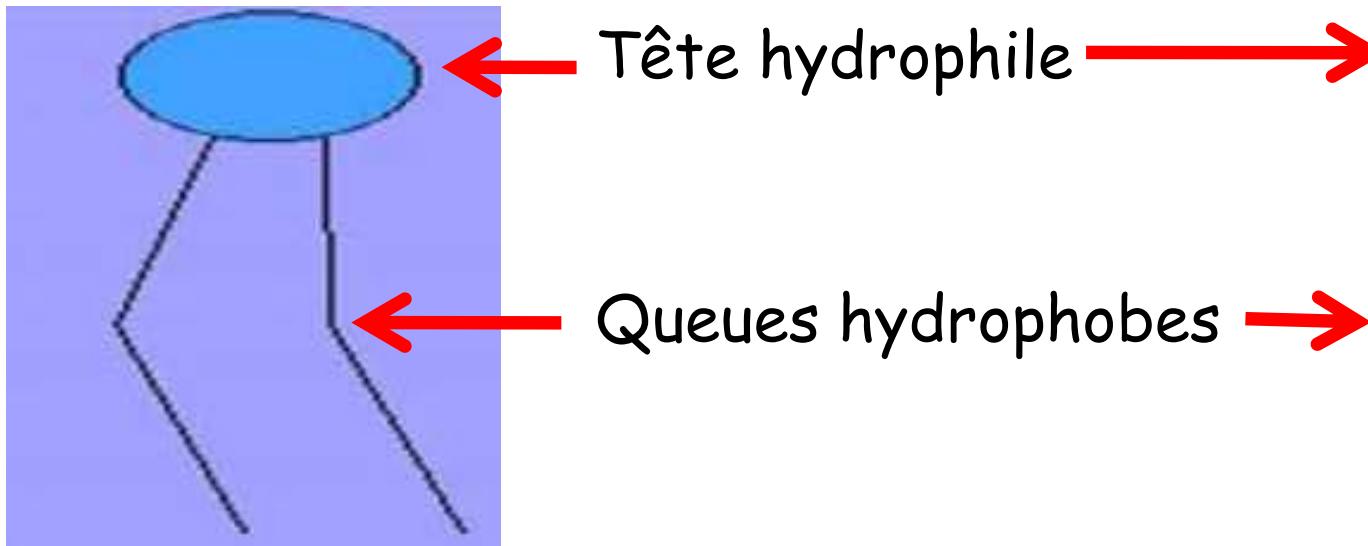


PHOSPHATIDYL SERINE

Propriétés des Glycérophospholipides

Ce sont des molécules **amphipathiques** (ou **amphiphiles**) car elles présentent 2 pôles:

- l'un hydrophobe dû aux AG
 - l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique



Elles ont donc des propriétés identiques à celles des savons (émulsionnants, ...)

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

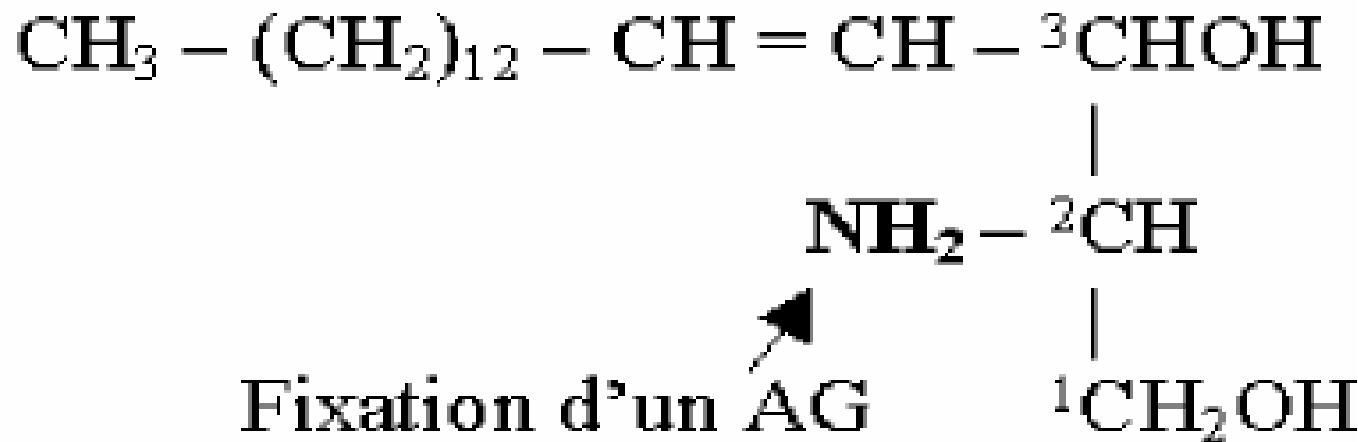
Molécule hydrolysable

- 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



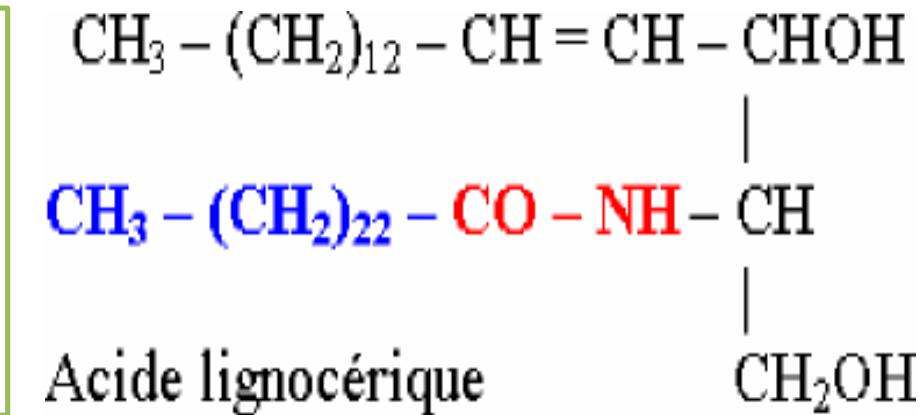
Sphingosine

1.3.1. Acylsphingosine ou Céramide

- Le plus simple des sphingolipides est le céramide ou acylsphingosine

Les céramides sont en gros des lipides (graisses) naturellement présents dans la peau

Un céramide est un sphingolipide résultant de la combinaison d'un acide gras avec la sphingosine via une liaison amide



- L'acide gras est saturé et à longue chaîne

- Le Céramide est un second messager intracellulaire

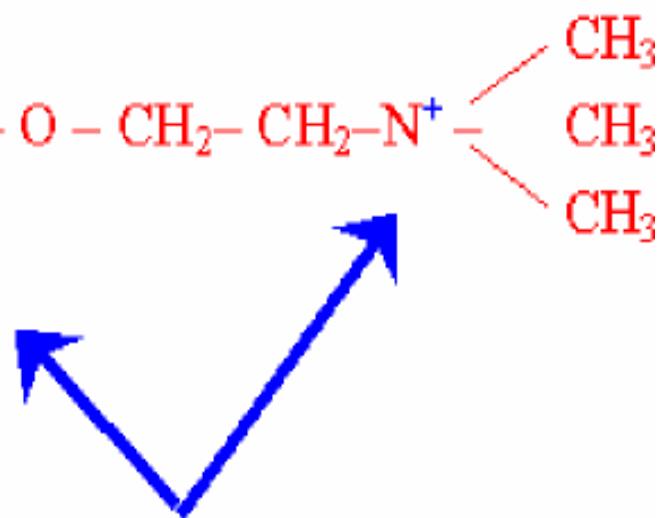
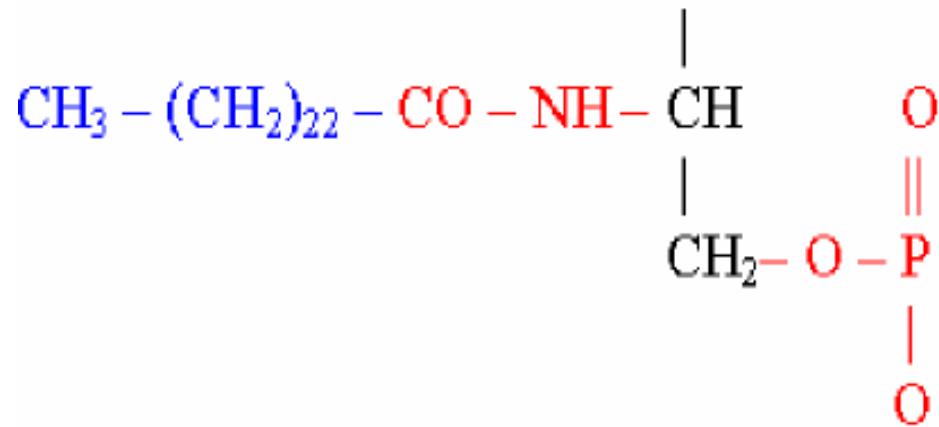
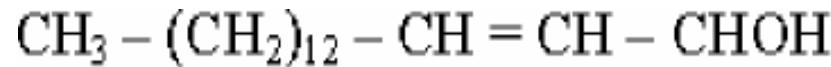
L'obésité et le diabète de type 2 sont associés à la sédentarité et à une alimentation riche en graisses. En effet, les acides gras saturés s'accumulent dans les tissus non adipeux, comme les muscles squelettiques pour générer des lipides appelés céramides (CER)



1.3.2. Les Sphingomyélines

- Elles sont constituées de l'association

Sphingosine + AG + Phosphorylcholine

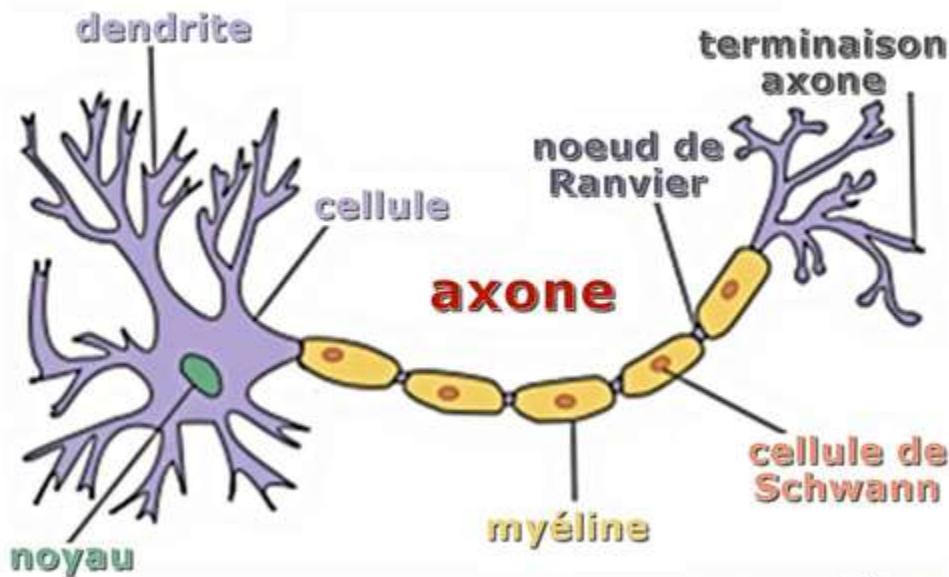


L'acide gras le plus fréquent
est l'acide lignocérique (C24:O)

Molécule ionisée dans le sang

- 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

-maladie de Niemann-Pick

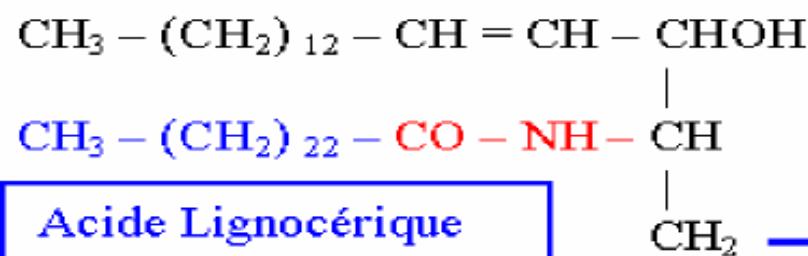


1.3.3. Les Glycolipides

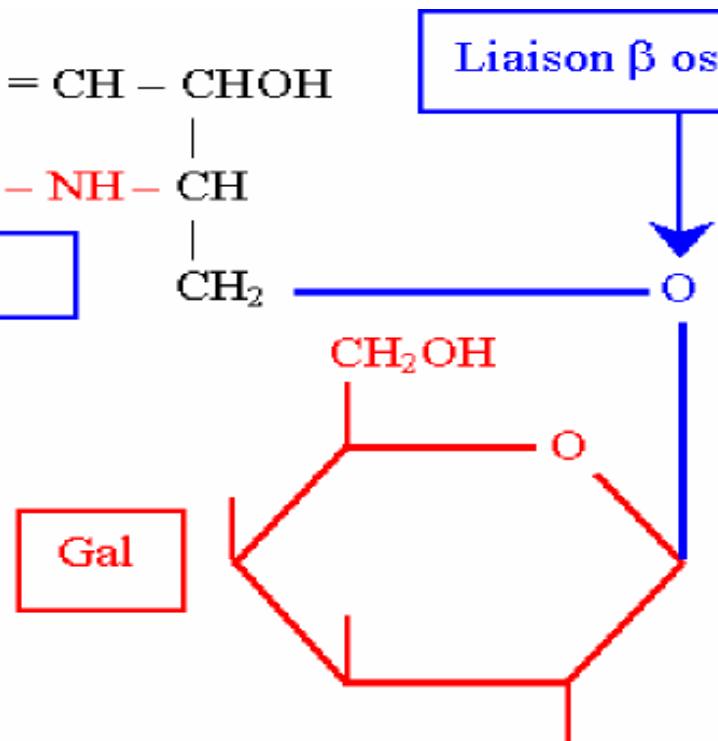
A. Cérebrogalactosides ou Galactosylcéramides

Ils sont constitués de:

Sphingosine + AG + α D Galactose



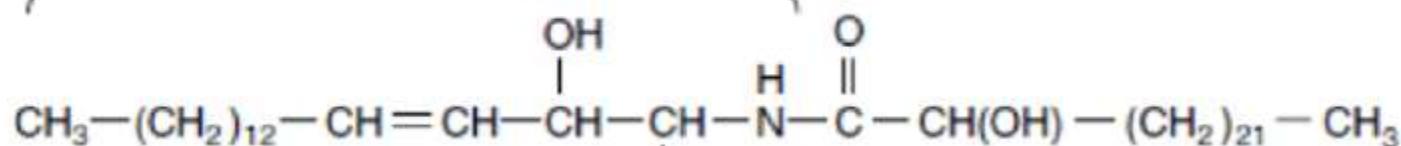
Liaison β osidique



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

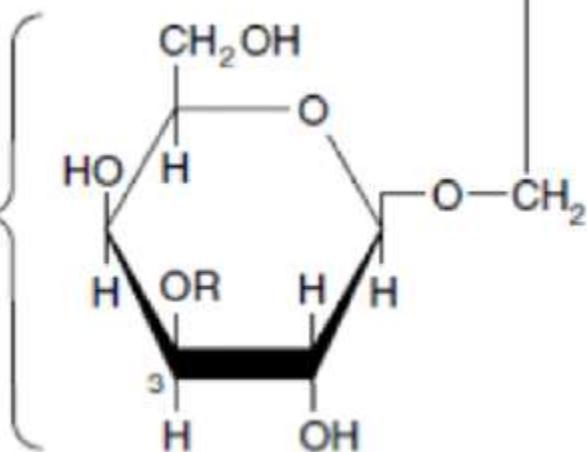
Ceramide

Sphingosine



Fatty acid
(Cerebronic acid)

Galactose



galactosylceramide

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	
	22	n-docosanoïque	béhénique	<i>graines</i>
	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	○	
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. bêhenique	22: 0	○	
Ac. érucique	22: 1; 13	○	
Ac. lignocérique	24: 0	○	
Ac. nervonique	24: 1; 15	○	
ne font pas partie des lipides			
HOOC – CH ₂ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₃			

<i>n</i> -6	<i>n</i> -3
18:2 Δ-9, 12 (acide linoléique)	18:3 Δ-9, 12, 15 (acide α-linolénique)
↓ Δ-6 desaturase	↓
18:3 Δ-6, 9, 12 (acide γ-linoléique)	18:4 Δ-6, 9, 12, 15 (acide octadécatétraénoïque)
↓ élongation	↓
20:3 Δ-8, 11, 14 (acide dihomo-γ-linolénique)	20:4 Δ-8, 11, 14, 17 (acide eicosatétraénoïque)
↓ Δ-5 desaturase	↓
20:4 Δ-5, 8, 11, 14 (acide arachidonique)	20:5 Δ-5, 8, 11, 14, 17 (acide eicosapentaénoïque)
↓ élongation	↓
22:4 Δ-7, 10, 13, 16 (acide adrénique)	22:5 Δ-7, 10, 13, 16, 19 (acide docosapentaénoïque)
↓ Δ-4 desaturase	↓
22:5 Δ-4, 7, 10, 13, 16 (acide docosapentaénoïque)	22:6 Δ-4, 7, 10, 13, 16, 19 (acide docosahexaénoïque)

Biochimie

Niveau : 2 Année 1C / FES
Faculté des Sciences

Acides Aminés, Peptides et protéines

Acides Aminés, Peptides et

Les particularités des Protides

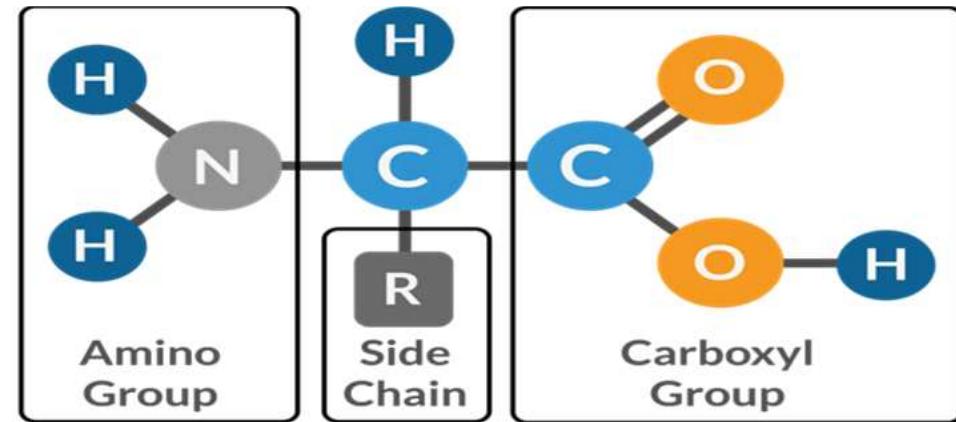
- Ce sont des molécules organiques
- Ils se composent de : C, H, O et N (parfois P et S)
- Synthétisés par les êtres vivants, ils donnent les caractères physiques et physiologiques à l'organisme
- **Monomères des protides** s'appellent les **Acides Aminés** et
les polymères s'appellent les **Peptides**

- 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

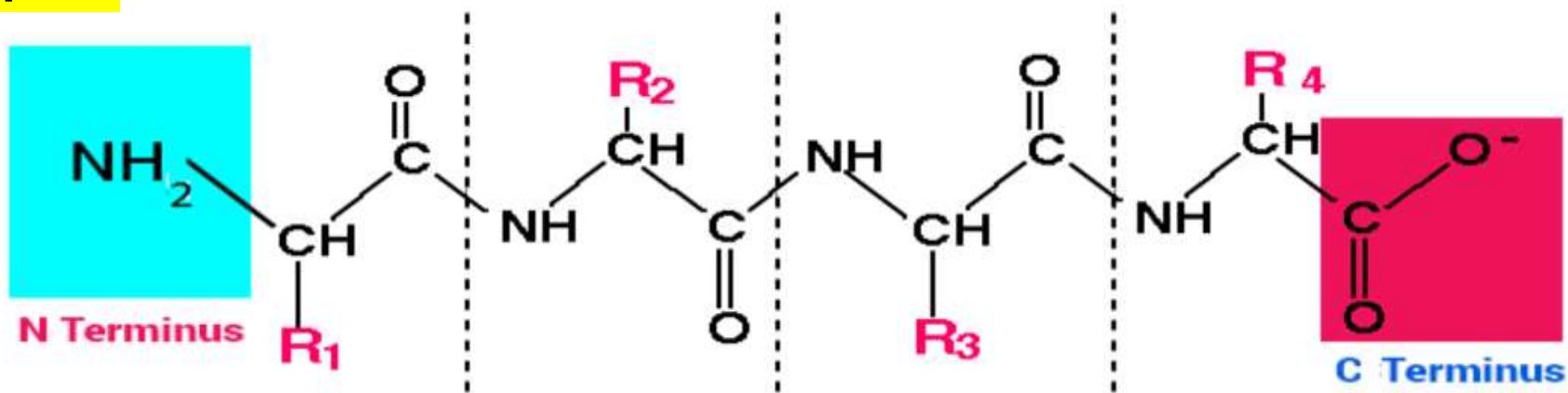
Acide Aminé

est une substance organique avec une fonction amine et une fonction carboxylique

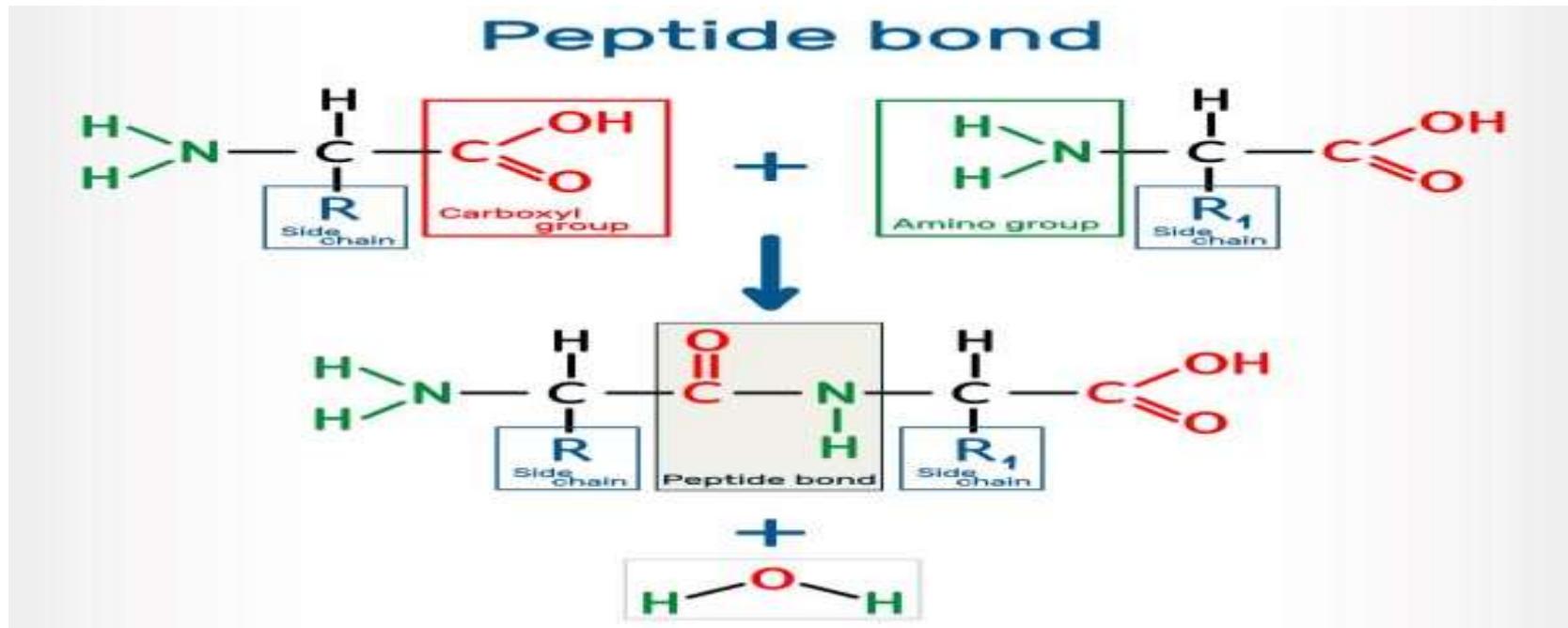


Acides aminés sont des unités de base des protéines, apportés par l'alimentation ou fournis par l'organisme

Peptide



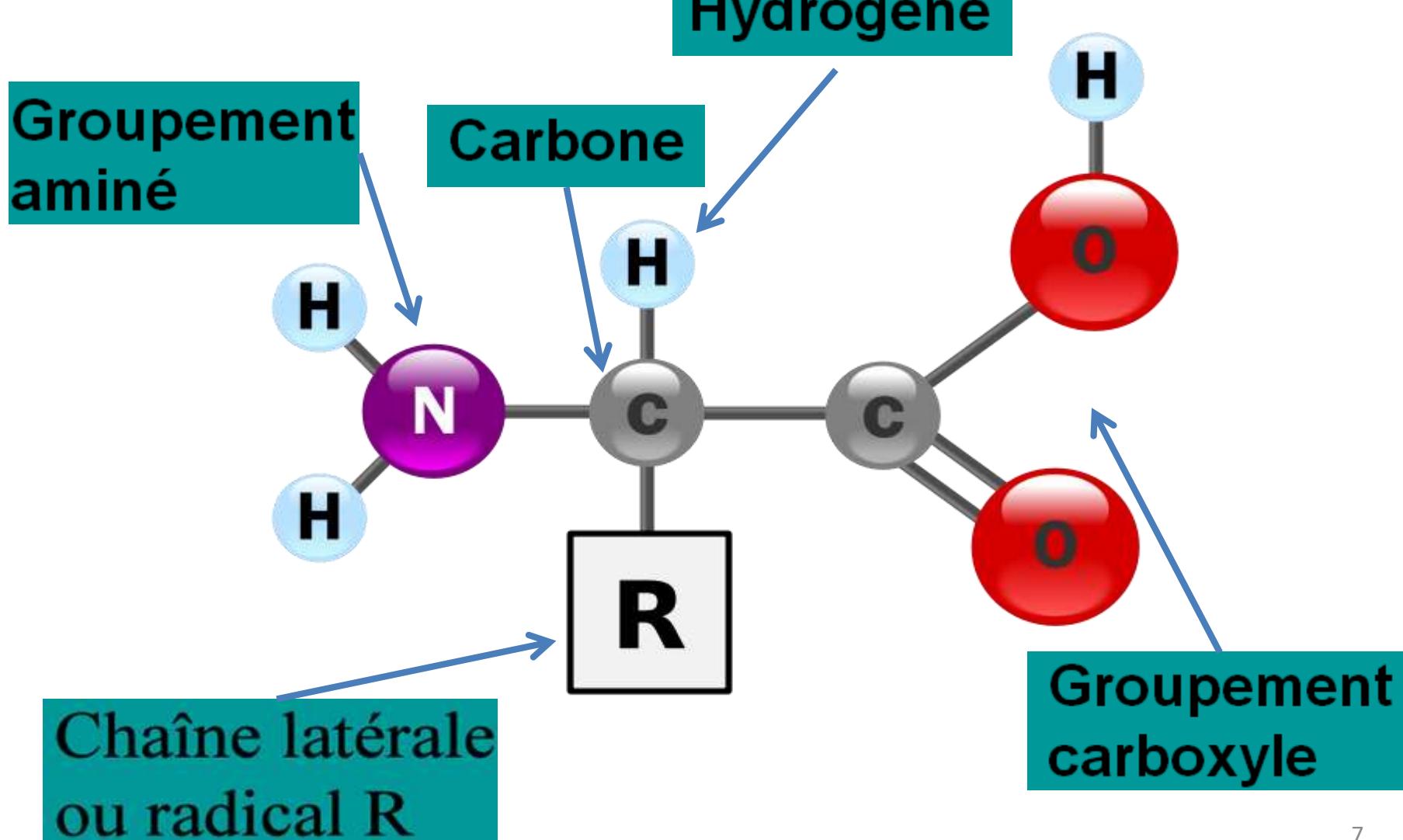
- **Un peptide** est formé d'un nombre restreint d'acides aminés



- **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

Code à 3 lettres

Code à 1 lettre

Sérine

Ser

S

Valine

Val

V

Arginine

Arg

R

Phénylalanine

Phe

F

Tyrosine

Tyr

Y

Tryptophane

Trp

W

Asparagine

Asn

N

A. glutamique

Glu

E

Glutamine

Gln

Q

Lysine

Lys

K

A. Aspartique

Asp

D

Nomenclature et classification des Acides Aminés

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

Sélénocystéine

Sec

U

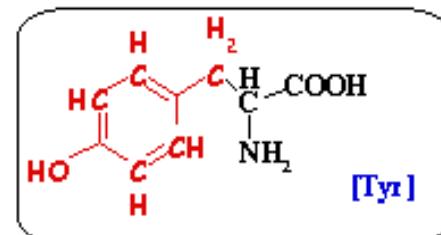
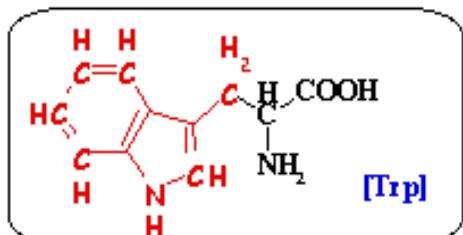
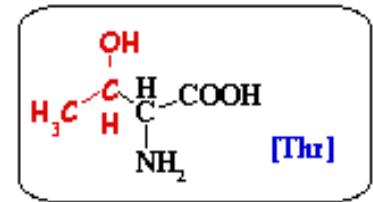
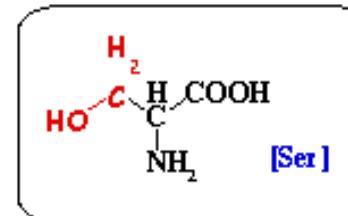
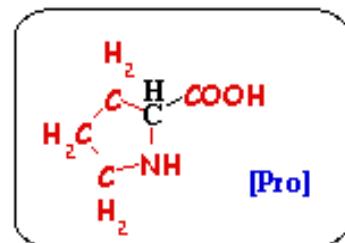
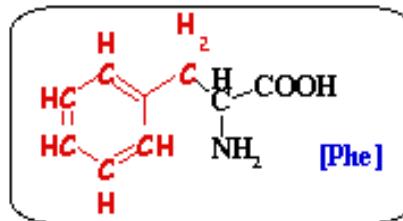
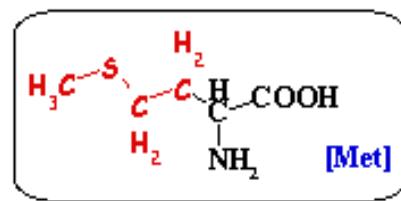
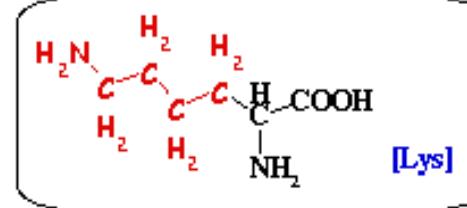
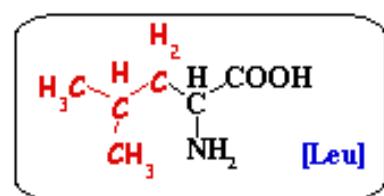
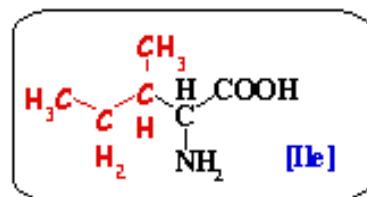
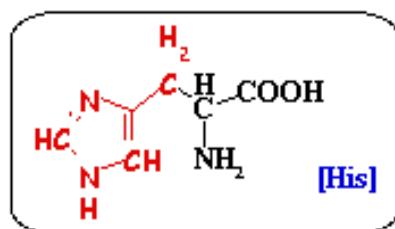
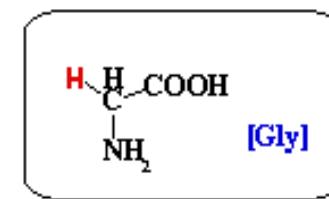
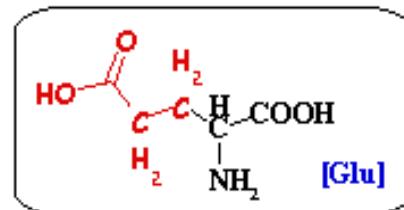
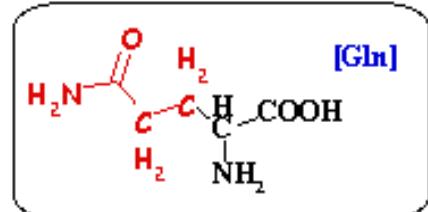
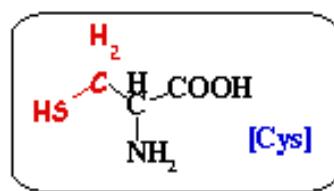
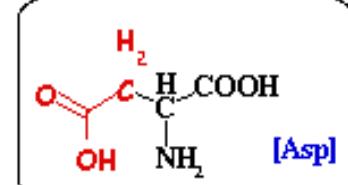
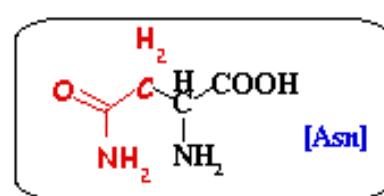
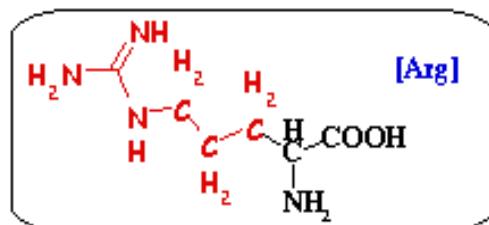
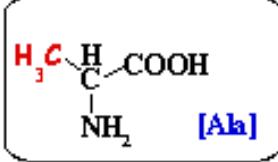
22 Acides aminés

Pyrrolidine

Pyl

O

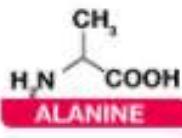
Tetrahydropyrrole
Azolidine



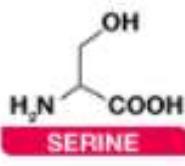
STRUCTURE OF AMINO ACIDS



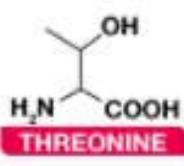
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$



$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$



$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$



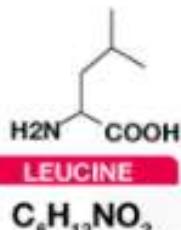
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$



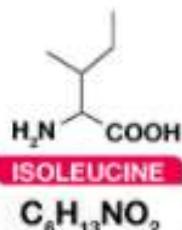
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$



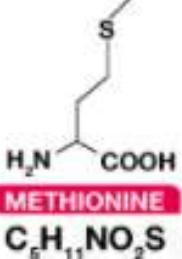
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$



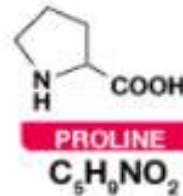
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$



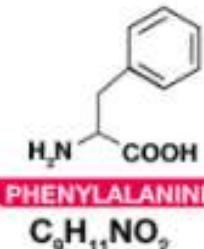
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$



$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$



$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$



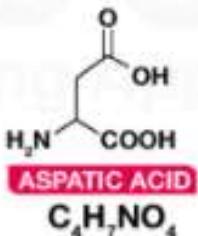
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$



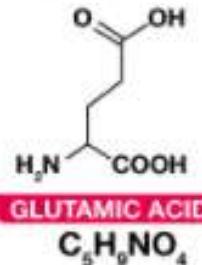
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$



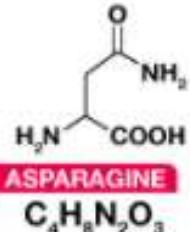
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$



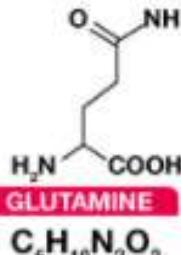
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$



$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$



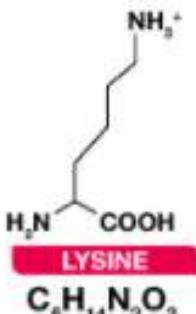
$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$



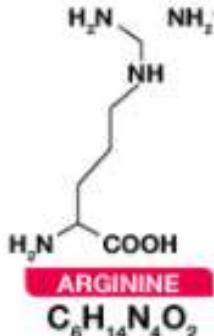
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$



$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$

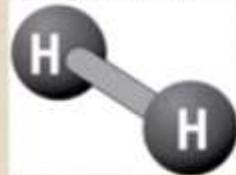


$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$



$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

Hydrogen Molecule



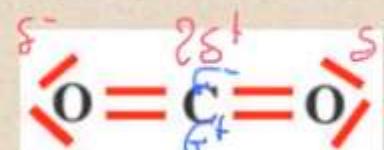
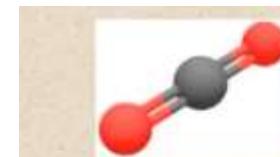
Liaison covalente non polarisée



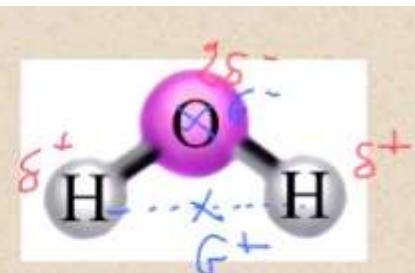
Molécule apolaire



Liaison covalente polarisée



Molécule apolaire



Bilan

Une molécule qui a des liaisons non polarisées est non-polaire (= apolaire)

Une molécule qui a des liaisons polarisées peut-être polaire ou apolaire. Il faut étudier la géométrie de la molécule pour déterminer la position du barycentre des charges plus et du barycentre des charges moins :

si c'est au même endroit alors la molécule est apolaire

si ce n'est pas au même endroit : la molécule est polaire.



Classification des Acides Aminés :

En fonction des polarités des chaines 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

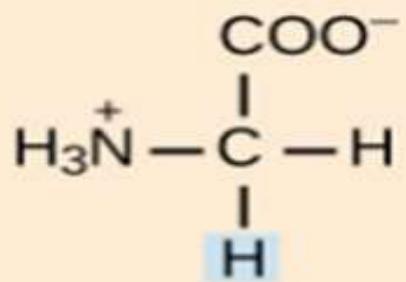
Tryptophane

Leucine

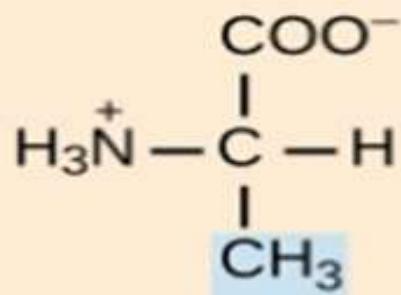
Proline

Isoleucine

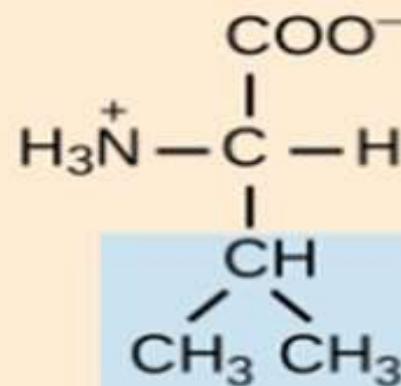
9 AA Hydrophobes



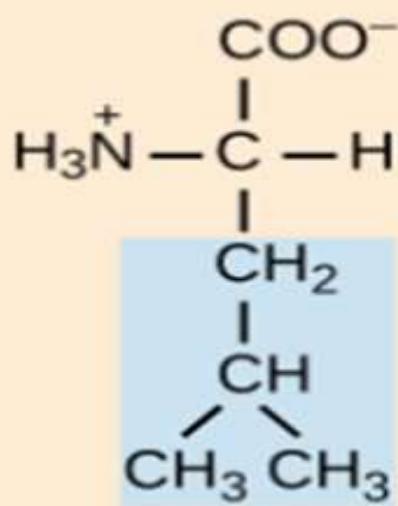
Glycine



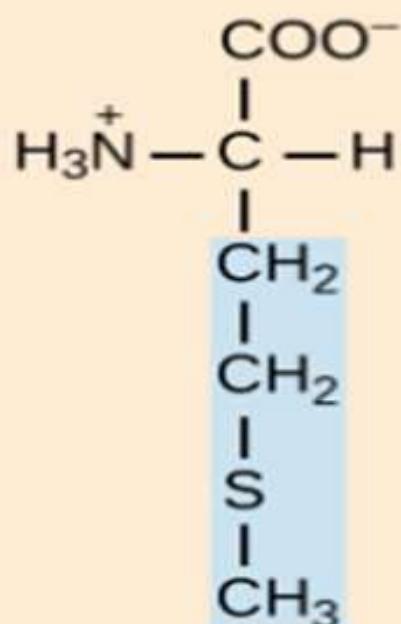
Alanine



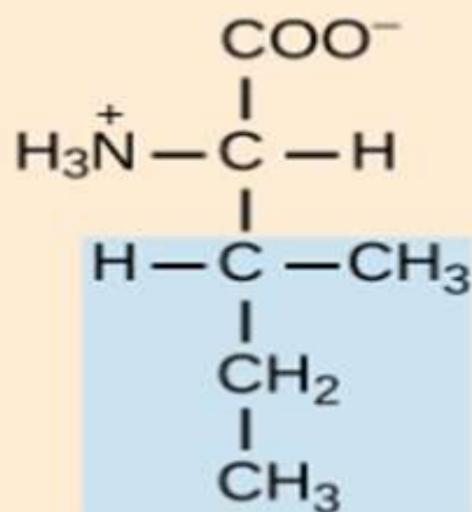
Valine



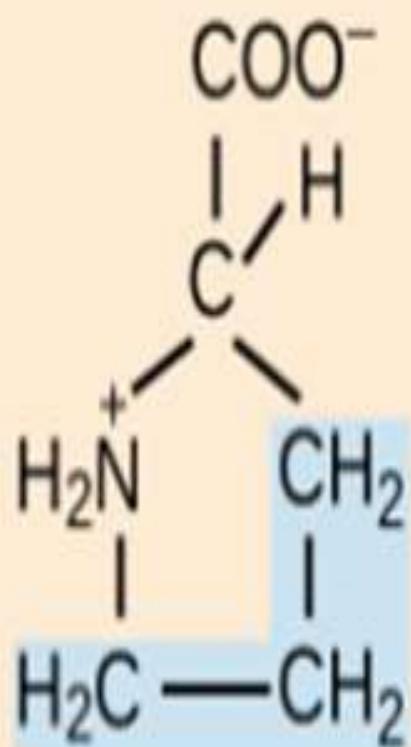
Leucine



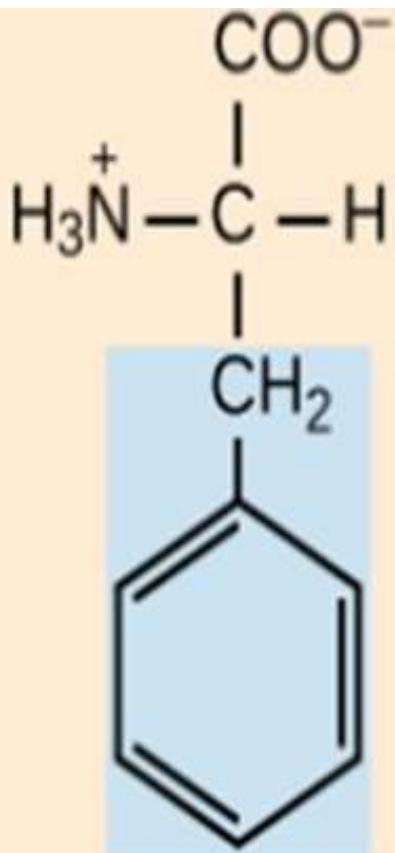
Methionine



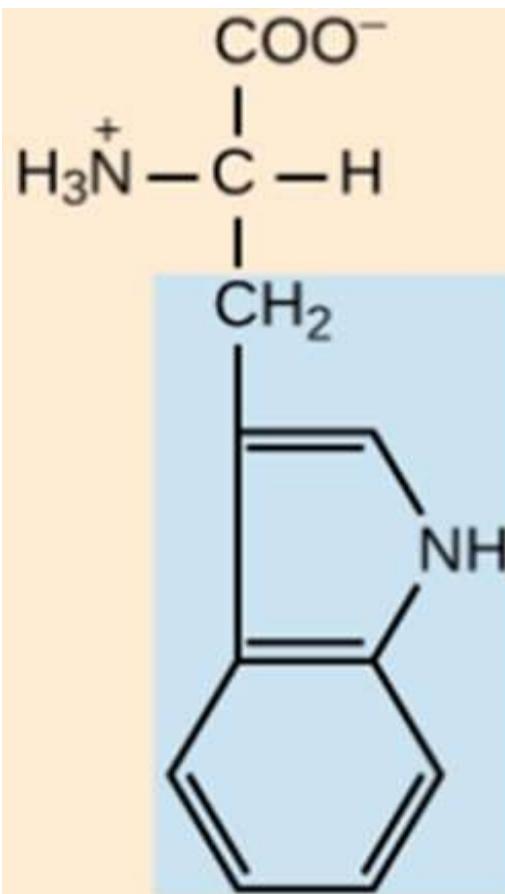
Isoleucine



Proline



Phenylalanine



Tryptophan

2. Les acides aminés hydrophiles

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

Sérine

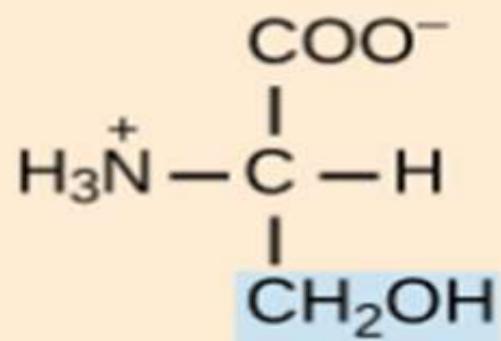
Thréonine

Asparagine

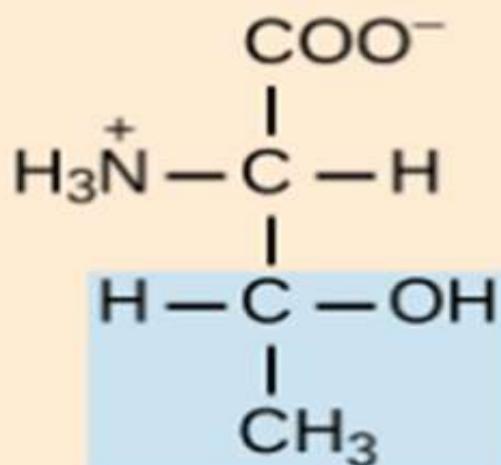
Glutamine

Tyrosine

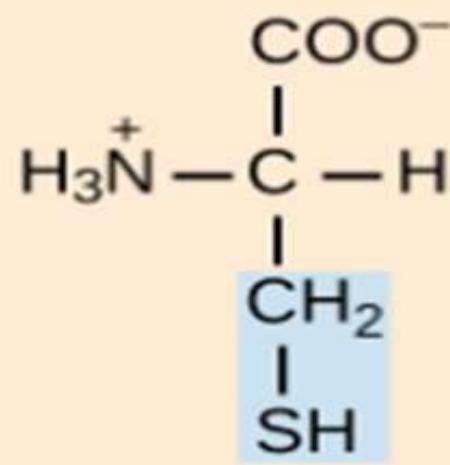
Cystéine



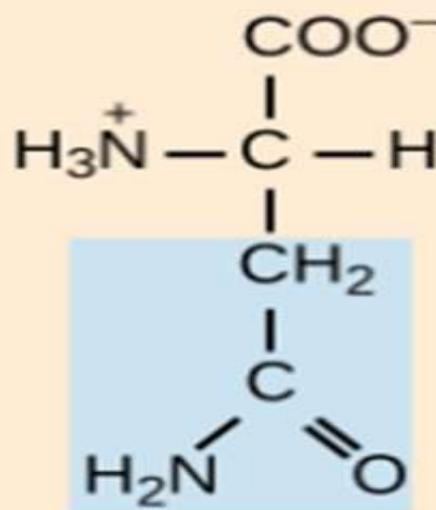
Serine



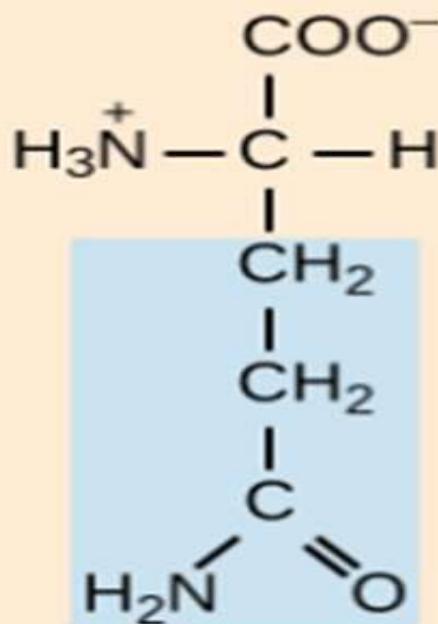
Threonine



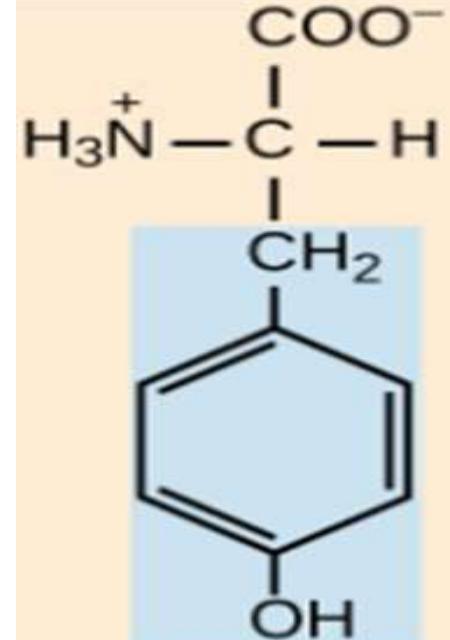
Cysteine



Asparagine



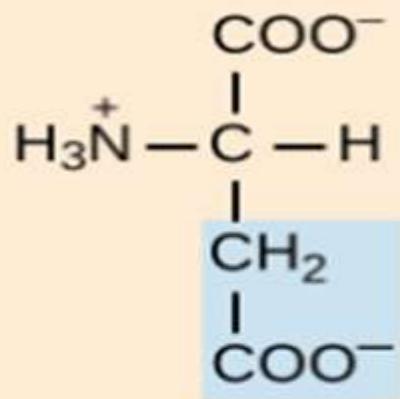
Glutamine



Tyrosine

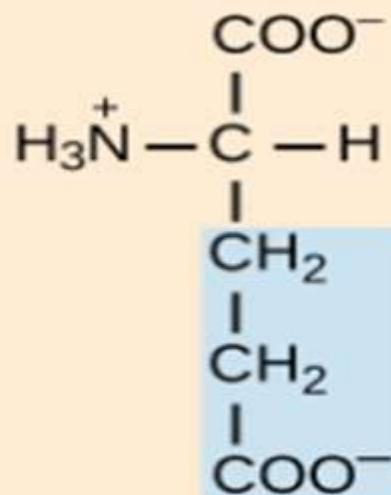
b. Chaine latérale chargée négativement (2)

Acide
Aspartique



Aspartate

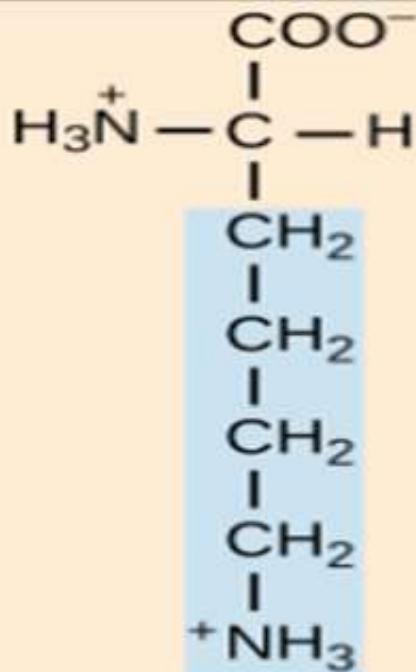
Acide
glutamique



Glutamate

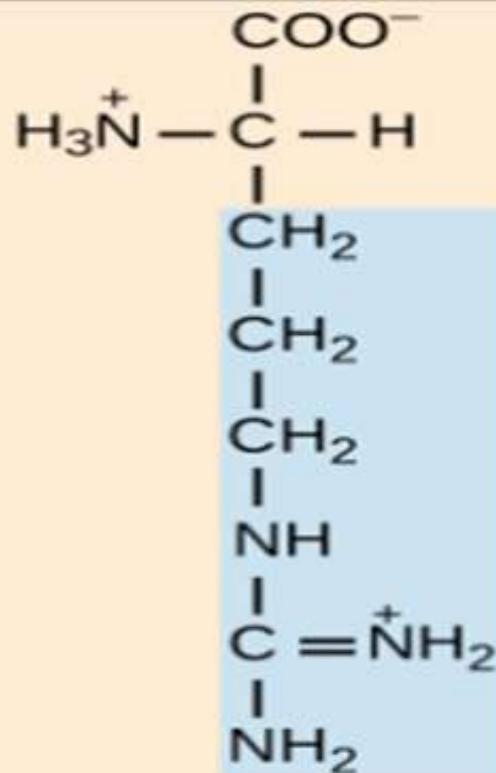
c. Chaine latérale chargée positivement (3)

Lysine



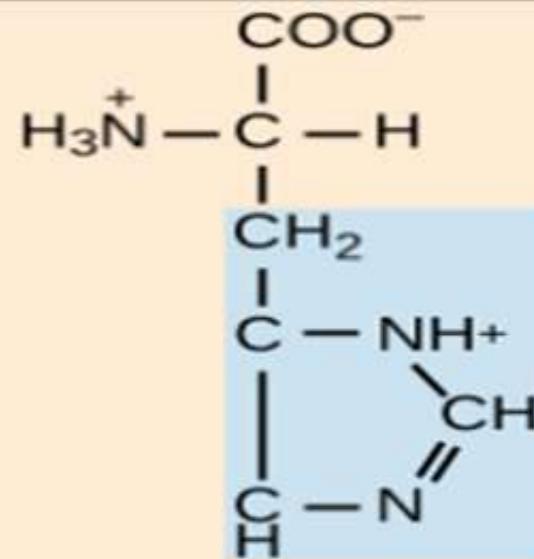
Lysine

Arginine



Arginine

Histidine



Histidine

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

His
Arg



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	1,10
– en présence de cystéine	0,20
Phénylalanine :	
– en absence de tyrosine	1,10
– en présence de tyrosine	0,30

Les acides aminés semi essentiels

Tryosine

Phénylalanine

Cystéine

Méthionine

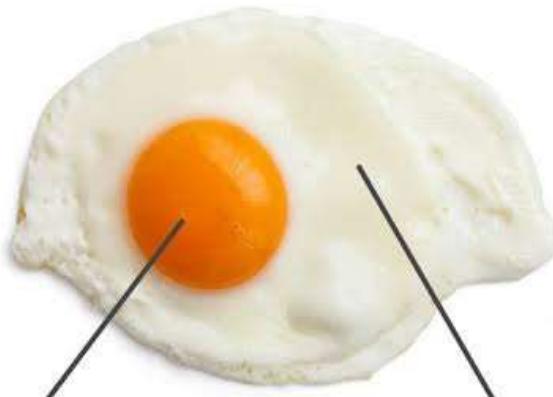


Amino Acid	Main Food Sources
Histidine	soy protein, eggs, parmesan, sesame, peanuts
Isoleucine	eggs, soy protein & tofu , whitefish, pork, parmesan
Leucine	eggs, soy protein, whitefish, parmesan, sesame
Lysine	eggs, soy protein, whitefish, parmesan, smelts
Methionine	eggs, whitefish, sesame, smelts, soy protein
Cysteine	eggs, soy protein, sesame, mustard seeds, peanuts
Phenylalanine	eggs, soy protein, peanuts, sesame, whitefish
Tyrosine	soy protein, eggs, parmesan, peanuts, sesame
Threonine	eggs, soy protein, whitefish, smelts, sesame
Tryptophan	soy protein, sesame, eggs, winged beans, chia seeds
Valine	eggs, soy protein, parmesan, sesame, beef

Egg Nutrition



Parmesan



Yolk

Fat	4.5 g
Sat. Fat	1.6 g
Cholesterol	184 mg
Carbohydrates	0.5 g
Protein	2.5 g

White

Fat	0 g
Sat. Fat	0 g
Cholesterol	0 mg
Carbohydrates	0 g
Protein	4 g



Peanuts



Mustard seeds



Chia seeds



Smelts



Winged beans

The foods in the following list are the most common sources of essential amino acids:

Lysine is in meat, eggs, soy, black beans, quinoa, and pumpkin seeds.

Meat, fish, poultry, nuts, seeds, and whole grains contain large amounts of **histidine**.

Cottage cheese and wheat germ contain high quantities of **threonine**.

Methionine is in eggs, grains, nuts, and seeds.

Valine is in soy, cheese, peanuts, mushrooms, whole grains, and vegetables.

Isoleucine is plentiful in meat, fish, poultry, eggs, cheese, lentils, nuts, and seeds.

Dairy, soy, beans, and legumes are sources of **leucine**.

Phenylalanine is in dairy, meat, poultry, soy, fish, beans, and nuts

Tryptophan is in most high-protein foods, including wheat germ, cottage cheese, chicken, and turkey.

•

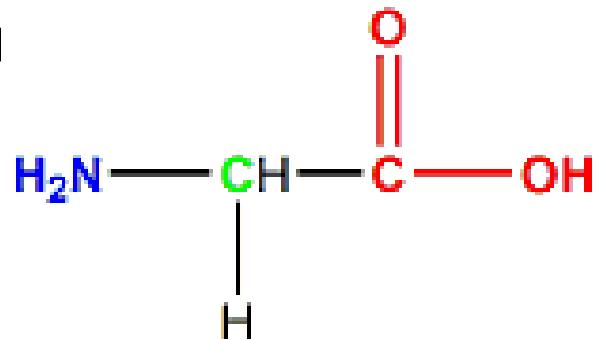
1. Propriétés physiques

- 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 petits (glycocolle) ou ceux qui portent des radicaux mouillables comme NH₂, COOH ou OH (Sé)



- Les acides aminés à long chaîne carbonée sont peu solubles dans l'eau

- Faiblement solubles dans l'alcool
- La solubilité dans les solvants apolaires dépend de la chaîne 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)

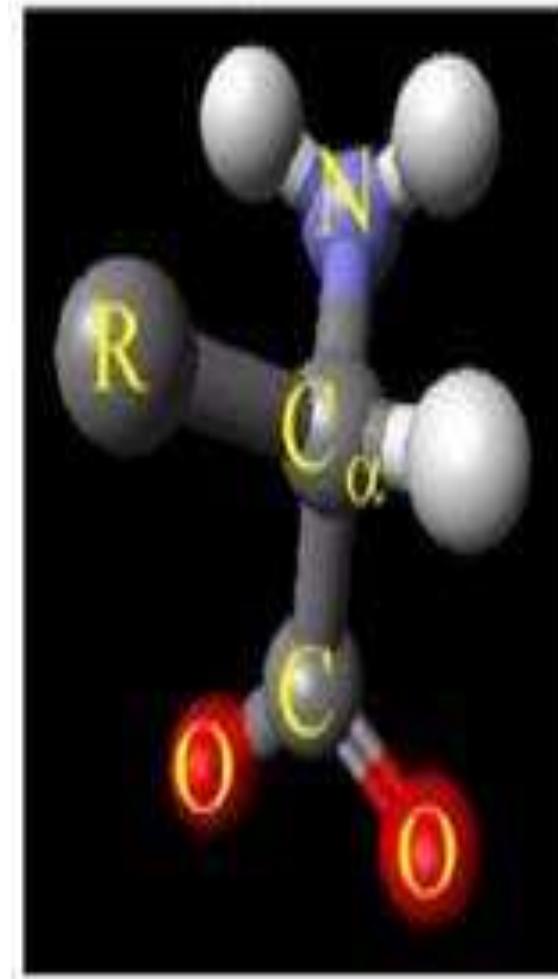
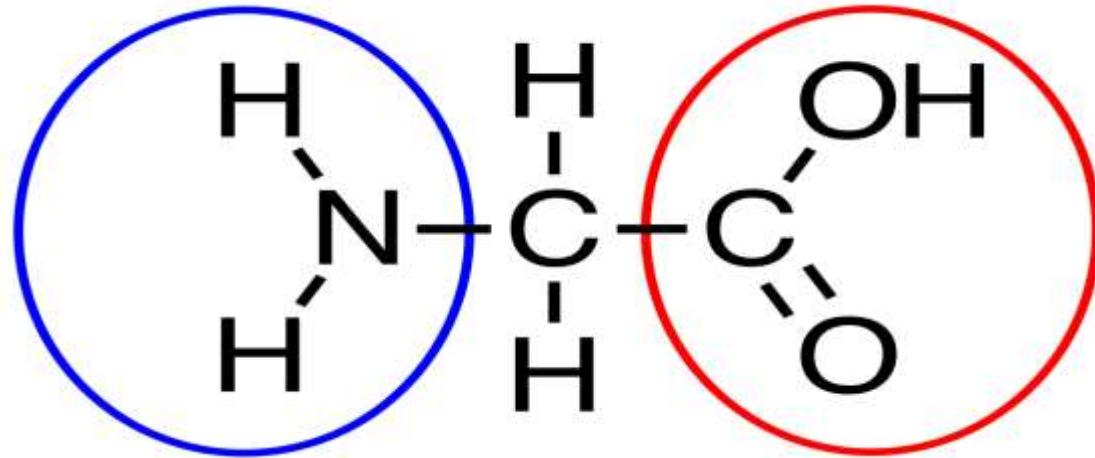
b. Stéréochimie des Acides α aminés (notation D, L)

- Les acides aminés comprennent tous , 1 ou 2

carbones asymétriques : ce sont des

molécules

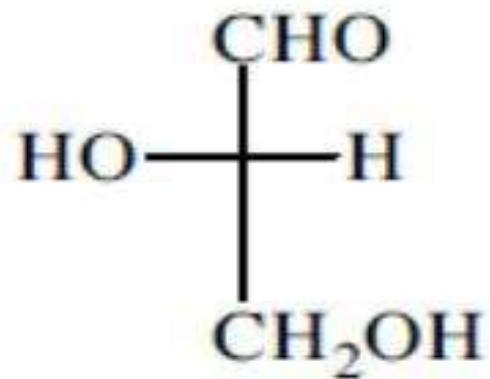
chi



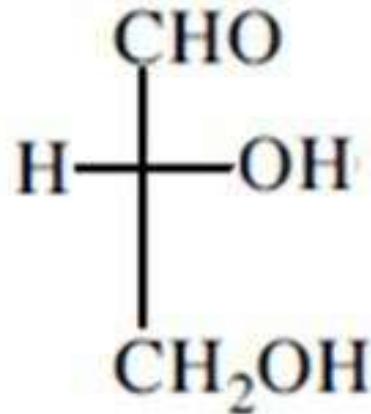
- L'atome de carbone asymétrique appelé **Centre de la Chiralité** est lié à quatre substituant différents donc substitué asymétriquement.
- Il existe 2 stéréo-isomères de configuration différentes :
 - **D-acide aminé et L-acide aminé**
- Ils sont appelées « **énantiomères** » (non superposables ; images 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 (-)].

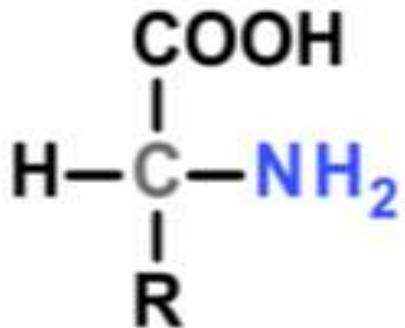


L-glycéraldéhyde

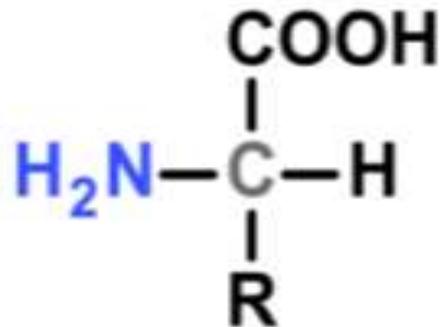


D-glycéraldéhyde

Notation D , L



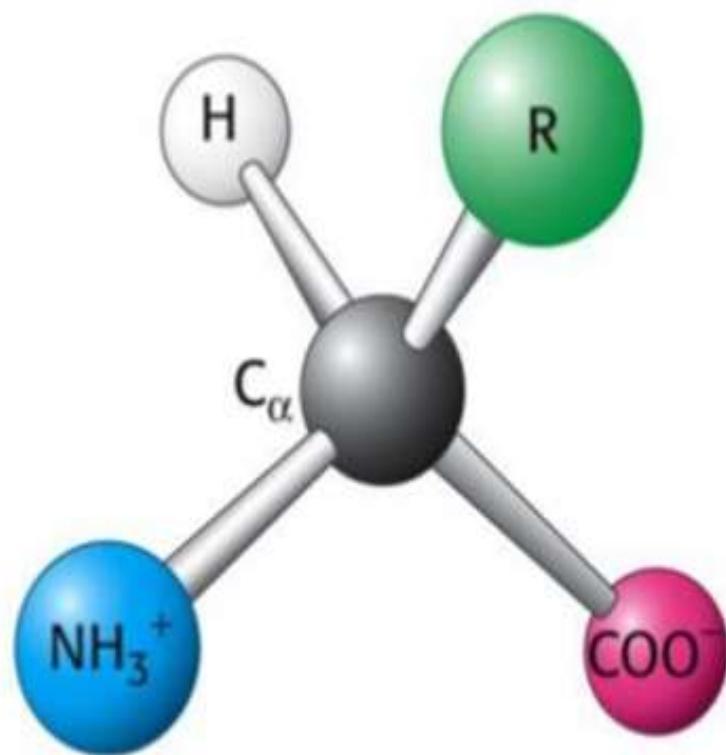
D-Acidé aminé



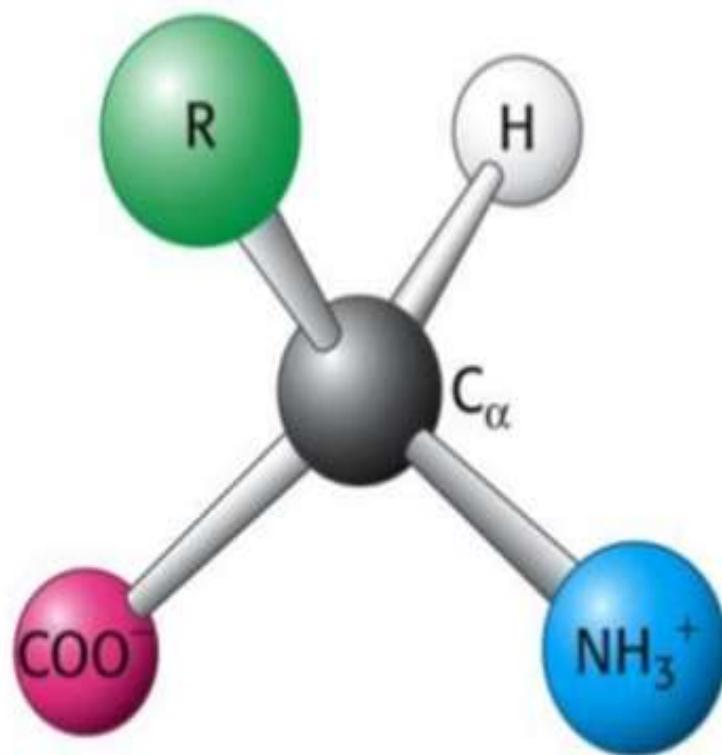
L-Acidé aminé

- 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



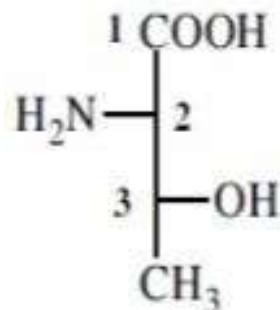
Isomère D

Notation D , L

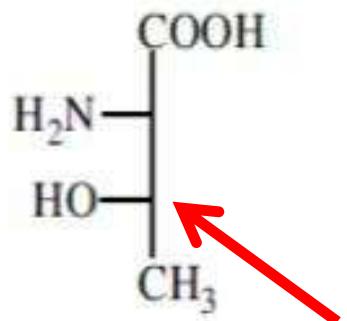
- Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral.
- 2^n structures isomériques ($n = \text{nombre de centres chiraux}$)
- Cela correspondent à 2 paires d'énanthiomères.
- Des isomères qui diffèrent par un seul des centres asymétriques sont des diastéréoisomères

Notation D , L

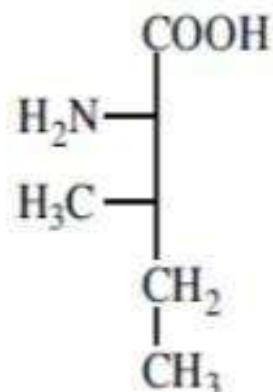
- Le carbone 3 (β) de la Thréonine et de l'Isoleucine est aussi un centre chiral
- Leur énantiomère (L) existe sous deux formes épimères.
- On affecte le préfixe « allo » à l'épimère que l'on ne trouve pas dans les protéines



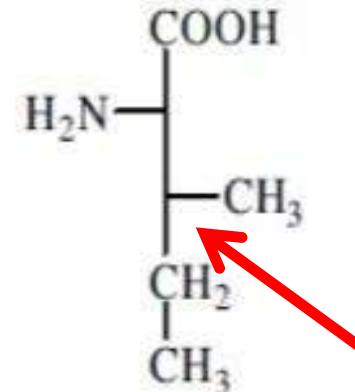
L-thréonine



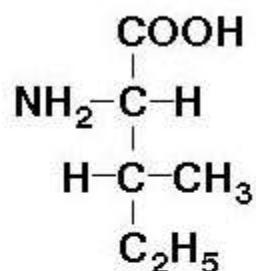
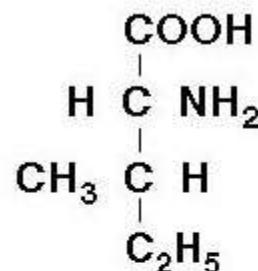
L-allo-thréonine



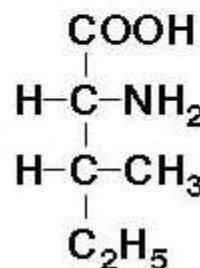
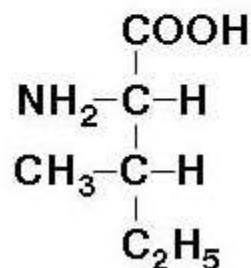
L-isoleucine



L-allo-isoleucine

L-isoleucine**D-isoleucine**

- has two asymmetric carbon atoms which produce four structural possibilities for the same chemical composition.

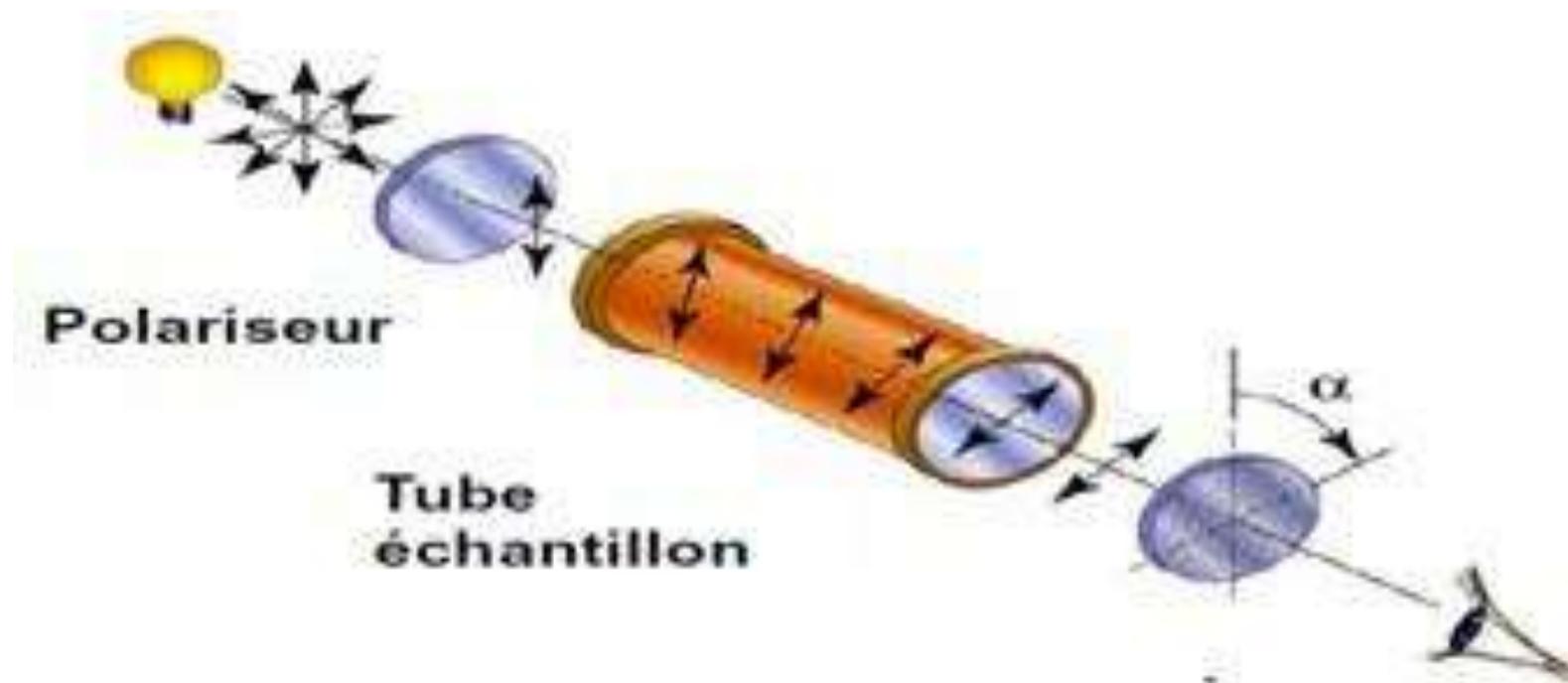
**L-alloisoleucine****D-alloisoleucine**

- **alloisoleucine** is a stereoisomer of isoleucine;
- D-alloisoleucine is the diastereoisomer of D-isoleucine. isoleucine, (along with threonine, hydroxyproline, and hydroxylysine)

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;

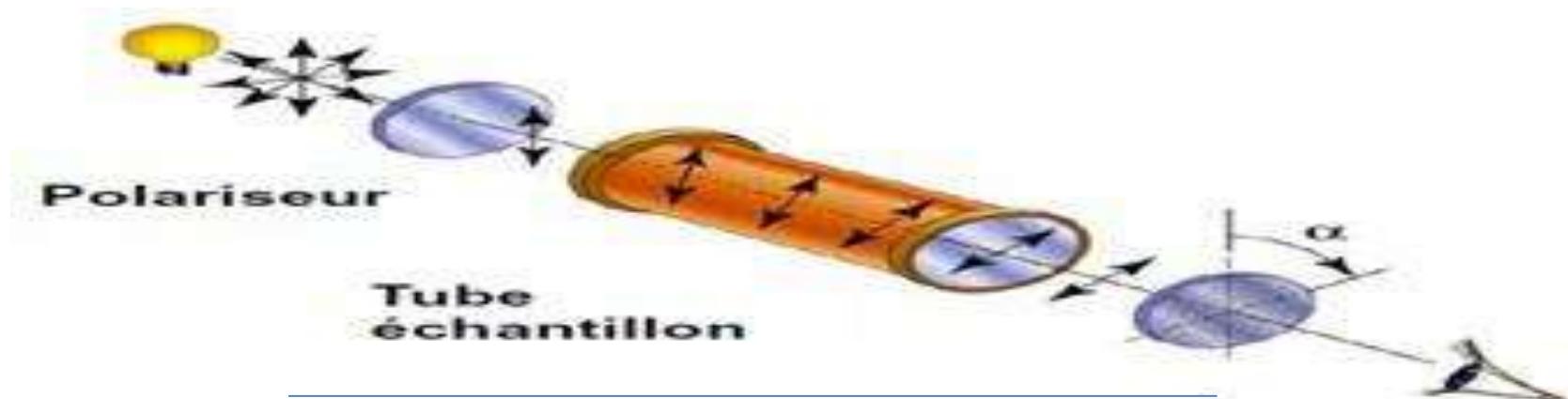


1. Propriétés physiques (Suite)

c. Pouvoir rotatoire des acides aminés

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

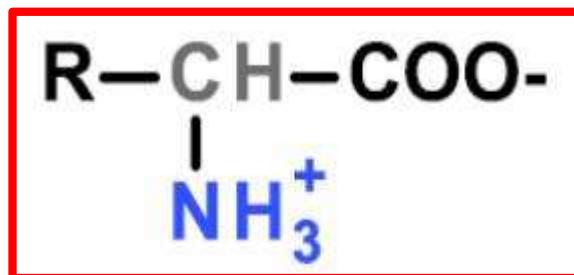
- Si la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre , on dit que la molécule est **dextrogyre (+)**
- Si la rotation s'effectue dans le sens inverse des aiguilles d'une montre , on dit que la molécule est **évogyre (-)**



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



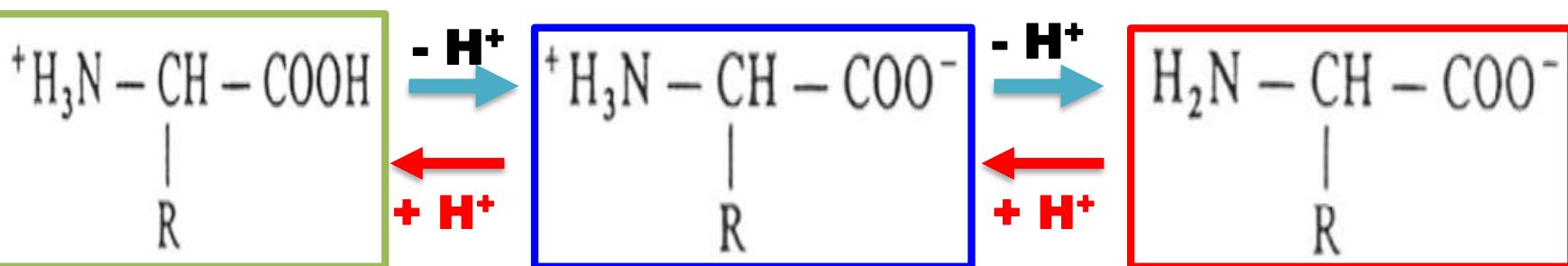
1. Propriétés physiques (suite)

❖ 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:



(Cation)

Vers la zone de pH très acide

Ion dipolaire (Zwitterion)

(anion)
Vers la zone de pH très alcalin

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 **Zwittérion**)



1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (pHi)(Suite)

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

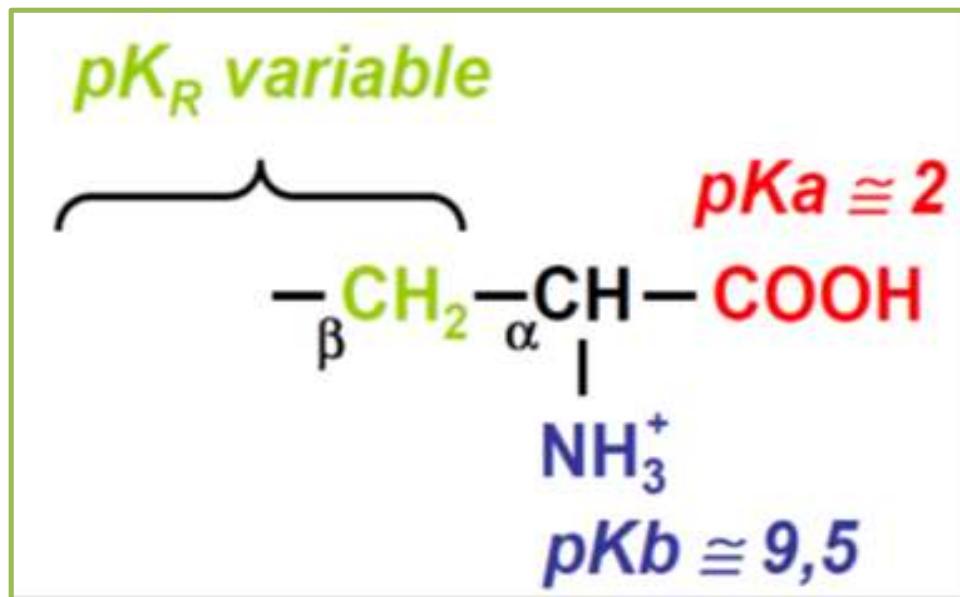
- Le groupement carboxylique chargé négativement
- Le groupement aminé chargé positivement
- Les groupements ionisables de leurs chaînes latérales



$$PI = \frac{pK_a (\text{groupement carboxyle}) + pK_b (\text{groupement amine})}{2}$$

1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (Pi) (Suite)



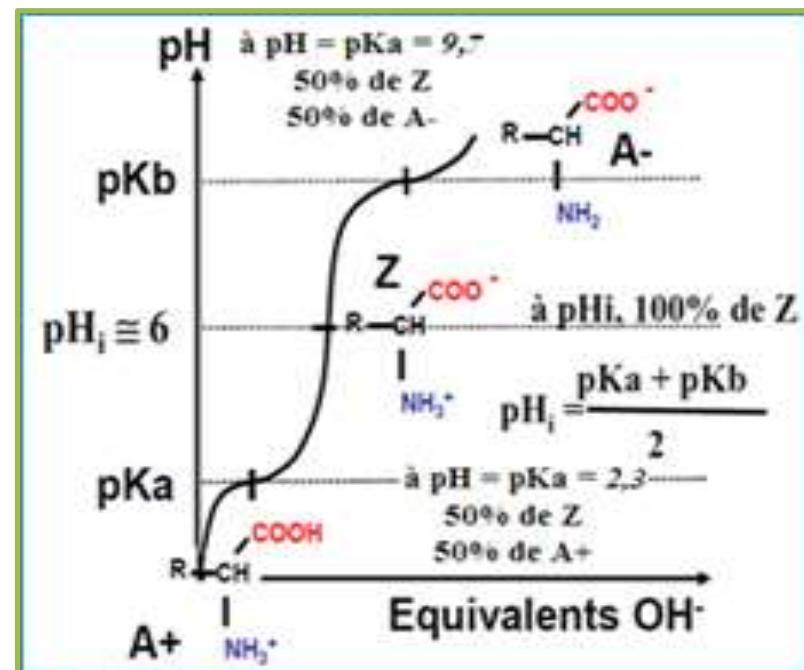
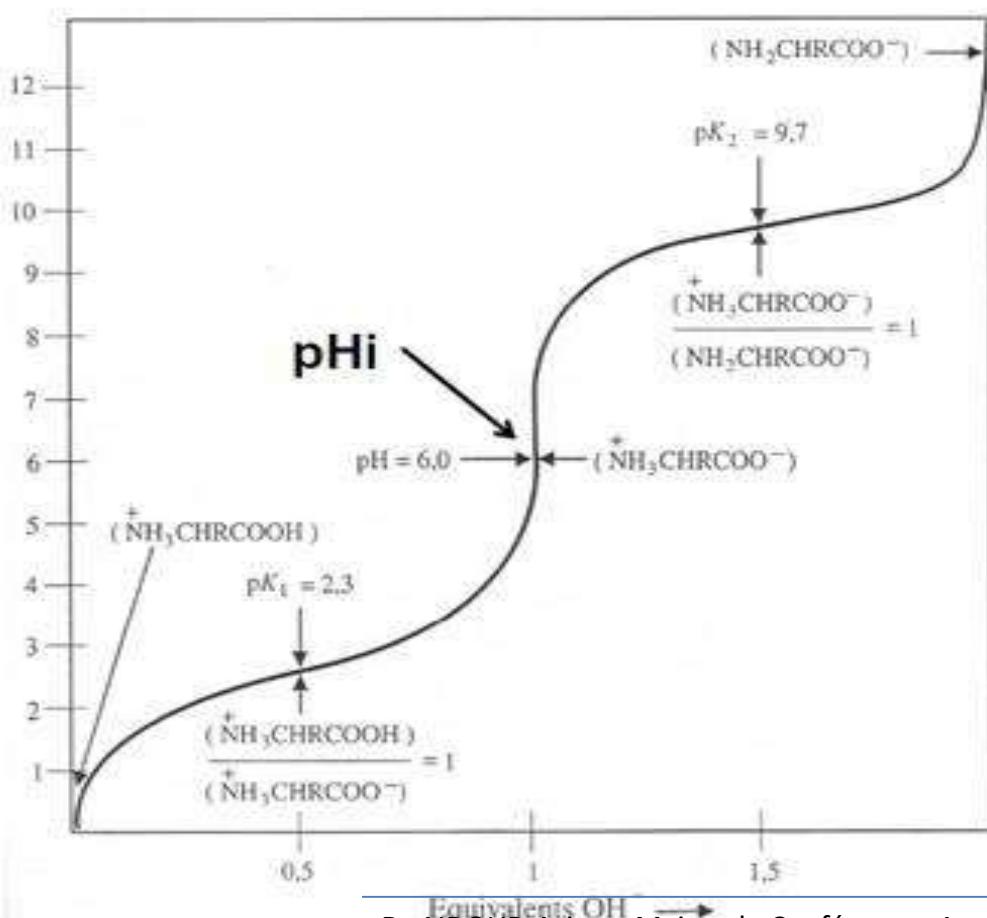
➤ pk = pH de demie-dissociation = 50 % du groupement est dissocié.

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

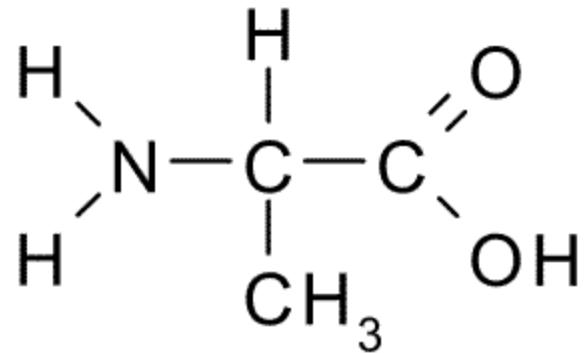
1. Propriétés physiques (Suite)

❖ Point isoélectrique (pHi)(Suite)

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

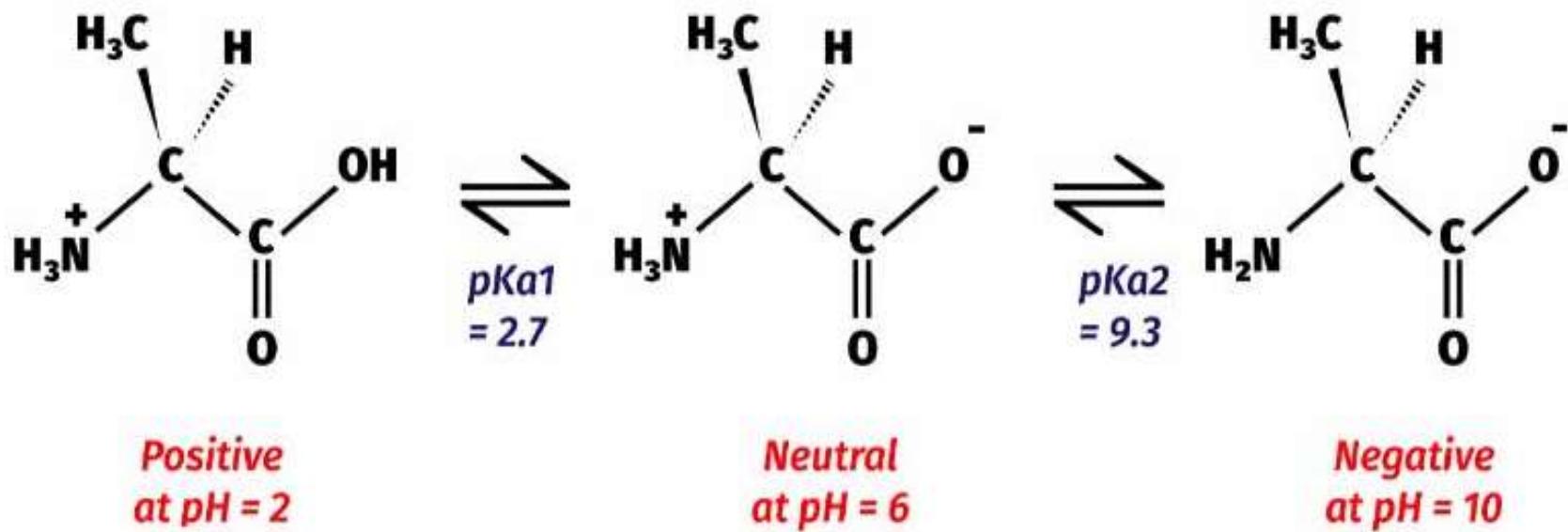


L'**alanine** existe sous trois formes ionisées possibles selon le pH de la solution.



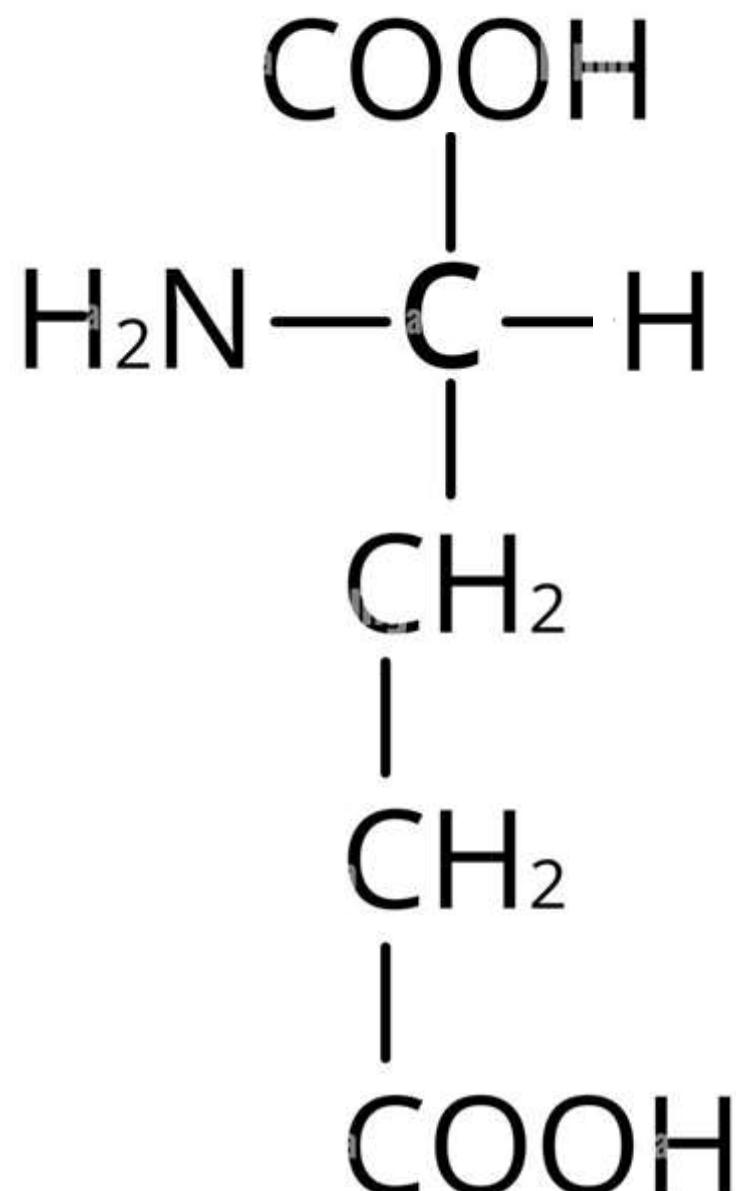
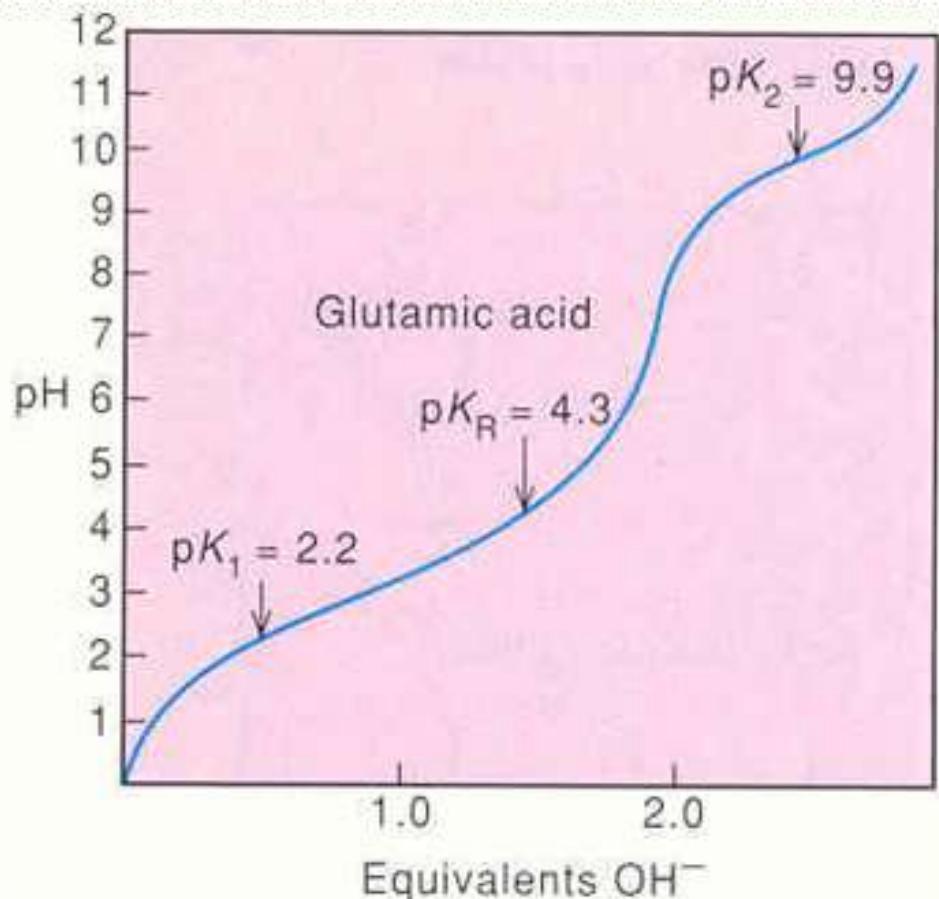
- A pH acide, l'alanine possède une charge nette positive (chlorure d'alanine).
- Si on augmente le pH, l'alanine se retrouve sous forme dipolaire, totalement ionisée, électriquement neutre (forme zwitterion).
- Lorsque la forme zwitterion est à sa concentration maximale, ce pH caractéristique est appelé 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).

The behavior of alanine in different pH levels

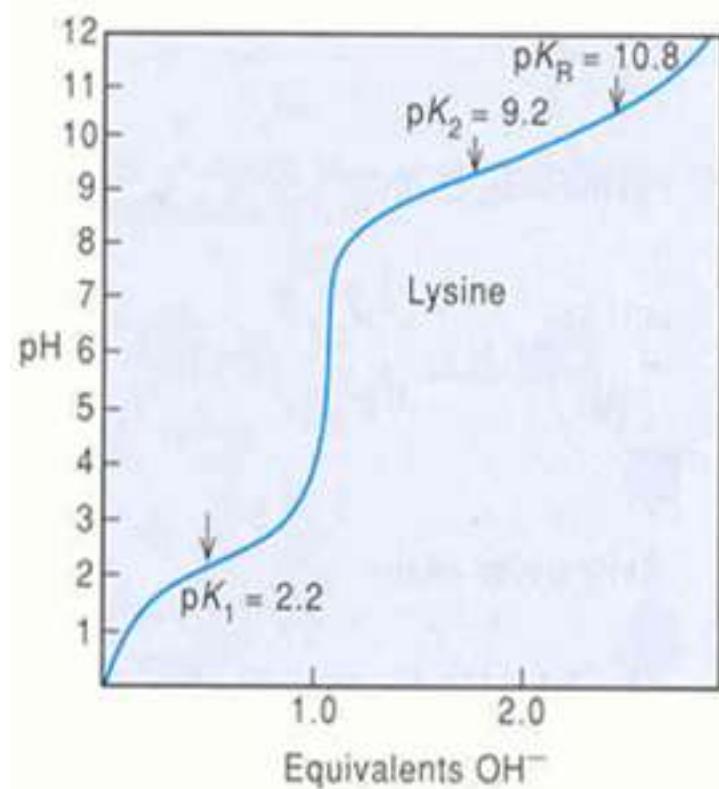
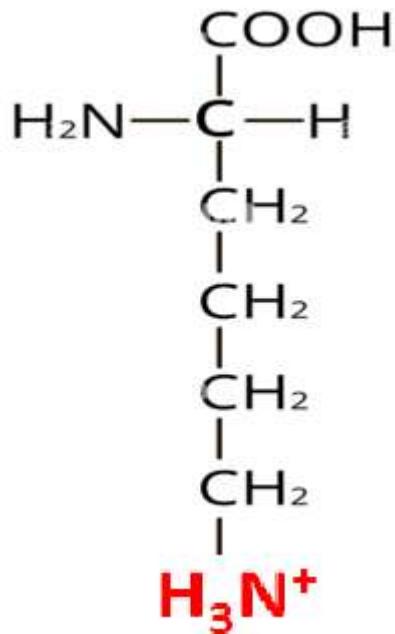
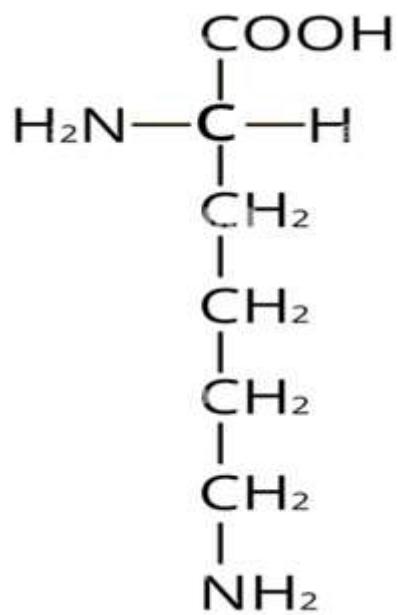


Courbe de titration

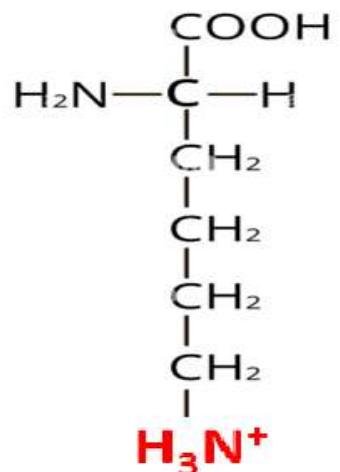
L' Acide glutamique



Lysine

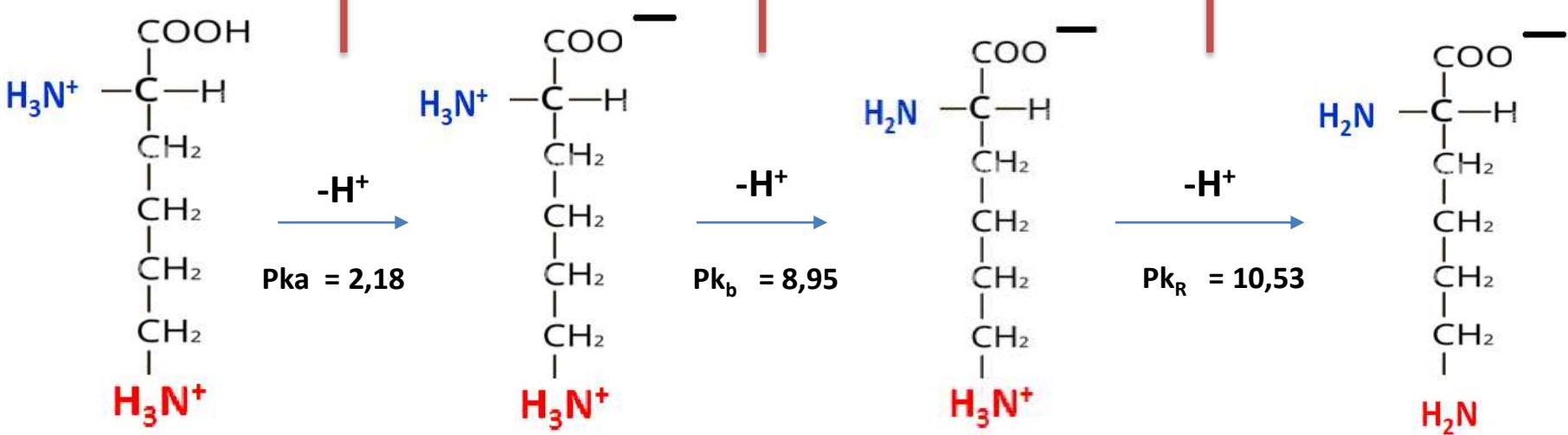


La lysine est un acide aminé : l'acide 2,6-diaminohexanoïque, dont la formule brute est $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$



$$\begin{aligned}
 \text{Pka } \alpha (\text{COOH}) &= 2,18 \\
 \text{Pkb } \alpha (\text{NH}_2) &= 8,95 \\
 \text{Pk}_R &= 10,53
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{PI} &= (\text{pk}_b + \\
 &\quad \text{pk}_R)/2 = (8,95 + \\
 &\quad 10,53)/2 \\
 &= 9,94
 \end{aligned}$$



(+2)

(+1)

(0)

(-1)

Zwitterion

Constantes caractéristiques des différents acides aminés

Code	Abrév.	Acide aminé	pK _a (α -COOH)	pK _b (α -NH ₃)	pK _c (chaîne latérale)	pI	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

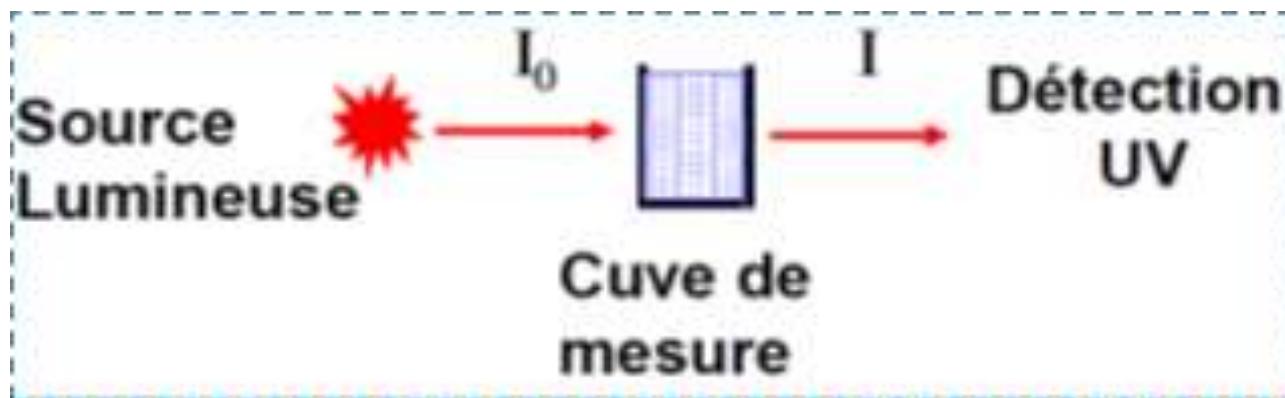
- Le point isoélectrique (pHi) est le pH où un acide aminé se trouve dans sa forme nette.
- A ce pH , l'acide aminé existe presque exclusivement sous la forme dipolaire.
- A un pH supérieure au point isoélectrique, les acides aminés forment des anions ; au dessous de ce pH critique , ils fixent des protons 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

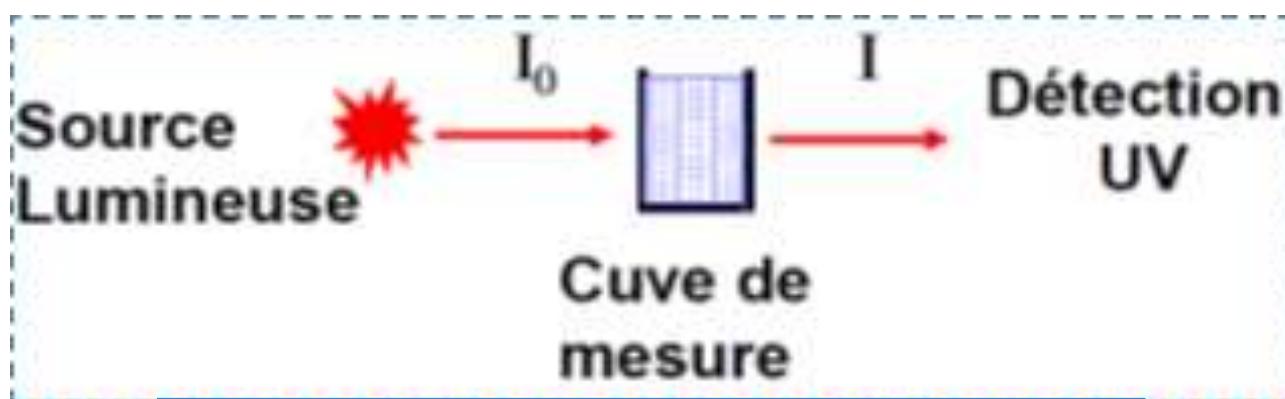
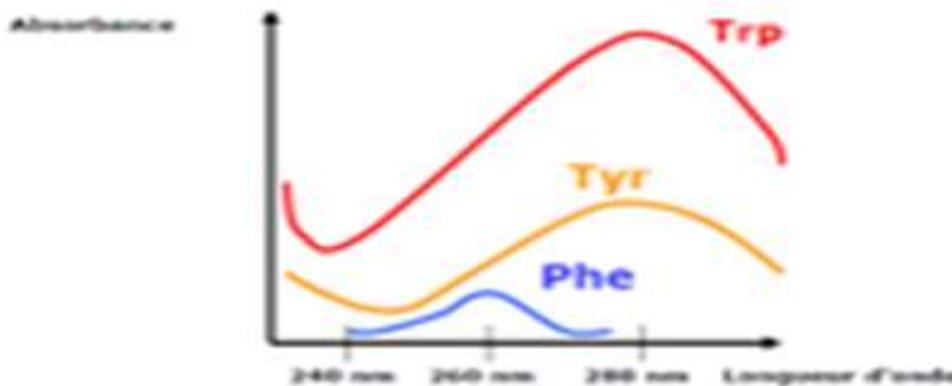
Coloration et absorption de la lumière

- ▶ Les solutions d'acides aminés sont incolores, mais sont visibles en UV : $\lambda < 230 \text{ nm}$
- ▶ 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 l- fluoro 2,4 - dinitrobenzène

b.4- Action du phénylisothiocyanate

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

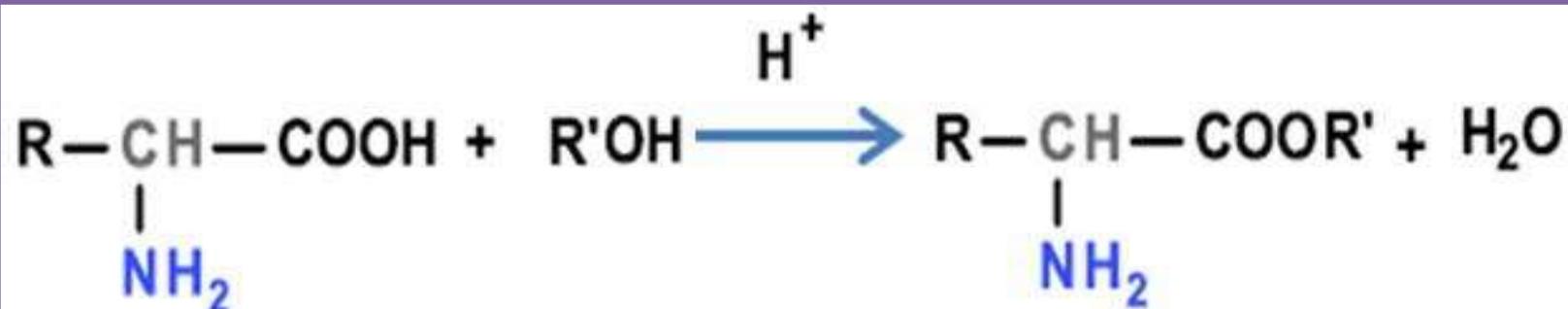
c. Propriétés des chaines latérales

2. Propriétés chimiques (Suite)

a. Propriétés de la fonction carboxylique

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

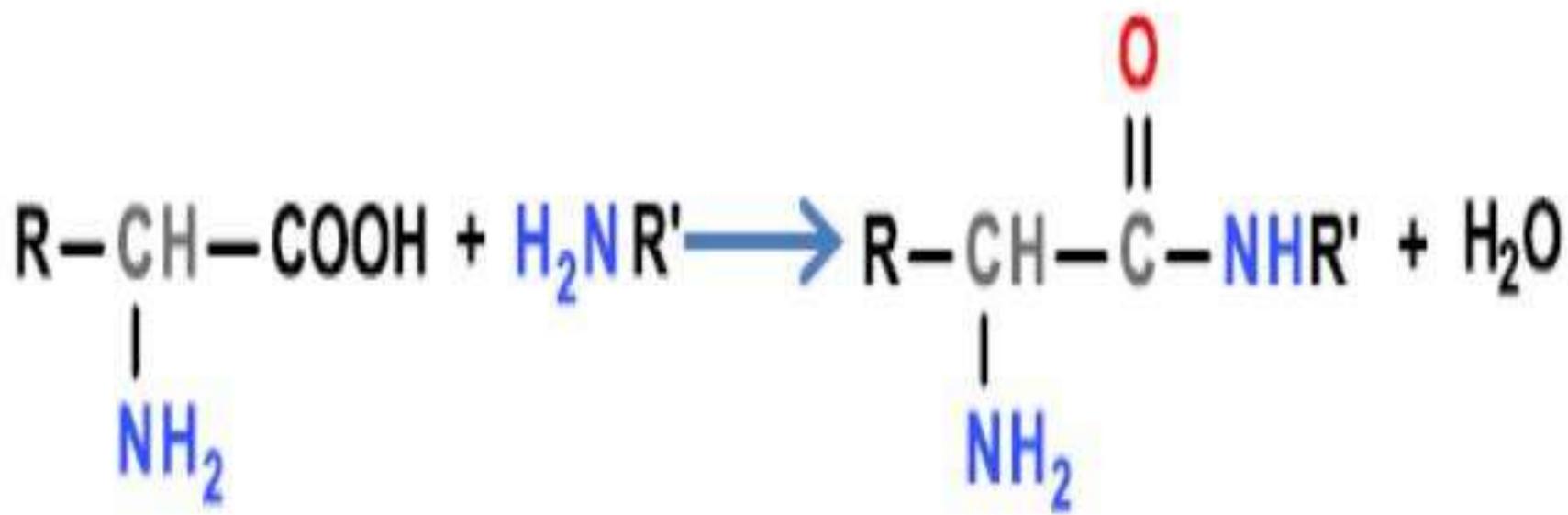
Réaction utilisée pour séparer les aminoacides en phase gazeuse (et même en phase liquide) en produisant des dérivés esters butyliques



2. Propriétés chimiques (Suite)

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

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

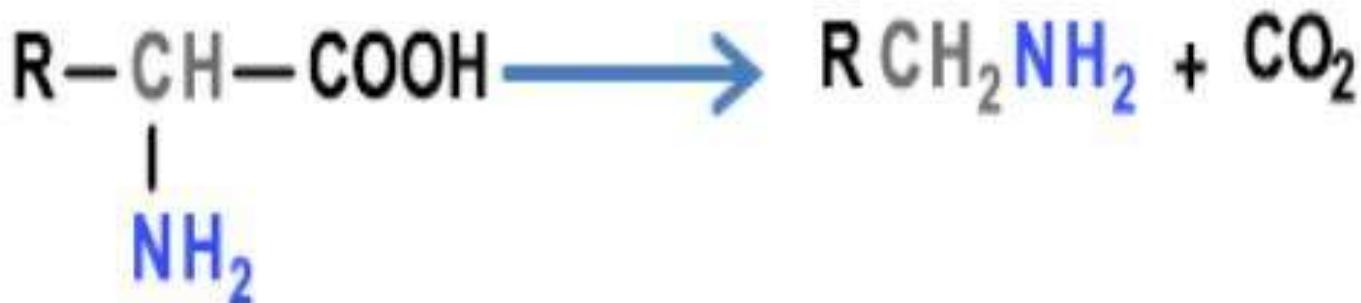


2. Propriétés chimiques (Suite)

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)

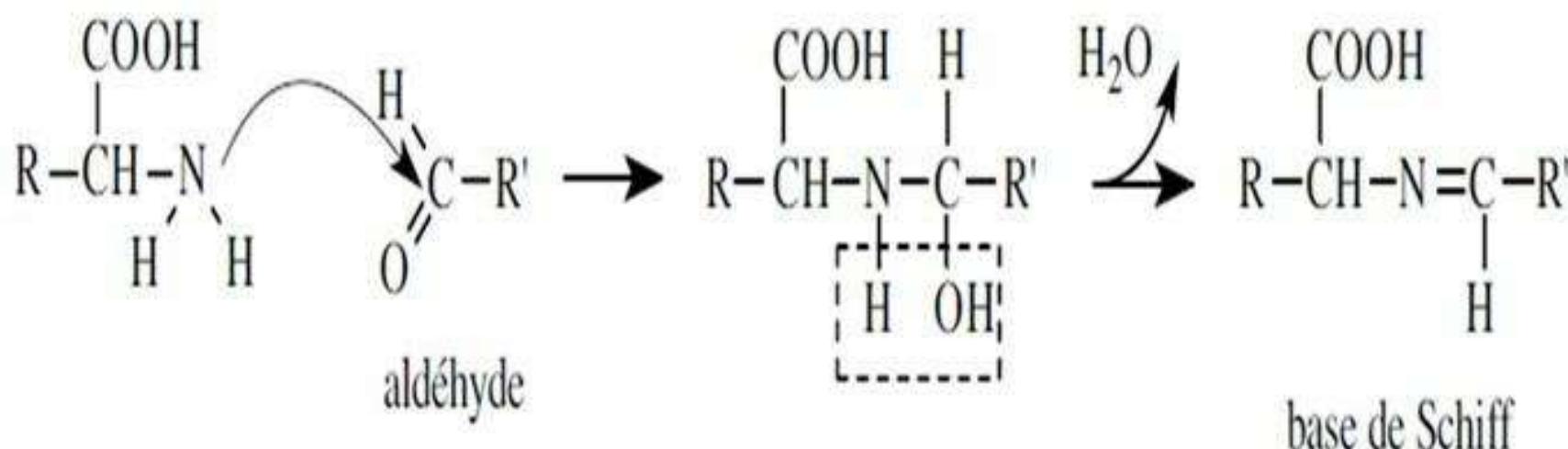
2. Propriétés chimiques (Suite)

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.

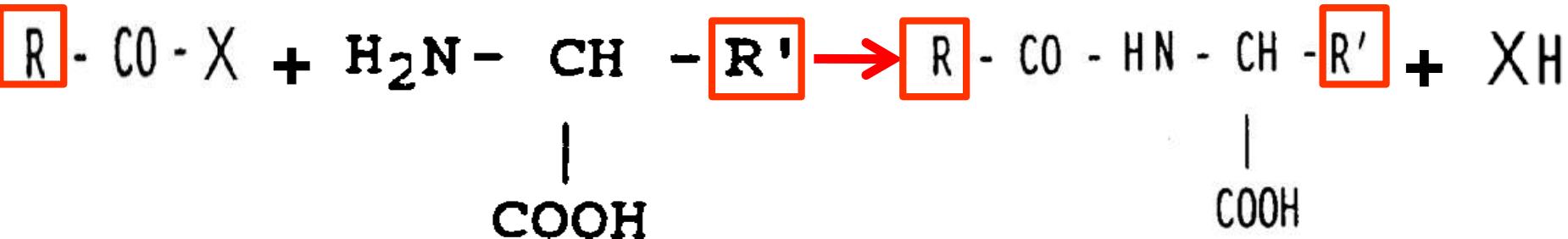


2. Propriétés chimiques

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



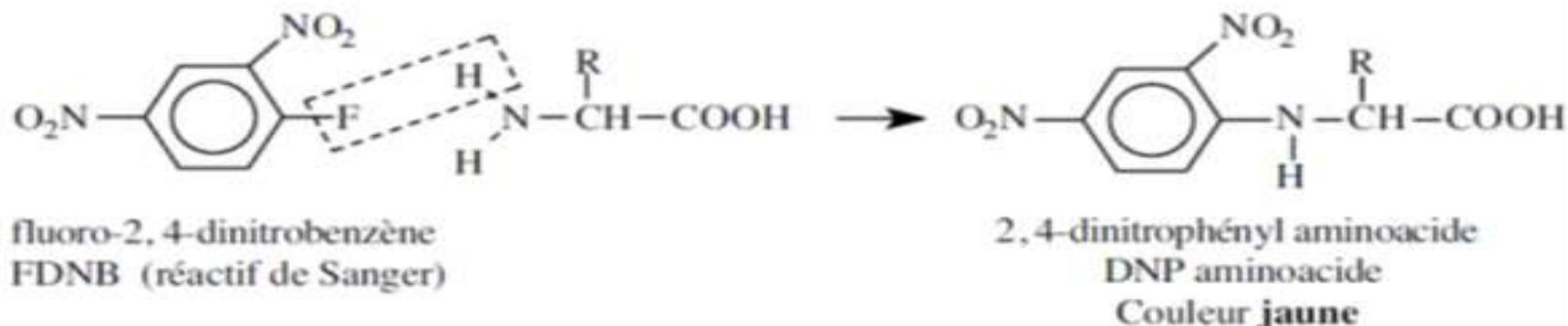
dérivé N-acylé

2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.3- Action du I- 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**

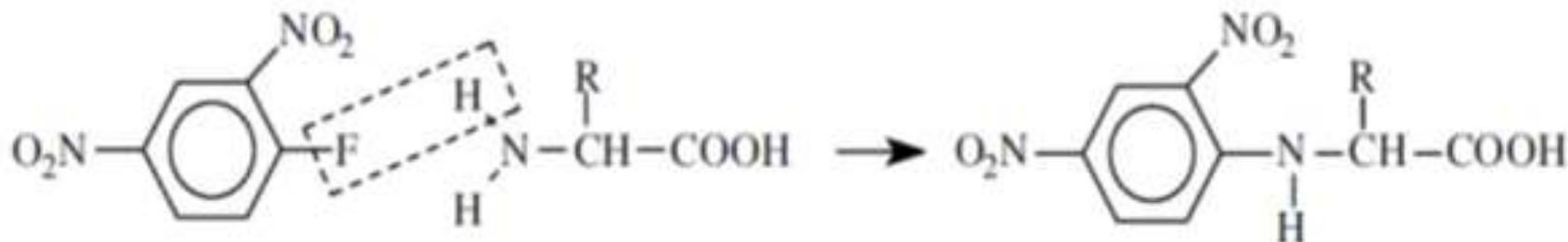


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.3- Action du I- 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



fluoro-2,4-dinitrobenzène
FDNB (réactif de Sanger)

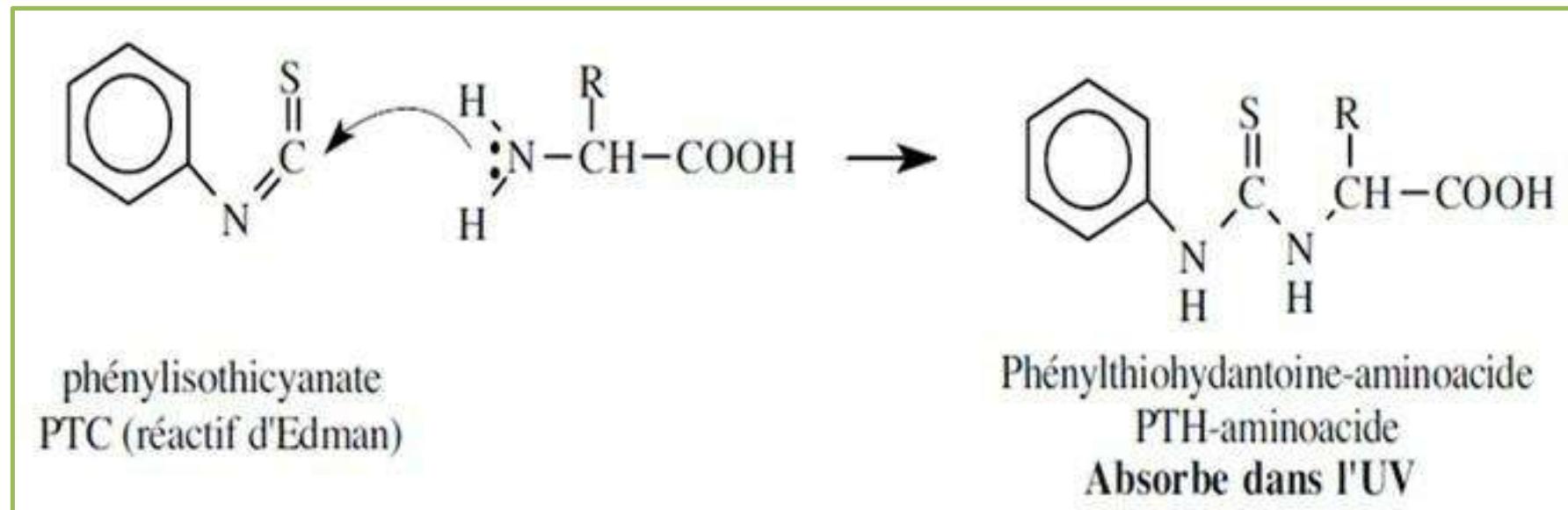
2,4-dinitrophényl aminoacide
DNP aminoacide
Couleur jaune

2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.4- Action du phénylisothiocyanate ou carbamylation

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

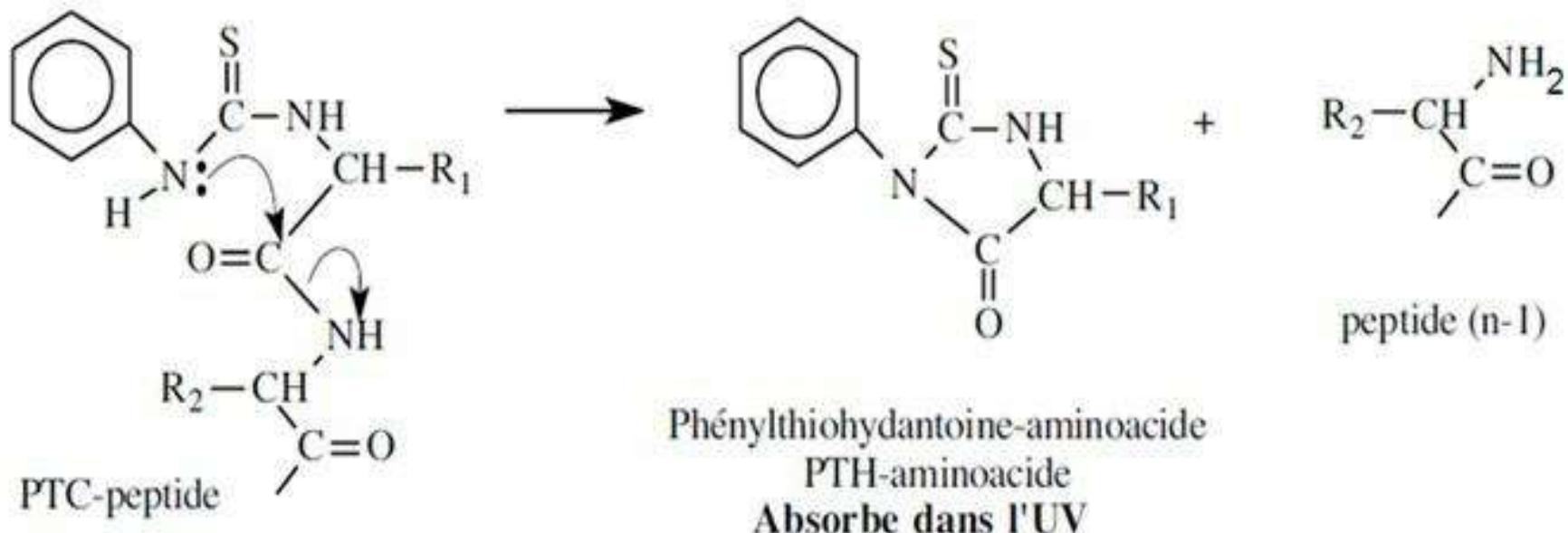


2. Propriétés chimiques

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)

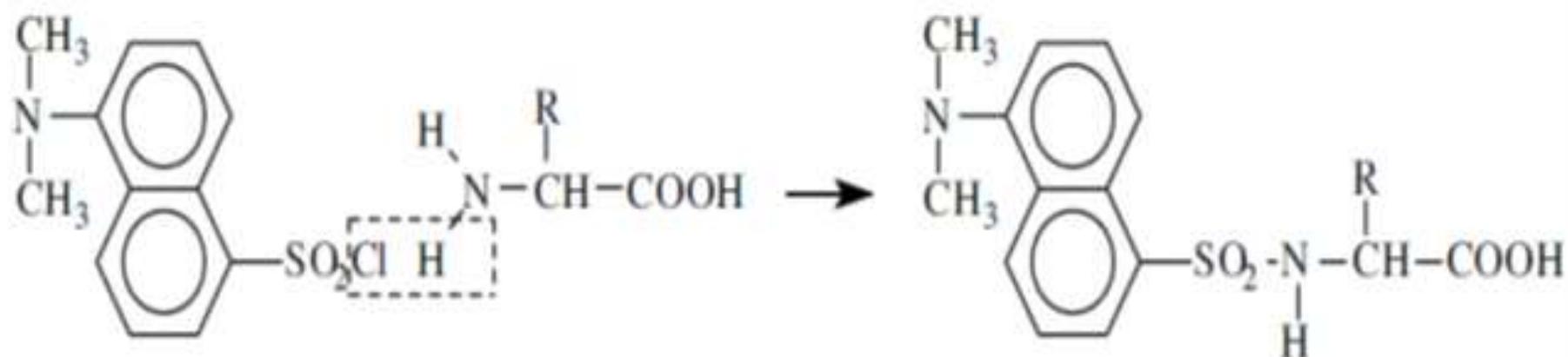


2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

b.5- Dansylation

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



Chlorure de dansyle
(DNS Cl)

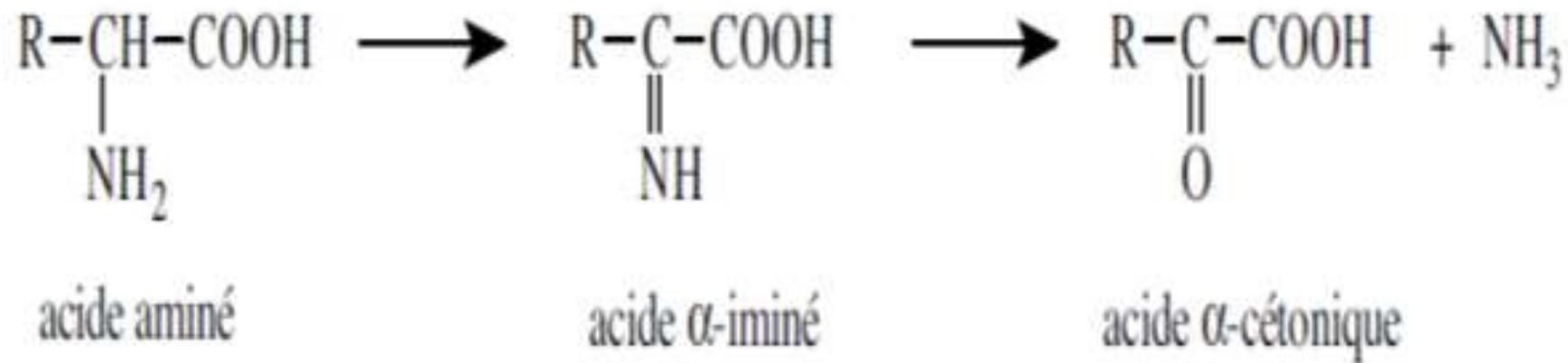
dansyl-aminoacide
DNS aminoacide
Fluorescent

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



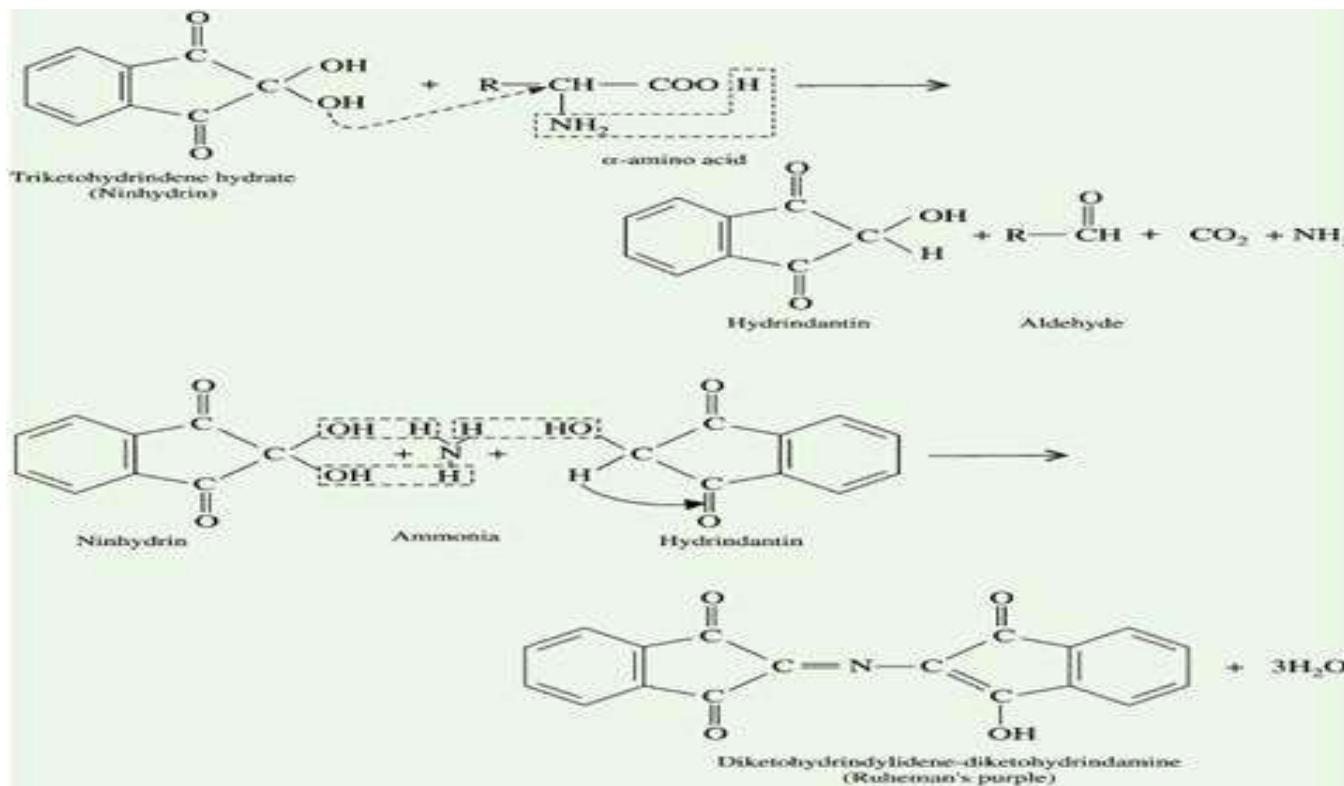
2. Propriétés chimiques

b. Propriétés générales liées au groupe NH₂

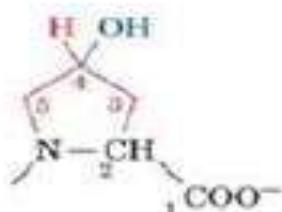
b.7- Réaction avec la ninhydrine : désamination oxydative

Donne un produit :

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



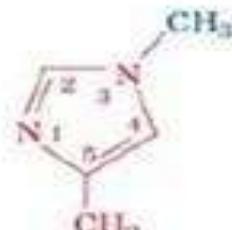
Les acides aminés modifiés après traduction des protéines



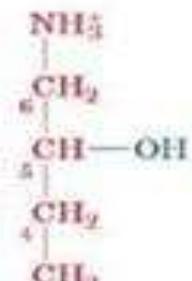
4-Hydroxyproline



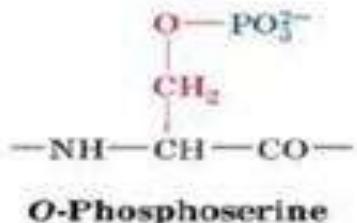
ε-N,N,N-Trimethyllysine



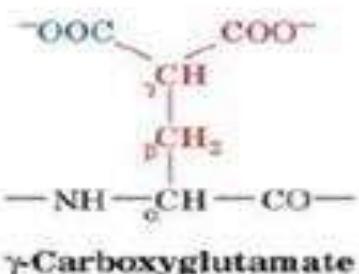
3-Methylhistidine



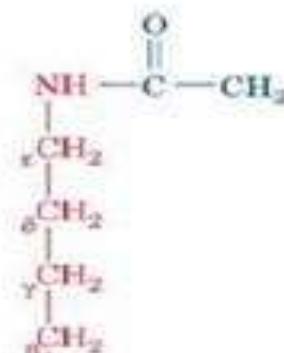
5-Hydroxylysine



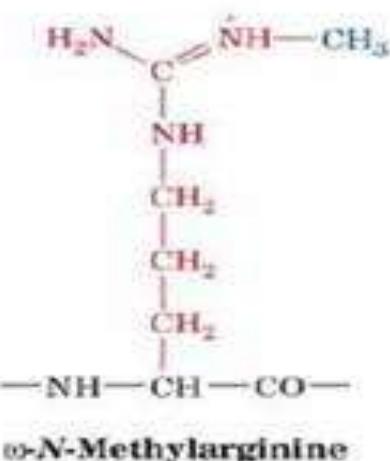
O-Phosphoserine



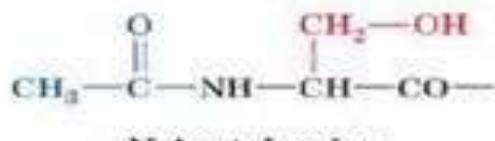
γ-Carboxyglutamate



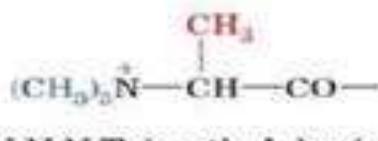
ε-N-Acetyllysine



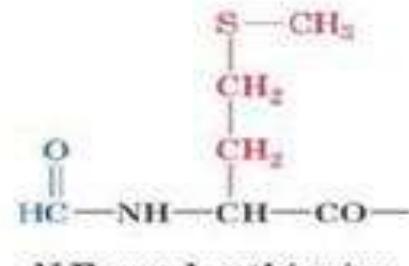
ω-N-Methylarginine



N-Acetylserine

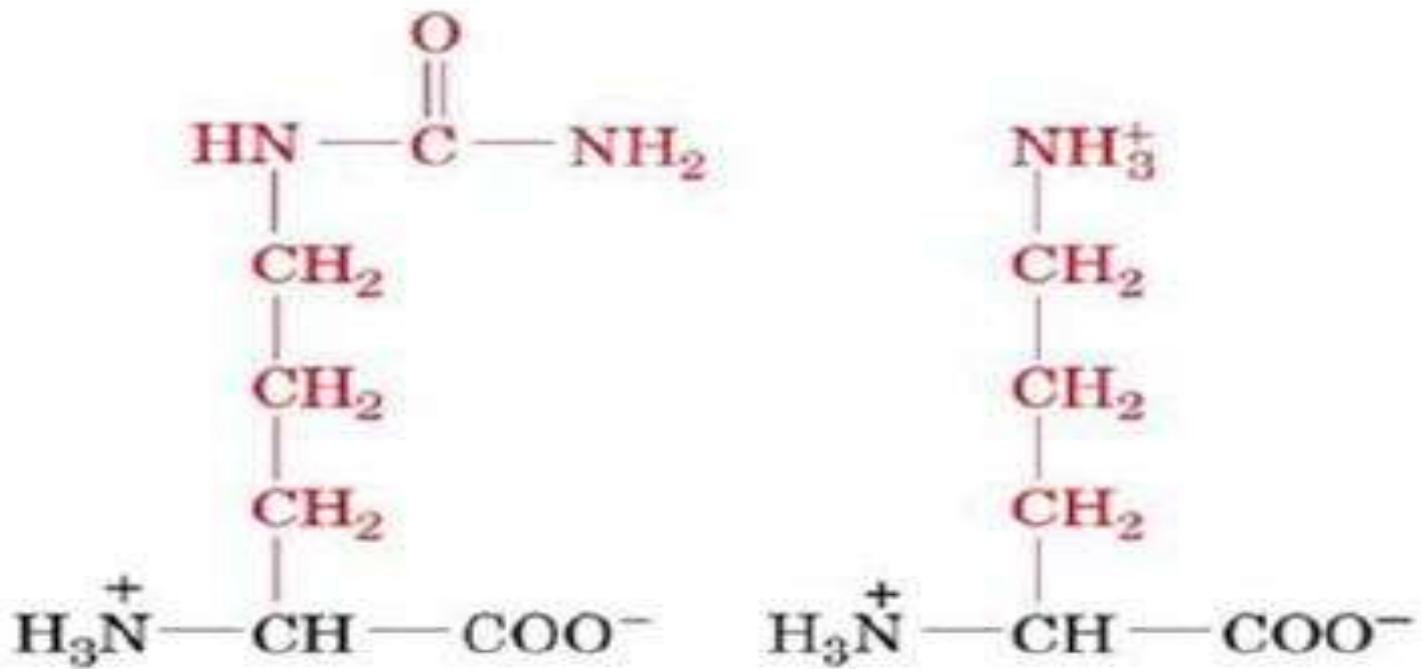


N,N,N-Trimethylalanine

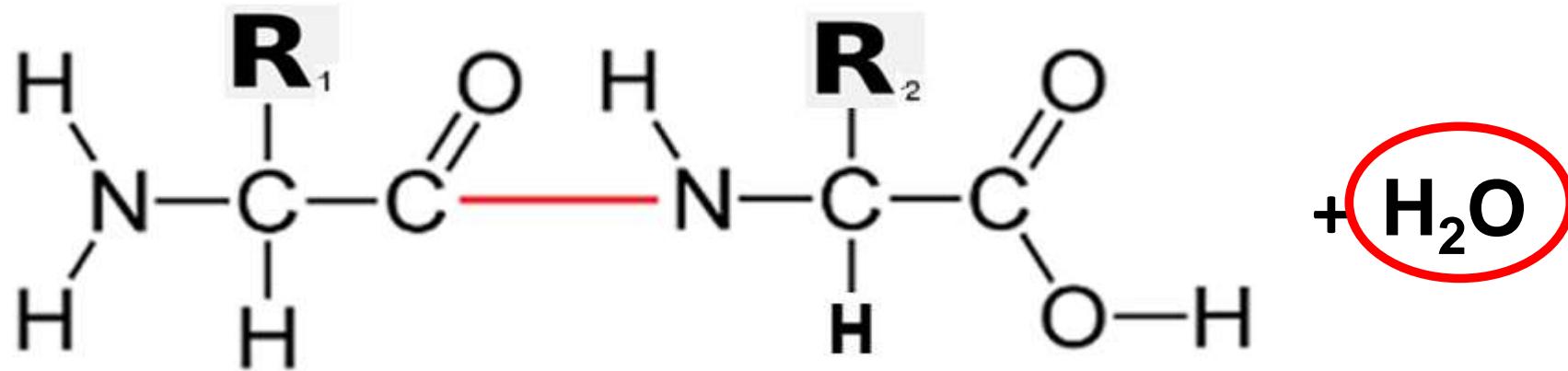
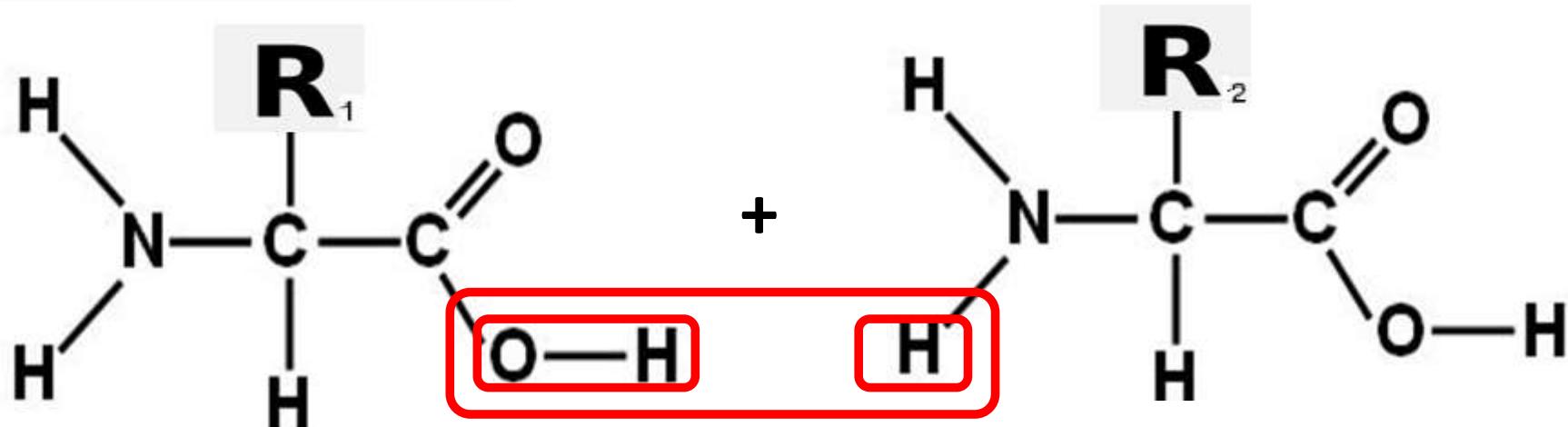


N-Formylmethionine

Les acides aminés entrant dans des métabolismes

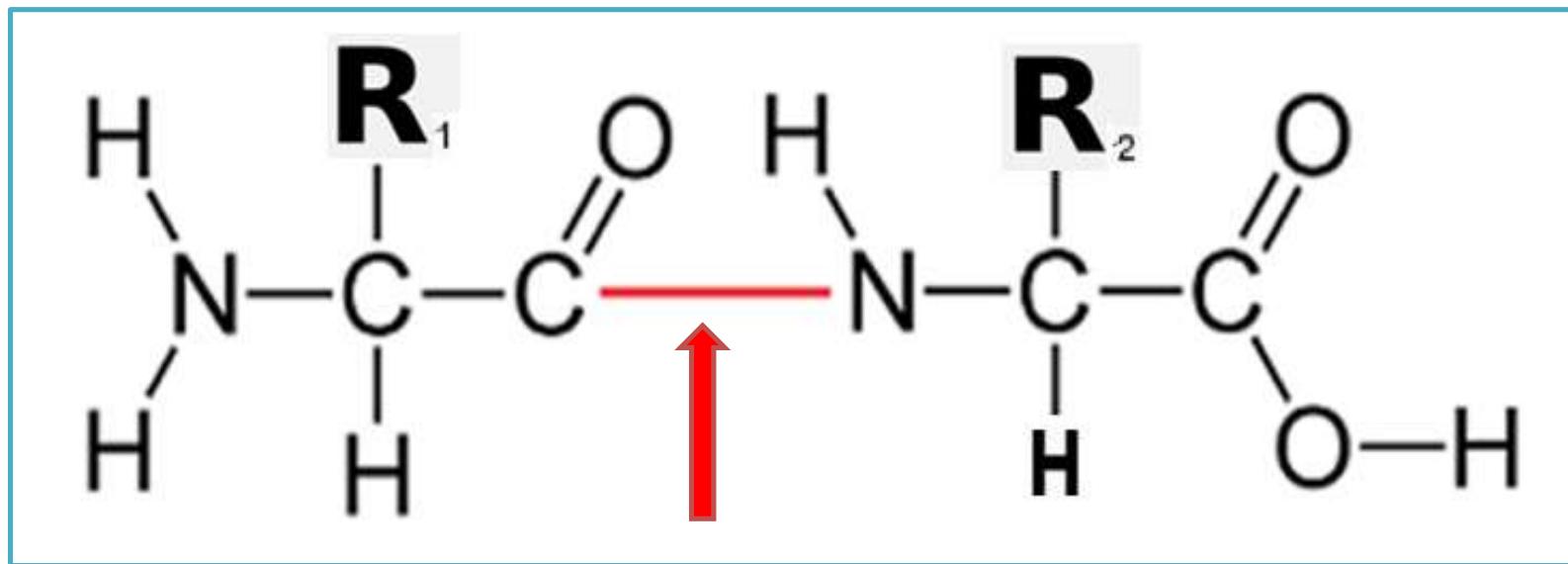


Les dipeptides



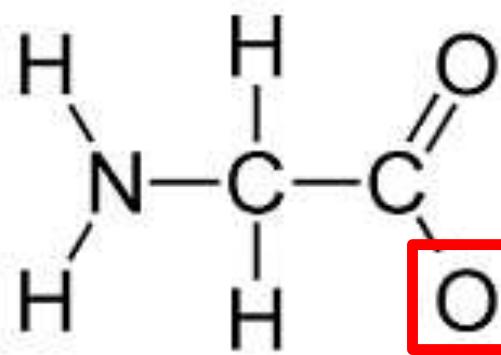
Les acides aminés peuvent se lier les uns aux autres par une liaison peptidique. La liaison peptidique se fait entre le groupement acide (COOH) d'un acide aminé et le groupement amine (NH_2) de l'autre . Au cours de la réaction, une molécule d'eau est éliminée. Il s'agit donc d'une réaction de condensation.

DIPÉPTIDE



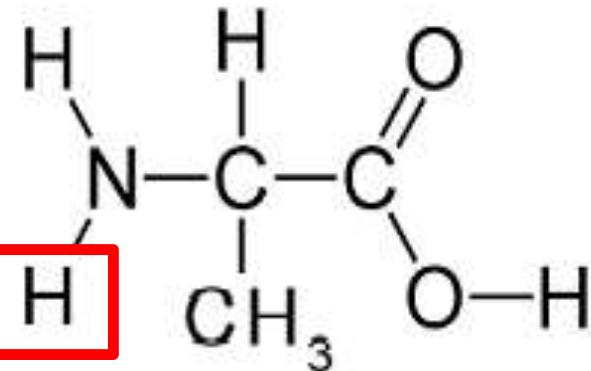
Liaison peptidique

Exemple : Synthèse d'un dipeptide

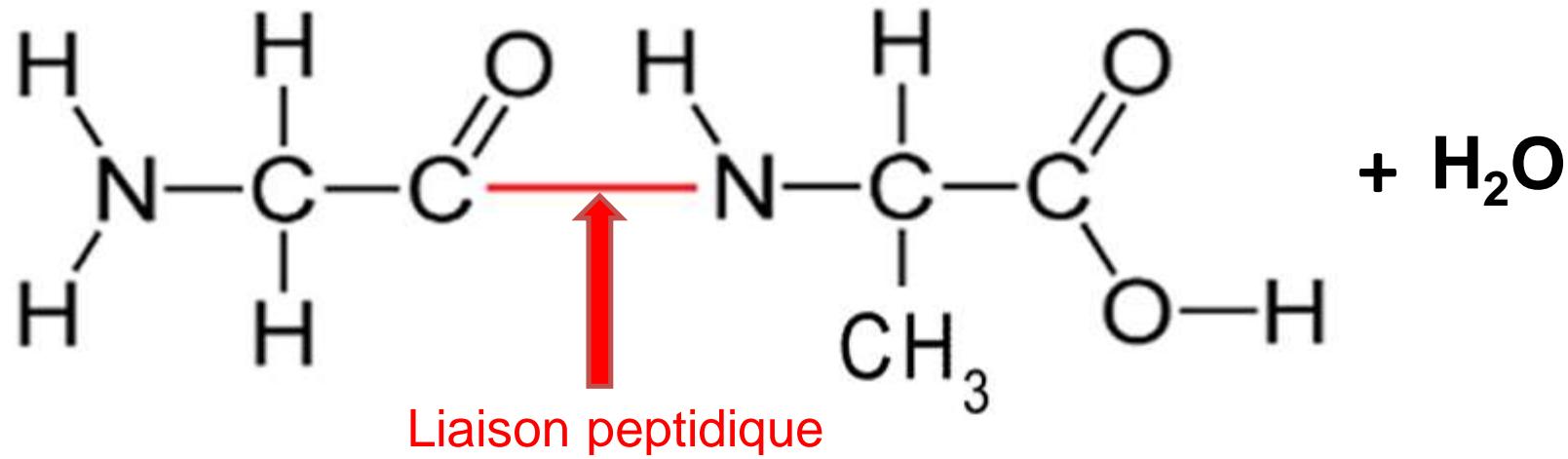


Glycine

+



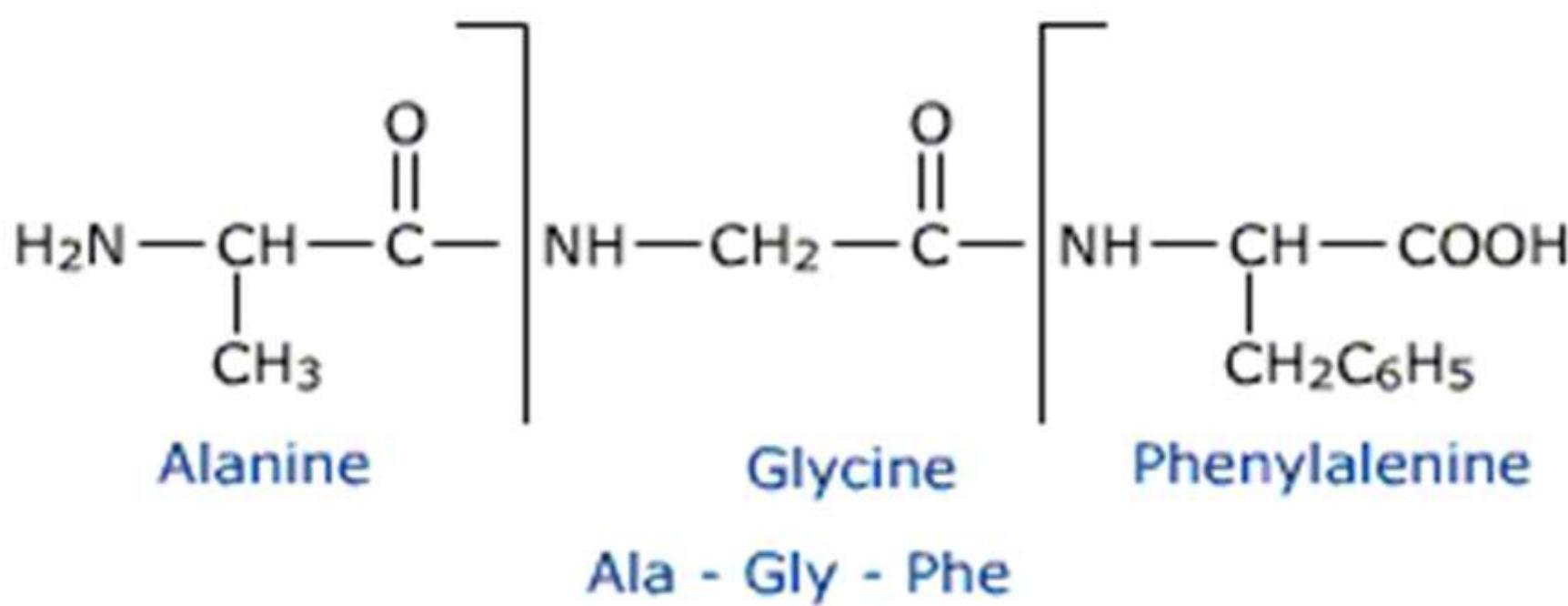
Alanine



Dipeptide

Les Tripeptides

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

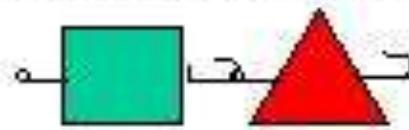


Les Polypeptides et les Protéines

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

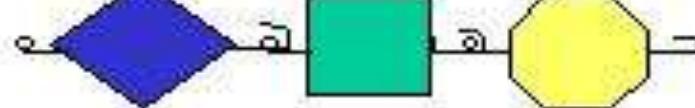
Les polypeptides (exemples de représentations schématiques)

- un dipeptide:

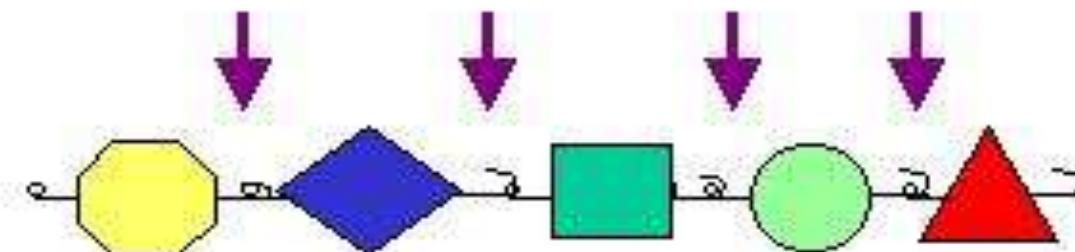


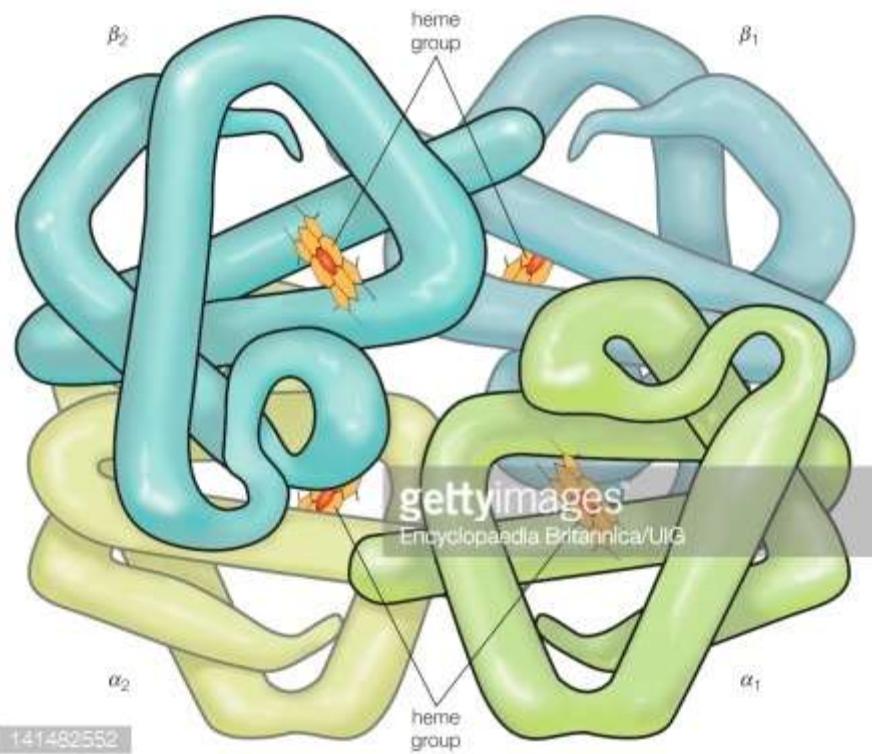
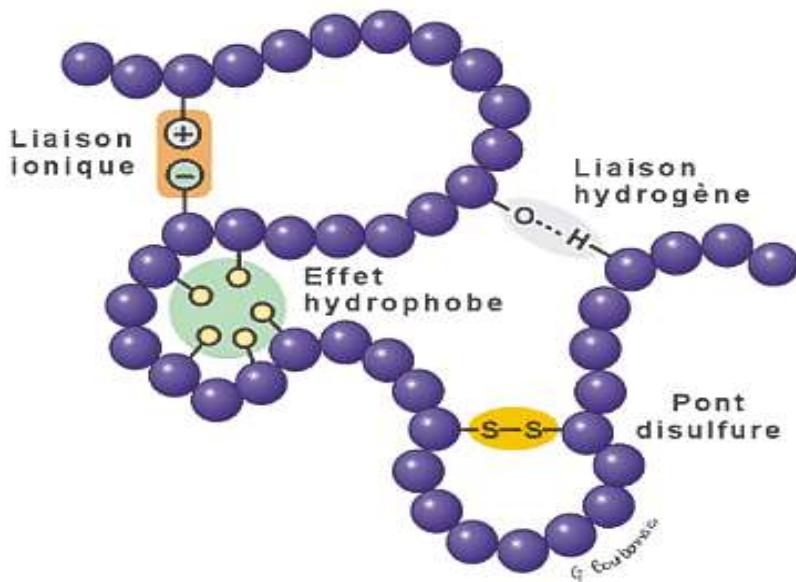
Liaison peptidique

- un tripeptide:



- un pentapeptide:



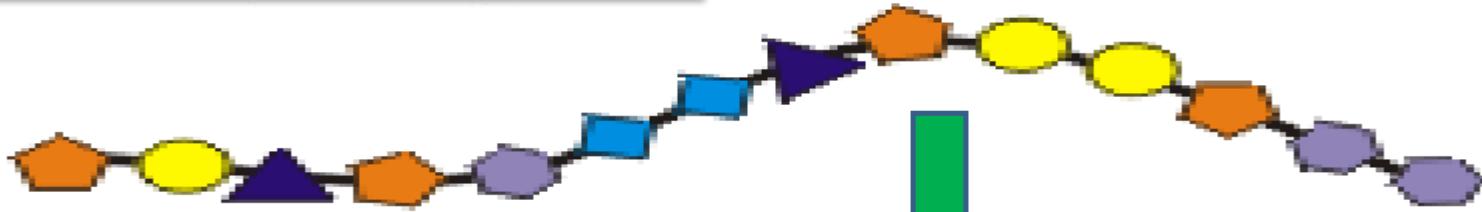


Fonctions des Protéines

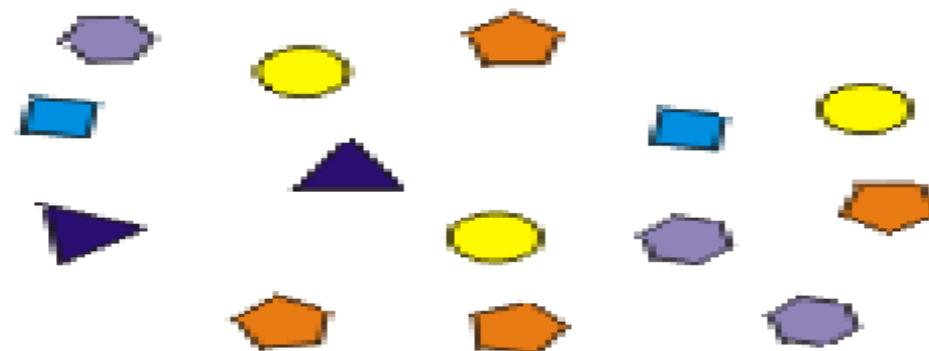
- ❖ **Les protéines** gouvernent tous les phénomènes biologiques, elles remplissent de nombreux rôles dans la cellule
 - **Structure**: les fibres protéiques , le cytosquelette
 - **Mouvement coordonné** : le muscle, les spermatozoïdes
 - **Transport et mise en réserve** : l'hémoglobine
 - **Transport** 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

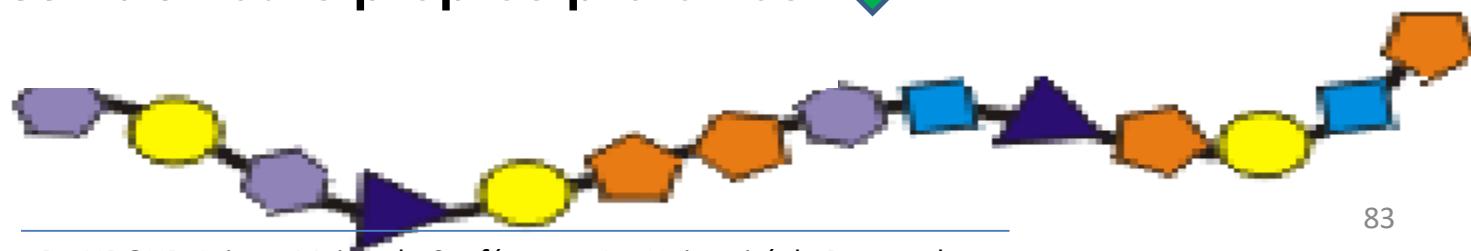
D'où proviennent les protéines



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**).

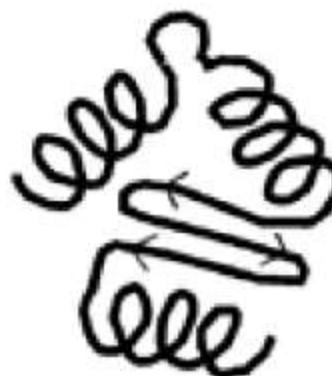
Primaire

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

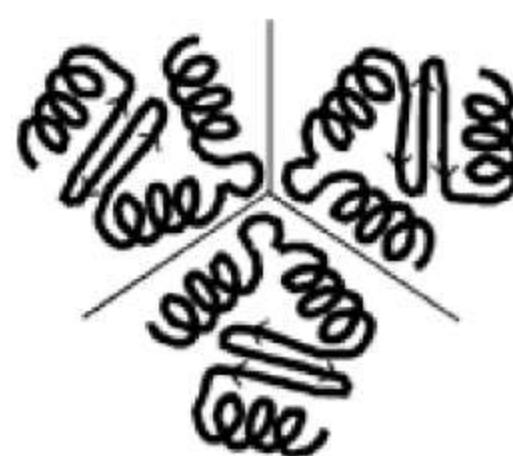
Secondaire



Tertiaire



Quaternaire



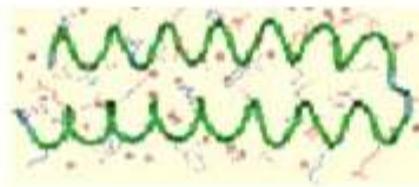
- La **structure primaire** est la structure chimique (covalente): quels acides aminés et dans quel ordre.
- La **structure secondaire** correspond aux structures spatiales régulières (hélices α , feuillets β etc...).
- La **structure tertiaire** concerne l'arrangement dans l'espace de ces structures 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

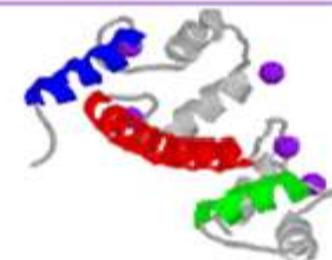
structure primaire (I) ou séquence :
chaîne polypeptidique ou enchaînement
des acides aminés

310
FGDKTFV V Q G F G N V
F X D K T F X X Q G F G N V
L K G K R C L V S G A G N V

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

