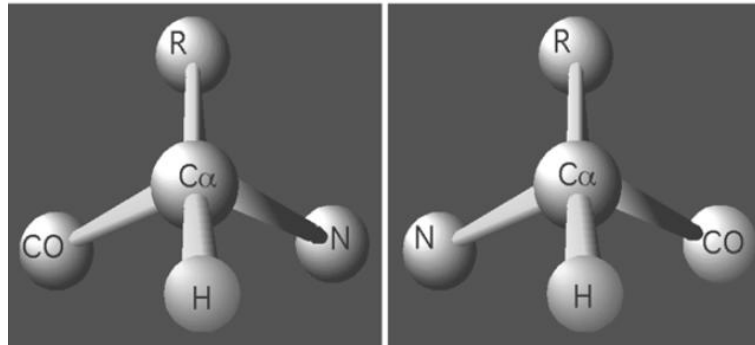




République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie.
Département des Sciences Agronomiques



Biochimie structurale :

Cours

et exercices d'application

Pr : MESSAÏ Ahmed.

Département des sciences agronomiques. Université Mohamed-Khider de Biskra.

Table des matières	Page
Introduction	1
Chapitre premier : les glucides	2
Introduction.....	2
1. Structure des glucides.....	2
2. Classification des glucides.....	2
2.1. Oses ou monosaccharides.....	2
2.2. Holosides.....	3
2.3. Hétérosides.....	3
3. Les oses ou monosaccharides.....	3
3.1. Définition.....	3
3.2. Classification.....	3
3.3. Structure et nomenclature.....	4
3.4. Propriétés des oses.....	11
3.5. Les dérivés d'oses.....	17
4. Les osides : saccharides.....	18
4.1. Les oligosides.....	18
5. Les Hétérosides.....	22
Chapitre deuxième : les lipides	23
Introduction.....	23
1. Classification.....	23
1.1. Lipides simples.....	23
1.2. Lipides complexes.....	23
2. Les acides gras.....	24
2.1. Structure.....	24
2.2. Propriétés physiques.....	25
2.3. Propriétés chimiques.....	26
3. Les glycérides ou Acylglycérols.....	28
3.1. Définition.....	28
3.2. Structure.....	28
3.3. Propriétés physiques.....	30
3.4. Propriétés chimiques.....	30
4. Les lipides complexes.....	31
4.1. Les phosphoglycérides.....	31
4.2. Les sphingolipides.....	32
4.3. Les plasmalogènes.....	32
5. Les lipides insaponifiables.....	32
5.1. Les stérides.....	32
5.2. Les terpènes.....	33

Chapitre troisième : les protéines	34
Introduction.....	34
1. Les acides aminés.....	34
1.1. Définition.....	35
1.2. Structure des Acides Aminés.....	35
1.3. Classification des Acides Aminés.....	36
1.4. Propriétés physico-chimiques des Acides Aminés.....	38
2. Les peptides.....	41
2.1. Classification.....	41
2.2. Nomenclature.....	41
3. Les protéines.....	42
3.1. Conformation tridimensionnelle des protéines.....	42
3.2. Liaisons intervenant dans la structure spatiale des protéines.....	44
3.3. Structure secondaire des protéines.....	44
3.4. Structure tertiaire des protéines.....	45
3.5. Structure quaternaire des protéines.....	45
3.6. Classification des protéines.....	46

Introduction

La biochimie est indispensable aux étudiants de tronc commun des sciences de la nature et de la vie. Elle constitue la base pour la compréhension d'autres disciplines, souvent liées à la biochimie qui constitue un domaine assez vaste.

Seront envisagés dans ce document, traitant une partie de la biochimie structurale, trois chapitres ; les glucides, les lipides et enfin les protéines. Les trois chapitres sont abordés de manière simple, claire et précise. Pour chacun, ont été développées les notions fondamentales concernant la structure, la classification actuelle et les principales propriétés.

Le document est illustré par des figures, facilitant la compréhension des structures des composés biochimiques les plus divers.

En fin, des exercices d'application sont donnés pour familiariser les étudiants avec les principales notions de biochimie structurale. |

Remerciement :

Nous tenons à remercier vivement notre collègue **Boukhalfa Hafidha**, docteur au département des sciences agronomiques, pour sa contribution à la réalisation du présent document. |

Chapitre premier : les glucides

Introduction

Les glucides sont les composés biochimiques qui se forment les premiers dans les végétaux au cours de la photosynthèse. Ils constituent une partie importante de l'alimentation : sucre, miel, pain, riz, maïs, etc (Kruh, 1978). Ils représentent la principale partie de l'apport calorique chez l'homme et la plupart des animaux, ainsi que chez de nombreux microorganismes (Lehninger, 1985).

Les glucides sont des carbohydrates ou hydrates de carbone (anciennement appelés **sucres**) de formule générale $C_n(H_2O)_n$. Ils sont constitués de : sucres simples libres (**oses**), ou assemblés entre eux (**holosides**), ou encore associés à d'autres composés (**hétérosides**).

Les glucides ont des fonctions biologiques importantes :

- Ils représentent une source d'énergie, soit immédiatement utilisable (glucose), soit sous forme de réserves (amidon chez les végétaux et glycogène chez les animaux) (Weil, 2009) ;
- Des polymères insolubles de glucides servent d'éléments structuraux et de soutien aux parois cellulaires des bactéries et des végétaux ainsi qu'aux tissus conjonctifs et aux revêtements cellulaires des animaux ;
- Certains glucides servent de lubrifiants aux articulations squelettiques, au maintien d'une adhésion entre les cellules et confèrent des spécificités biologiques aux surfaces des cellules animales (Lehninger, 1985).

1. Structure des glucides

D'un point de vue chimique, les glucides peuvent être définis comme des polyhydroxyaldéhydes ou des polyhydroxycétones, ou des polymères susceptibles de libérer ces même composés par hydrolyse. On distinguera ainsi les **oses** ou sucres simples et les **osides** dont l'hydrolyse donne plusieurs oses (Weil, 2009 ; Weil, 1995). Les glucides sont également appelés des hydrates de carbone (la plupart des glucides ont des formules empiriques qui suggèrent que le carbone est *hydraté*) (Lehninger, 1985).

La plupart des glucides se conforment à la formule empirique $(CH_2O)_n$. Néanmoins, d'autres ne possèdent pas ce rapport et certains enfin contiennent de l'azote, du phosphore ou du soufre (Lehninger, 1985).

2. Classification des glucides

Plusieurs classifications ont été proposées. Nous adopterons une classification simplifiée, qui divise les glucides en **trois catégories**, selon la composition et le nombre de leurs unités : **Oses**, **Holosides** et **Hétérosides**.

2.1. Oses ou monosaccharides : sont des sucres simples non hydrolysables, formés d'une seule unité glucidique.

2.2. Holosides : sont des sucres hydrolysables qui résultent de l'association de plusieurs molécules d'oses liées entre elles par des liaisons covalentes appelées **liens osidiques**. Cette catégorie peut être divisée en deux classes :

- **Oligosides ou oligosaccharides** : formés de l'union d'un petit nombre d'oses, compris entre 2 et 10 unités. Les oligosides les plus abondants dans la nature sont les **diosides** formés de deux molécules d'oses.

- **Polyosides ou polysaccharides** : formés de longues chaînes qui atteignent des centaines ou des milliers d'unités d'oses liées en longues chaînes linéaires ou ramifiées (amidon, glycogène, cellulose, etc).

2.3. Hétérosides : sont des sucres qui résultent de la combinaison d'une ou plusieurs molécules d'oses avec un composé **non glucidique**, tel que : glycoprotéines, glycolipides, acides nucléiques.

3. Les oses ou monosaccharides

3.1. Définition

Le squelette des oses est une chaîne carbonée, non ramifiée, contenant des liaisons simples. Un des atomes de carbone est doublement lié à un atome d'oxygène pour former un **carbonyle** (C=O) ; **chacun des autres** atomes de carbone possède un **hydroxyle (OH)** (Lehninger, 1985). La fonction carbonyle des oses peut être :

- **Aldéhyde** : sa position est terminale (**C1** : le carbone n° 1 de la chaîne) ;
- **Cétone** : sa position est sub-terminale (**C2** : le carbone n° 2 de la chaîne).

La chaîne carbonée des oses est de longueur variant entre **3** et **7** atomes de carbones.

Les monosaccharides les plus simples sont les 2 trioses (à 3 atomes de carbone) : le glycéraldéhyde (aldose) et la dihydroxyacétone (cétose) (cf. Figure 1). L'ose le plus abondant dans la nature est un ose à 6 carbones : le D-glucose.



Figure 1 : (a) le glycéraldéhyde (aldose), (b) la dihydroxyacétone.

3.2. Classification

Dans les oses on distingue **deux familles** ; les aldoses et les cétooses. La classification des oses repose, d'une part, sur le nombre d'atomes de carbone de leurs molécules, et, d'autre part, sur la nature de la fonction réductrice (carbonyle) (Weil, 2009).

➤ **Classification suivant le nombre d'atomes de carbone :**

3 carbones : triose ;	<i>Glycéraldéhyde</i>	$C_3H_6O_3$	ose à 3 C	triose
4 carbones : tétraose ;	<i>Érythrose</i>	$C_4H_8O_4$	ose à 4 C	tétraose
5 carbones : pentose ;	<i>Ribose</i>	$C_5H_{10}O_5$	ose à 5 C	pentose
6 carbones : hexose ;				
7 carbones : heptose.	<i>Glucose</i>	$C_6H_{12}O_6$	ose à 6 C	hexose

Le Sedoheptulose est le seul heptose connu dans la nature (cétose).

➤ **Classification suivant la nature de la fonction réductrice :**

* L'ose portant une fonction aldéhyde est un **aldose** ;

* L'ose portant une fonction cétone est un **cétose**.

La combinaison des deux critères de classification nous donne :

Tableau 1 : classification des oses.

	C3 : Triose	C4 : Tétrose	C5 : Pentose	C6 : Hexose	C7 : Heptose
Aldose	Aldotriose	Aldotérose	Aldopentose	Aldohexose	Aldoheptose
Cétose	Cétotriose	Cétotérose	Cétopentose	Cétohexose	Cétoheptose

Exemples :

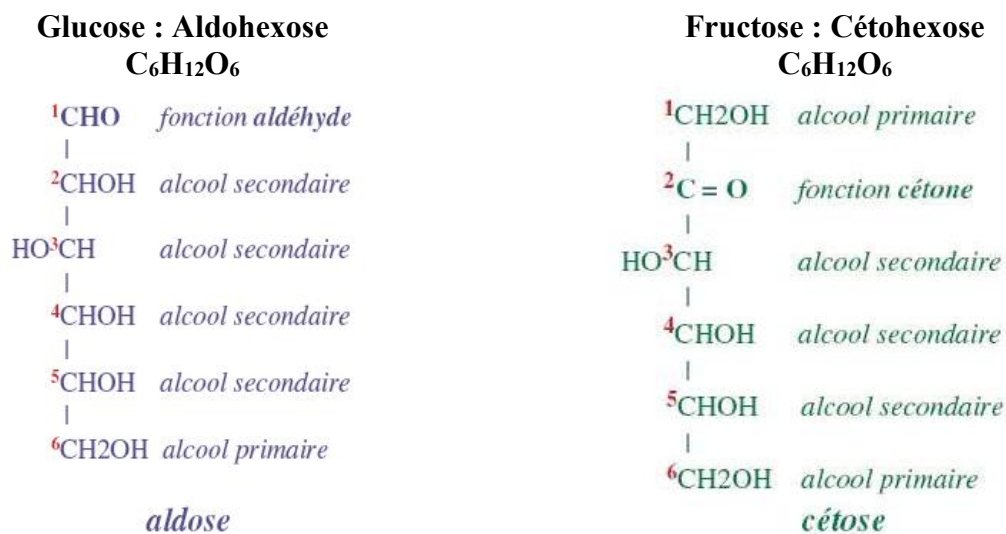


Figure 2 : structure d'un aldohexose et d'un cétohexose.

3.3. Structure et nomenclature

3.3.1. Structure linéaire (Fisher)

➤ **Isomérisation optique**

On désigne par **carbone asymétrique** tout atome de carbone (tétravalent) relié à quatre atomes ou groupement **différents** (Coutouly *et al.*, 2006). Il peut exister sous deux configurations différentes, qui sont l'une image de l'autre dans un miroir : tel que le carbone **2** du **glycéraldéhyde** (cf. Figure 3).

Ces deux configurations représentent un couple d'isomères optiques (ou d'**énantiomères**). Un carbone asymétrique est signalé par un astérisque : C*.

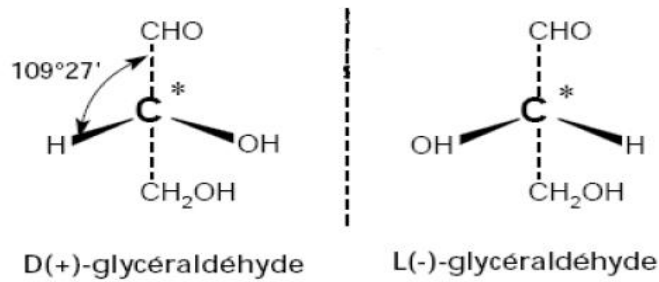


Figure 3 : carbone asymétrique du glycéraldéhyde.

➤ Convention de Fisher

Les règles de dénomination de **Fisher** sont simples : dans le glycéraldéhyde le carbone asymétrique est représenté avec deux valences horizontales et deux valences verticales. Les quatre composés liés à ce carbone par des valences simples sont disposés ainsi :

- **Les deux plus lourds** (CH₂OH et CH=O) sont placés **verticalement**. Le plus oxydé (ici l'aldéhyde CH=O) est placé en haut ;
- **Les deux plus légers** (H et OH) sont placés **horizontalement** :
- Si l'hydroxyle alcoolique secondaire (OH) porté par le C* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est à gauche, on parle d'**isomère L** ;
- Si l'hydroxyle alcoolique secondaire (OH) porté par le C* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est à droite, on parle d'**isomère D** (Coutouly *et al.*, 2006).

La structure spatiale des autres oses à nombre plus élevé d'atomes de carbone dérive de celle du glycéraldéhyde. C'est la configuration de l'hydroxyle alcoolique secondaire porté par le carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction réductrice qui détermine l'appartenance de l'ose à la série D ou L (toujours par analogie avec le D- ou L-Glycéraldéhyde) (Weil, 2009).

Selon Fisher la représentation devient :

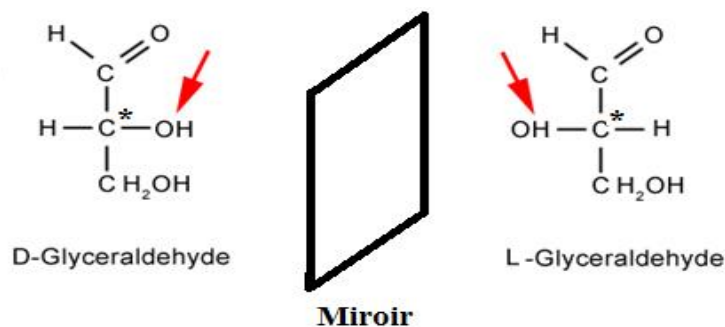


Figure 4 : projections des structures des configurations D et L glycéraldéhyde (représentation proposée par Fisher) (Weil, 2009).

➤ Pouvoir rotatoire

Tout carbone asymétrique recevant de la lumière polarisée déviara le plan de polarisation de cette lumière : vers **la gauche (L)** pour l'un des isomères (**effet-**), vers **la droite (D)** pour l'autre isomère (**effet+**). S'il n'y a qu'un seul carbone asymétrique par molécule (cas du glycéraldéhyde), la configuration **L** est (-), **D** est (+).

Mais s'il y a plusieurs carbones asymétriques, la situation se complique, et l'effet optique devient **indépendant** de la configuration D ou L : suivant la molécule concernée, on trouvera donc des isomères D(+), D(-), L(+), L(-).

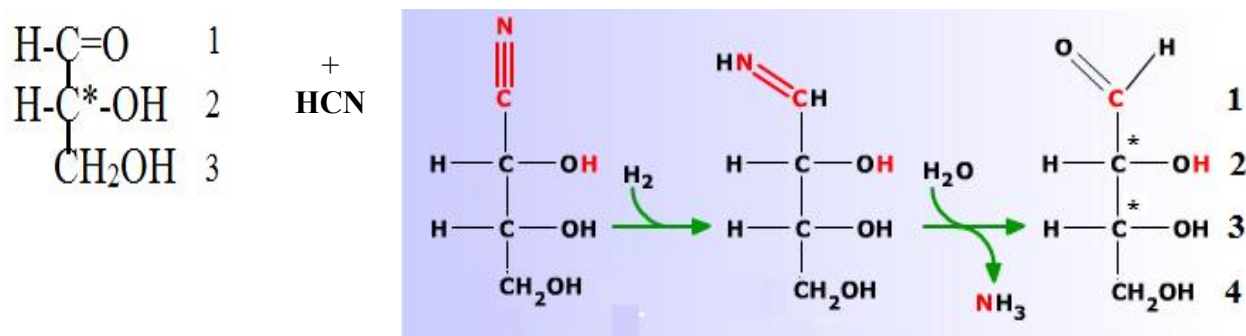
Les dénominations D et L n'indiquent nullement le sens dans lequel la substance fait dévier la lumière polarisée. Si l'on veut préciser le sens du pouvoir rotatoire, on indique celui-ci par les signes (+) et (-). Exemples : D(+)glycéraldéhyde, D(+)glucose, D(-)fructose, etc (Weil, 2009).

3.3.2. Filiation des oses (série D)

A partir d'un ose à nombre **n** de **carbones**, il est possible d'obtenir les oses à **n+1 Carbone** par synthèse de **Kiliani-Fisher**. Symétriquement, la dégradation de **Wohl** permet de passer de l'ose à **n C** à celui à **n-1 C**.

3.3.2.1. Les aldoses

Il est possible de rallonger la chaîne carbonée du glycéraldéhyde par la méthode de **Kiliani-Fisher** : en le traitant par l'**acide cyanhydrique (HCN)**.



D-glycéraldéhyde

D-érythrose

Figure 5 : traitement des aldoses par la méthode de Kiliani-Fisher.

A cause de l'élongation et puisque la numération de la chaîne se fait en partant de l'extrémité la plus oxydée, la carbone **1** du glycéraldéhyde devient **2** dans les tétraoses obtenus ; le C2 devient C3 et C3 devient C4, etc.

Notez l'apparition d'un **nouveau carbone asymétrique** : la fonction aldéhyde du carbone **1** du glycéraldéhyde devient alcool secondaire du C2 dans le tétraose, et les quatre substituents de ce carbone sont différents, donc C2 est asymétrique, d'où les deux isomères optiques (D et L) du tétraose.

Si l'on continue ce processus d'élongation, on double à chaque étape le nombre d'isomères optiques (cf. Figure 6).

3.3.2.2. Les cétooses

A longueur de chaîne égale, il y a deux fois moins d'isomères de cétooses que d'isomère d'aldoses, tout simplement parce que les cétooses ont un carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants (cf. Figure 7).

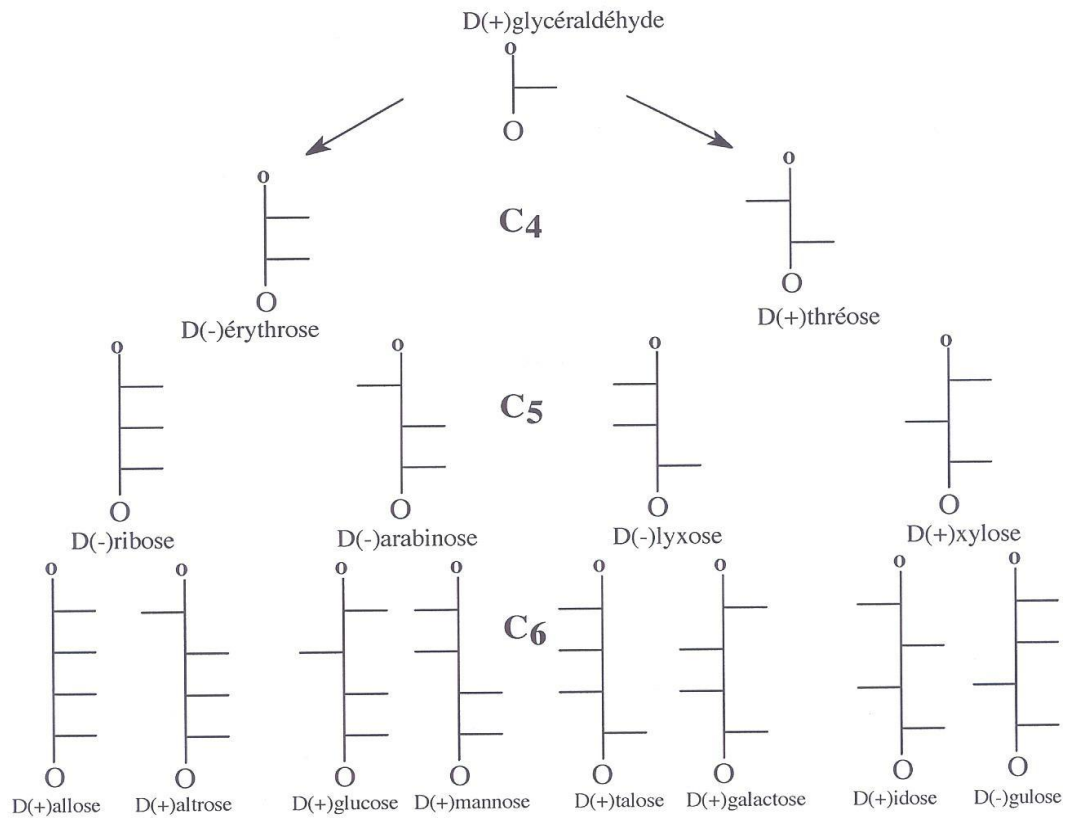


Figure 6 : Filiation des aldoses (série D).

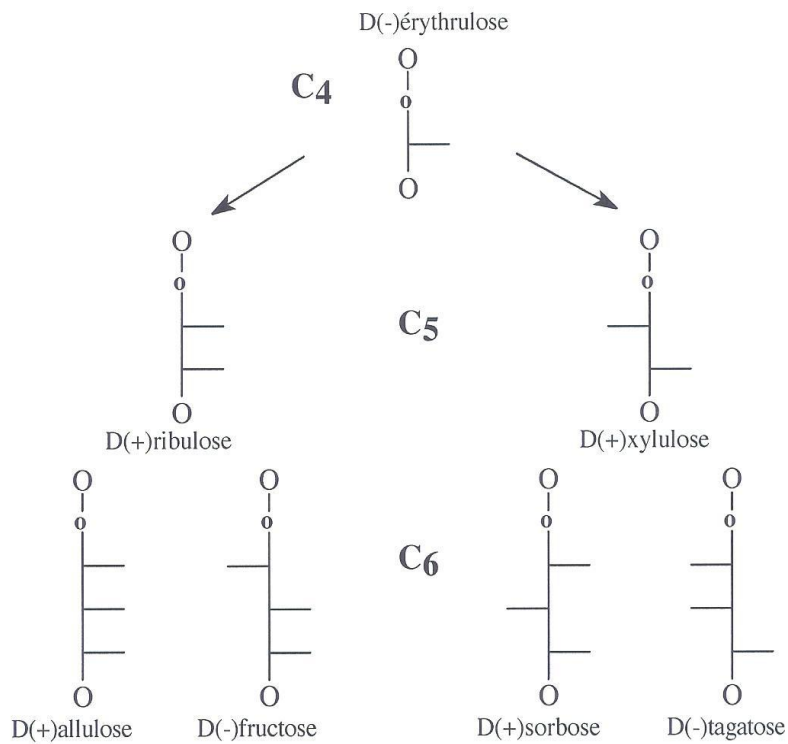
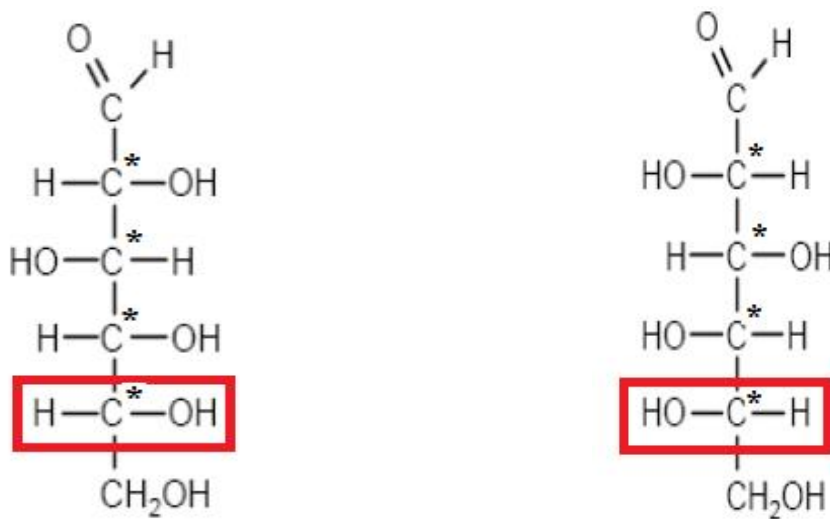


Figure 7 : Filiation des cétooses (série D).

Il faut noter que lorsqu'on passe de la série D à la série L (d'un énantiomère à l'autre), se sont **tout les carbones asymétriques de la molécule qui sont inversés**. Exemple : cas du glucose.



D-glucose

L-glucose

Figure 8 : conformation linéaire du D-glucose et L-glucose.

3.3.3. Structure cyclique et cyclisation des oses (Haworth)

La structure de tous les aldoses et les cétooses se présente sous la forme linéaire (représentation de Fisher), mais cette représentation n'est valable que pour les trioses et tétooses.

Les oses ayant **plus de 4 atomes de carbone** dans leur squelette se présentent habituellement en solution sous **forme cyclique**, dans laquelle la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) est engagée dans une liaison covalente avec l'un des groupements hydroxyles libres du squelette (Lehninger, 1985).

➤ Représentation de Haworth

L'étude aux rayons X a conduit Haworth à proposer une représentation cyclique :

Soit une molécule de glucose, cette molécule présente des effets inductifs au niveau des différentes fonctions qu'elle porte : l'atome d'oxygène de la fonction réductrice (aldéhyde), étant plus électronégatif que l'atome de carbone qui le porte, attirera les électrons de la liaison C=O ; le carbone **1** sera donc déficient en électrons.

De leur côté, les atomes d'oxygène des fonctions alcools (OH) sont donneurs, par leur doublets libres. On assiste à une attaque nucléophile sur le carbone **1** du glucose, qui implique un repliement de la chaîne carbonée sur elle-même. Deux attaques uniquement sont possibles : à partir des hydroxyles (OH) portés par les carbones **4** ou le carbone **5**.

Deux types de cycles peuvent être formés :

- Le cycle **pyrane**, formé de **5 carbones** et **1 oxygène** ;
- Le cycle **furane**, formé de **4 carbones** et **1 oxygène**.

Selon Haworth :

- Les substituants (-H et -OH) qui se trouvent à droite dans les projections linéaires de Fisher sont dirigés vers le bas, ceux orientés vers la gauche sont dirigés vers le haut (Coutouly *et al.*, 2006).

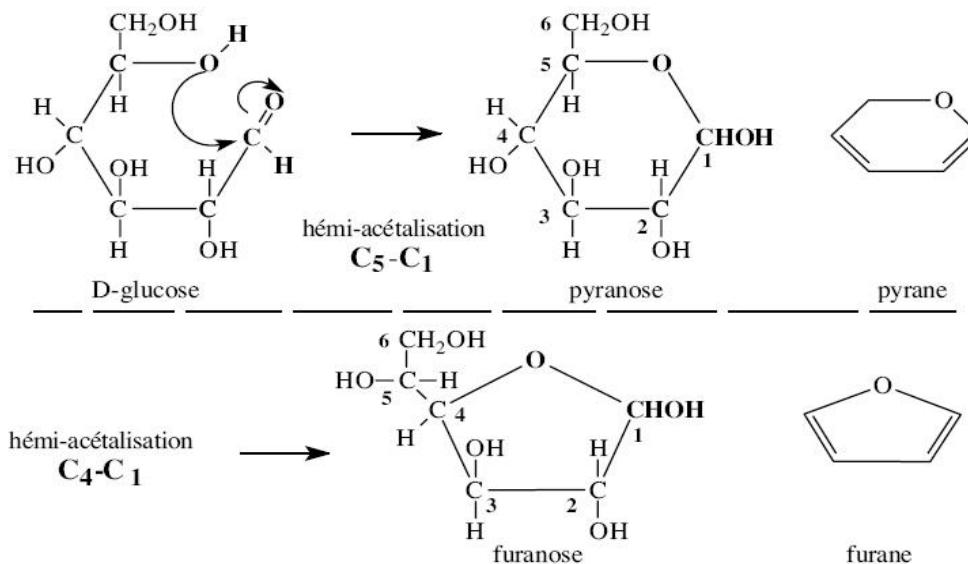


Figure 9 : formation des cycles pyrane et furane d'un aldose.

Dans le cas des cétooses, suite aux mêmes causes et selon les mêmes effets, un cétoose se cyclisera également sous les deux conformations pyrane (le pont oxydique entre C2 et C6), et furane (pont oxydique entre C2 et C5).

Exemple du D-fructose



Figure 10 : cycles pyrane et furane d'un cétoose.

NB : Un ose peut passer d'une conformation cyclisée à une autre, à condition que le cycle s'ouvre (donc passer par la forme linéaire) avant de se recycler. Ce phénomène est appelé : **transformation de l'ose.**

➤ Anomérisation

Au départ de la cyclisation, lors de l'attaque nucléophile qui va conduire à la formation de l'hémiacétal interne, l'atome d'oxygène du carbonyle (aldéhyde ou cétone) devient l'hydroxyle (**OH**) de l'hémiacétal formé. Cet hydroxyle se trouvera soit :

- au dessous du plan du cycle : position appelée **Alpha α** ;
- au dessus du plan du cycle : position appelée **Bêta β** .

Là encore, le changement de configuration est possible, à condition de passer par l'ouverture du cycle. Ce phénomène particulier d'isomérisation est appelé **Anomérisation**. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ s'appelle **Mutarotation**. La mutarotation est observée également dans les cycles furanes.

3.3.4. Conformation spatiale des oses

En réalité le cycle pyrane n'est pas plan. Il présente deux conformations possibles, en bateau ou en chaise :



Figure 11 : forme bateau (1) et forme chaise (2) du cycle pyrane.

La forme chaise est moins tendue et, elle est donc thermodynamiquement la plus probable, car la forme bateau est moins stable. On admet actuellement que les oses adoptent cette configuration.

Exemple du cycle pyrane du D-glucose :

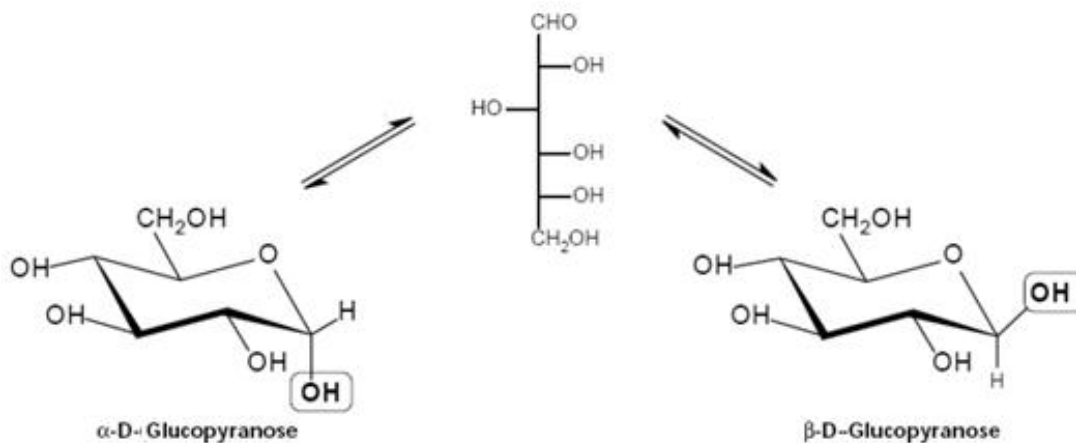


Figure 12 : cycle pyrane du D-glucose en forme de chaise.

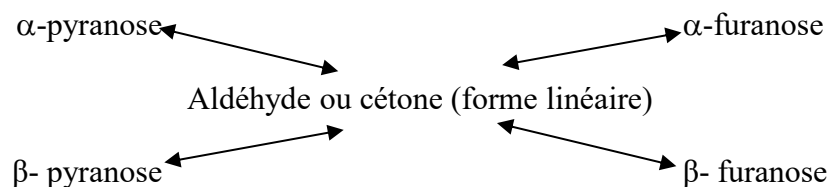
3.3.5. Transformation des oses

Selon Fisher et Tollens il n'est pas possible de changer la conformation d'un ose par des seuls moyens physiques. Ce changement ne peut se faire que par voie chimique ou enzymatique.

Ainsi on appelle **épimères** deux oses qui ne diffèrent que par les substituents d'un seul carbone asymétrique (Coutouly *et al.*, 2006).

- Exemples : glucose et mannose sont épimères en C2, glucose et galactose sont épimères en C4 (cf. Figure 6).

Par contre, les transformations **furanose** ← **pyranose** et les mutarotations sont spontanées.



Toutes ces transformations supposent l'ouverture et la fermeture du cycle.

3.3.6. Nomenclature

Des règles internationales régissent actuellement la nomenclature des oses. Généralement, le nom courant du glucide est utilisé en précisant :

- La nature de l'**anomérie** (α ou β) ;
- La **forme du cycle** (pyrane ou furane) ;
- L'**appartenance à la série D ou L** ;
- Le **pouvoir rotatoire** (Weil, 2009).

Ex : α -D(+)**glucopyranose**.

3.4. Propriétés des oses

3.4.1. Propriétés physiques

➤ Solubilité

Les oses sont des solides cristallins, extrêmement solubles dans l'eau mais insolubles dans les solvants polaires. Ce sont des substances de couleur blanche, de forme cristallisée et qui possèdent généralement une saveur sucrée (Lehninger, 1985).

➤ Propriétés optiques ou pouvoir rotatoire

Lorsqu'on envoie un faisceau lumineux sur un cristal particulier (**Polarisant**), il sort de ce cristal un rayon sur un seul plan. Cette lumière est dite **lumière polarisée**. Si cette lumière passe par un deuxième cristal identique au premier, mais faisant un angle de 90° avec lui (position perpendiculaire), il ne sort de ce dernier cristal aucune lumière (Kruh, 1978).

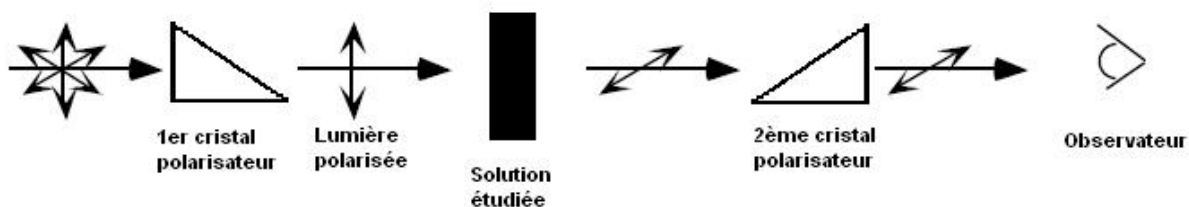


Figure 13 :

- Le premier cristal polarise la lumière dans un seul plan, le deuxième cristal perpendiculaire au premier, la fait disparaître.
- Si on interpose une solution active entre les deux cristaux, elle rétablit la lumière. On fait disparaître cette lumière de nouveau en tournant le deuxième cristal d'un angle α qui définit le pouvoir rotatoire de la solution (Kruh, 1978).

Si l'on interpose entre les deux cristaux une solution de glycéraldéhyde, on constate que la lumière apparaît à la sortie du deuxième cristal. Pour la faire disparaître, il faut tourner le deuxième cristal d'un certain angle α . On dit que le glycéraldéhyde possède un pouvoir rotatoire, car il a provoqué une rotation de la lumière polarisée. Les composés possédant un ou plusieurs carbones asymétriques sont actifs sur la lumière polarisée (Kruh, 1978).

On définit le pouvoir rotatoire spécifique par la relation de **Biot** :

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha * 100}{C * L}$$

$[\alpha]_D^{20^\circ}$: est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance en $^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$;

α : est l'angle de déviation du plan de la lumière polarisée en $^\circ$ **d'angle** ;

C : est la concentration de la solution étudiée en **% (g/100ml)** ;

L : est la longueur du trajet optique en **dm** (longueur du tube contenant la solution étudiée).

3.4.2. Propriétés chimiques

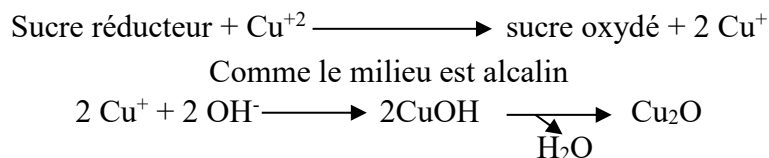
Les réactions chimiques des oses peuvent être rangées sous trois catégories :

- **Réactions de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) ;**
- **Réactions des fonctions alcools (OH) ;**
- **Réactions de la chaîne carbonée.**

3.4.2.1. Réactions affectant de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) ;

➤ Réduction des métaux lourds

La fonction aldéhydique ou cétonique des oses est susceptible d'être **oxydée** ; aldoses et cétooses vont donc se comporter comme des réducteurs, et en particulier ils vont pouvoir réduire des sels métalliques en solution alcaline jusqu'au stade métal ou jusqu'à un degré d'oxydation moindre. L'un des réactifs les plus utilisés pour détecter la présence de sucres réducteurs est à la base d'un sel cuivrique (Cu^{+2}) (**Liquueur de Fehling**). Le principe de la réaction est le suivant :

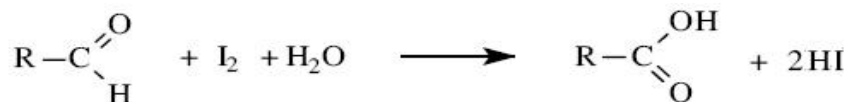


Le Cu_2O est moins soluble et donne un précipité rouge brique.

Cette réaction sera donnée par toutes les molécules d'aldoses et de cétooses qui ont un groupement aldéhydique ou cétonique, ou pseudo-aldéhydique ou pseudocétonique libre. Par contre les molécules dont le groupement pseudo-aldéhydique ou pseudocétonique est engagé dans une liaison osidique n'auront pas de pouvoir réducteur (sauf si on hydrolyse la liaison).

➤ Oxydation des oses

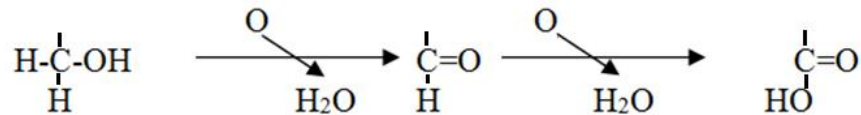
Les aldoses en milieu alcalin et à froid, sont oxydés en **acides adoniques** par fixation d'un oxygène.



Dans le cas du glucose, on obtient l'acide gluconique.

Dans les mêmes conditions les cétooses ne sont pas oxydés, ce qui constitue une réaction différentielle importante.

Un oxydant plus énergétique, l'acide nitrique, oxyde également l'alcool primaire :

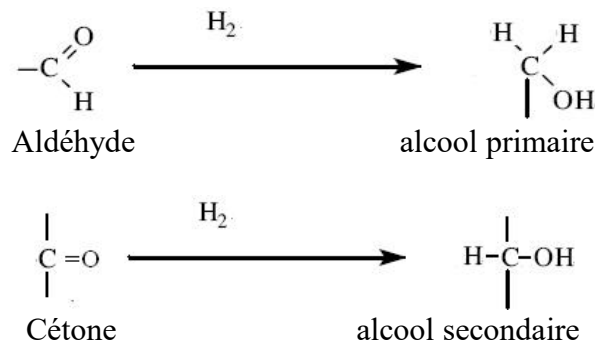


Ce qui donne des acides aldariques.

Dans le cas du D-Glucose, le produit est l'acide glucarique.

➤ Réduction de la fonction carbonyle

Le groupement carbonyle peut être réduit par l'hydrogène gazeux en présence d'amalgame de sodium :



On obtient ainsi un polyalcool :

- Glucose réduit donne le Sorbitol ;
- Galactose réduit donne le Dulcitol ;
- Mannose réduit donne le Manitol ;
- Fructose réduit donne Sorbitol et Manitol.

➤ Réactions d'addition et de condensation

- Action de l'acide cyanhydrique (HCN)

*Cas des aldoses (synthèse de Kiliani) :

Cette synthèse est utilisée pour rallonger la chaîne carbonée d'un carbone à chaque étape et obtenir ainsi un aldose de niveau supérieur (cf. Figures 6).

- Action de l'hydroxyamine (NH₂OH)

Elle est appelée également **dégradation de Wohl**. C'est la réaction inverse de la synthèse précédente :

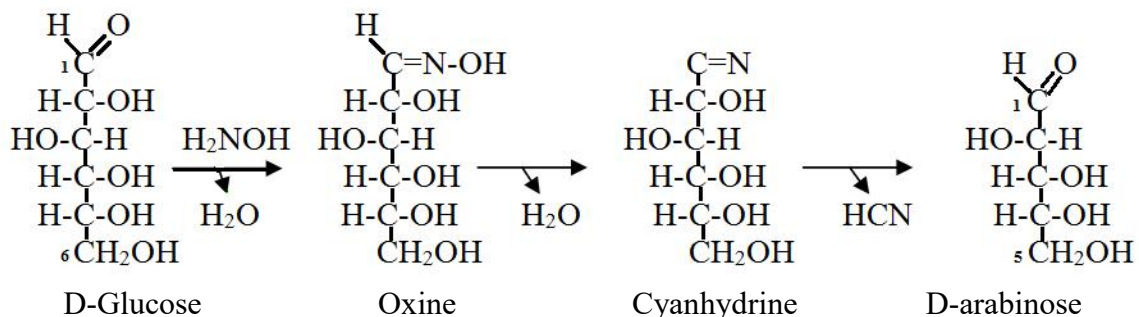


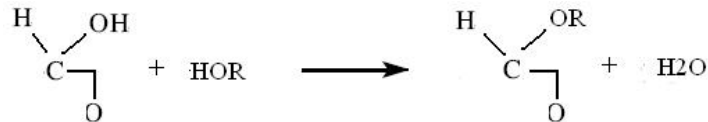
Figure 14 : action de l'hydroxylamine sur les oses.

- Action des phényl-hydrazines : H₂N-NH-

Dans un premier temps, une molécule de phenyl-hydrazone réagit à chaud avec une molécule d'aldose ou de cétose pour former une **hydrazone**. Puis en présence d'un excès de phenyl-hydrazines on obtient un **osazone**.

- Action des alcools

Les oses se combinent facilement aux alcools par leur hydroxyle semi-acétal pour former des osides :



La liaison ainsi créée s'appelle **liaison osidique**. Cette liaison peut se faire :

- avec un alcool quelconque, on obtient alors un **hétéroside**.
- avec la fonction alcool primaire ou secondaire d'un autre ose, pour former un **holoside**.

Du fait de la combinaison, la fonction carbonyle de l'ose perd ses propriétés caractéristiques (pouvoir réducteur, condensation avec le phényl-hydrazone). Elle les récupère après hydrolyse réalisée facilement par les acides ou les enzymes spécifiques.

- Action de l'acide phosphorique

Les oses se combinent avec l'acide phosphorique pour donner l'équivalent d'un **Ester**.

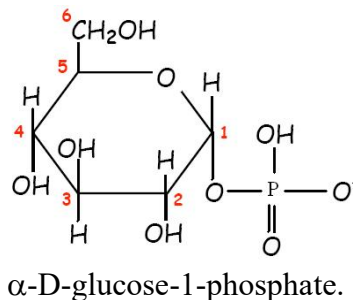
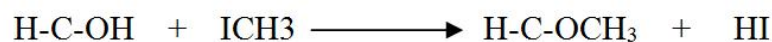


Figure 15 : action de l'acide phosphorique sur les oses.

3.4.2.2. Réactions affectant des fonctions alcools (OH)

➤ Formation d'Ether-oxyde (Ethers)

Si l'on chauffe du glucose en présence d'iodure de méthyle, on fait apparaître des formations Ether-oxyde méthyliques selon la réaction :



On obtient un résultat analogue par action du sulfate diméthyle en milieu légèrement alcalin. Ces liaisons sont beaucoup plus résistantes à l'hydrolyse que la liaison osidique.

La méthylation de tout les groupements hydroxyle libres d'un glucide est appelée **perméthylation** ou méthylation exhaustive. C'est une méthode d'analyse structurale qui permet d'établir la nature du cycle (pyranose ou furanose).

Les OH qui étaient engagés dans des ponts oxydiques (cyclisation des oses) ou des liaisons osidiques ne seront pas méthylés.

Par exemple :

Le glucose donne par perméthylation un dérivé **pentaméthylé** : le 1,2,3,4 et 6 penta-méthyl-glucose. L'hydrolyse rompt le lien hétérosidique en C1, il reste un dérivé tétraméthylé : le 2,3,4 et 6 tétra-méthyl-glucose.

Le pont oxydique est en position **1-5**

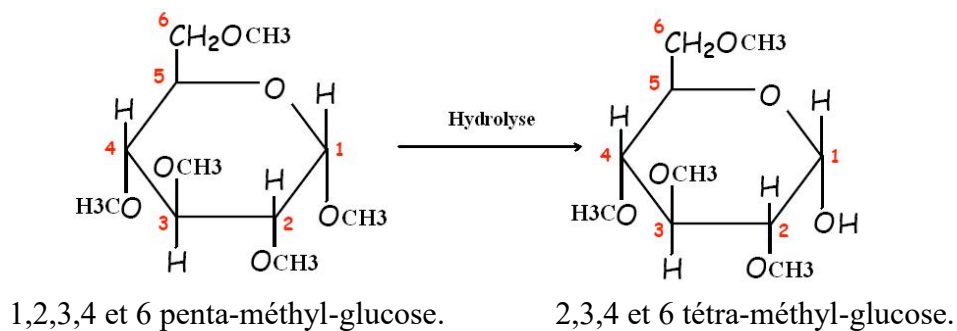
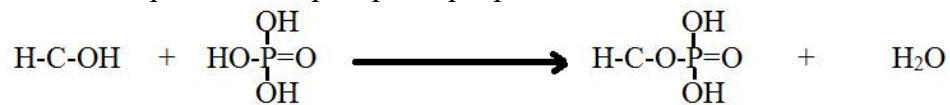


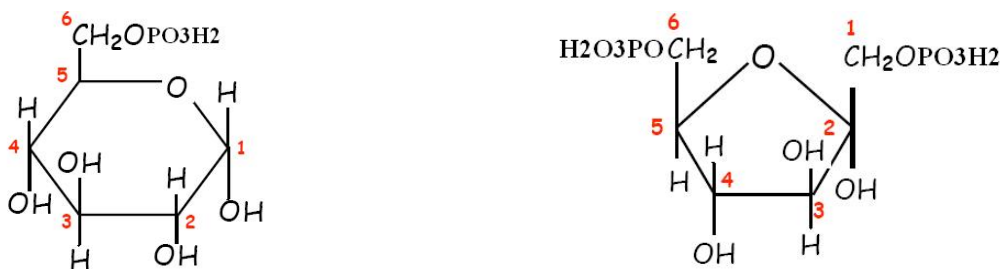
Figure 16 : Perméthylation / hydrolyse du glucose.

➤ Formation d'Ester

Les oses peuvent réagir par leurs fonctions alcools avec les acides minéraux ou organiques pour donner des Esters. Il existe des Esters naturels, en particulier les esters de l'acide orthophosphorique qui présentent une importance capitale dans le métabolisme des glucides. La réaction d'estérification pour l'acide phosphorique peut être schématisée comme suit :



Exemples : esters phosphoriques d'oses :



Acide α -D-glucopyranose-6-phosphorique

Acide α -D-fructofuranose-1,6-diphosphorique

Figure 17 : Formation d'Esters à partir des oses.

3.4.2.3. Réactions de la chaîne carbonée

➤ Action des bases

Les bases diluées donnent des isomérisations particulières touchant les carbones 1 et 2. A partir d'un aldose on obtient l'ose épimère et le cétose correspondant.

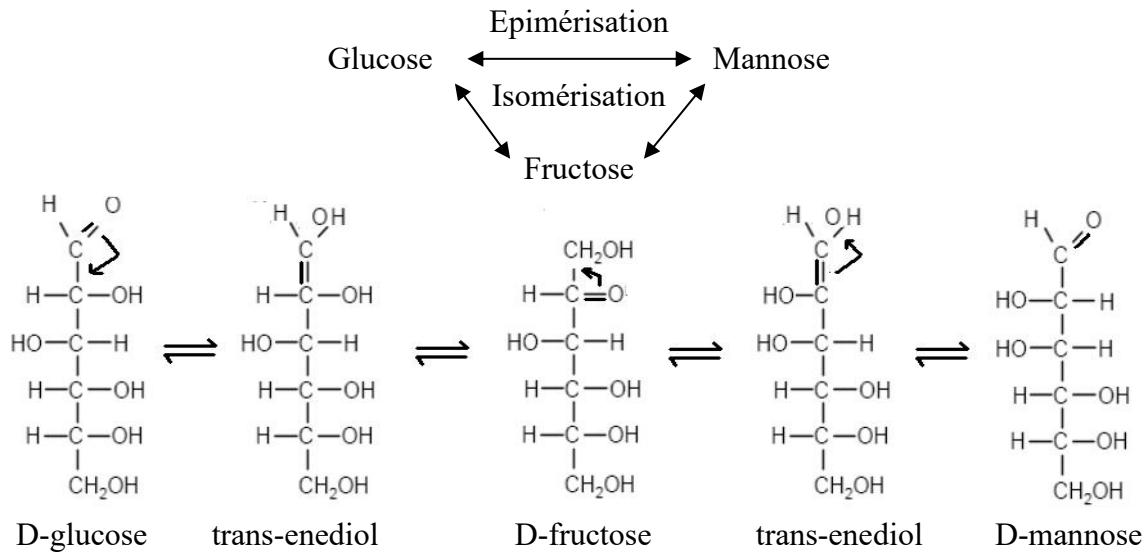


Figure 18 : action des bases sur les oses.

Cette isomérisation est possible par voie enzymatique. Les **épiméras** sont responsables du passage d'un aldose à l'aldose épimère, et les **isomérases** sont responsables du passage de l'aldose au cétose.

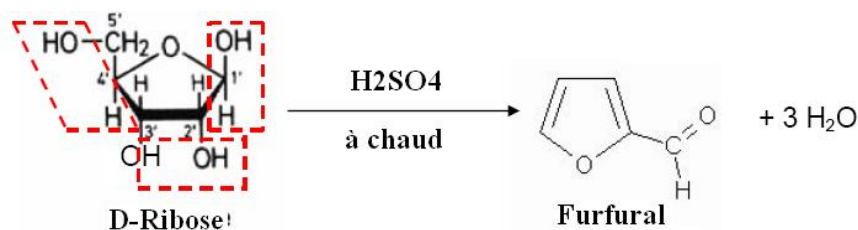
Les bases concentrées dégradent complètement les oses.

➤ Action des acides

Les acides dilués n'ont aucune action sur les oses, sauf l'hydrolyse de la liaison osidique lors de sa présence (rupture du lien osidique).

Les acides concentrés à chaud, déshydratent complètement la molécule d'ose (plusieurs molécules d'eau partent à partir des groupements hydroxyles) et on obtient des dérivés hétérocycliques.

Dans le cas des **pentoses**, on obtient des **furfurales** :



Dans le cas des hexoses, on obtient des hydroxy-méthyl furfurale.



Figure 19 : action des acides sur les oses.

Ces deux dérivés furfuraliques se condensent avec les phénols pour donner une coloration caractéristique. Avec α -naphthol ils donnent une coloration rouge violacé. Cette technique permet le dosage des sucres dans une préparation donnée.

3.5. Les dérivés d'oses

Un certain nombre de structures biochimiques ont des structures très voisines de celle des oses. Dans la cellule, ces composés sont soit libres ou font partie des molécules complexes. Les structures de ces dérivés sont les suivantes :

3.5.1. Les désoxyoses

Dans leur structure un atome d'hydrogène (H) remplace un groupement hydroxyle (OH). Le plus important est le 2-désoxy-D-ribose qui entre dans la composition de l'ADN.

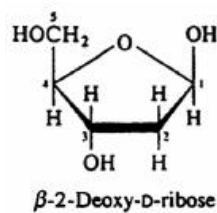


Figure 20 : structure du 2-désoxy-D-ribose.

Deux autres composés font partie de la structure de la paroi bactérienne :

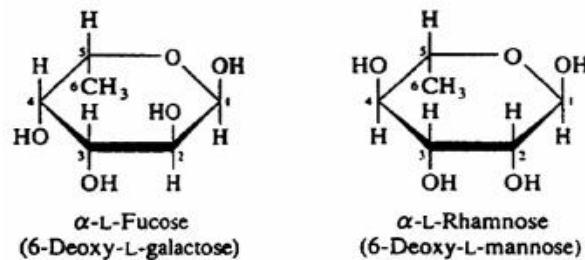


Figure 21 : structure du 6-désoxy-L-galactose et du 6-désoxy-L-mannose.

3.5.2. Les osamines

Ce sont des oses dans lesquels une fonction amine (NH₂) remplace un groupement hydroxyle (OH), généralement porté par le carbone 2. Deux osamines ont un intérêt biologique : la *Glucosamine* et la *Galactosamine*. Dans certains cas on peut avoir le groupement amine sous forme acétyle.

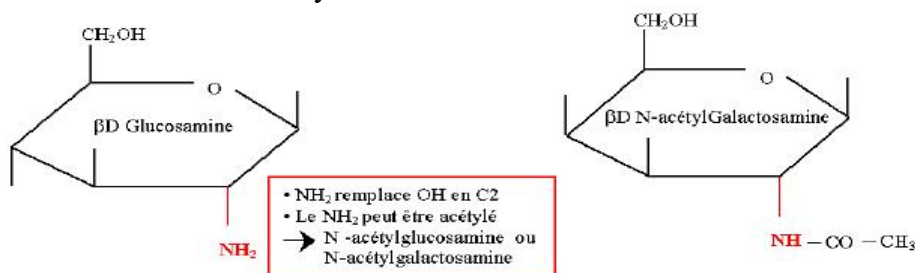


Figure 22 : structure d'un osamine.

Les osamines sont des constituants des glycolipides, des glycosaminoglycanes et des glycoprotéines. Exemple : l'acétyl glucosamine est présent dans la structure de la paroi bactérienne.

3.5.3. L'acide ascorbique ou Vitamine C

C'est un acide hexonique qui comporte une fonction **éne-diol** entre les carbones 2 et 3. Cette liaison est très instable ; elle s'oxyde facilement pour donner l'acide **déhydro-ascorbique**. C'est pourquoi il participe aux réactions d'oxydo-réduction intracellulaires.

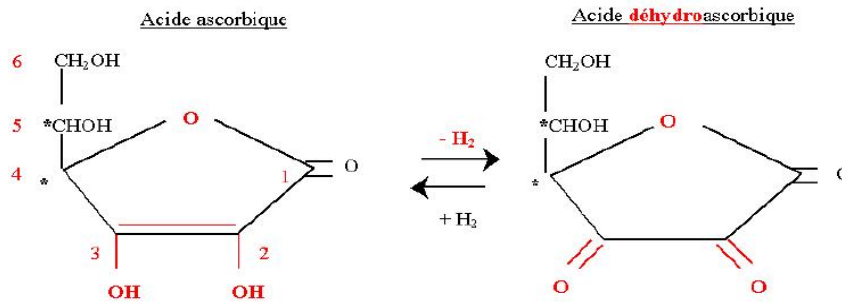


Figure 23 : structure de l'acide ascorbique.

Fonction éne-diol : 2OH portés par 2 C unis par une double liaison.

4. Les osides : saccharides

Un oside est un polymère formé par l'enchaînement de **n** oses, unis entre eux par des liaisons osidiques. Le **n** est très variable : compris entre **2** et **plusieurs milliers**.

Si l'oside n'est formé que d'oses d'un seul type, on parle d'**holoside**. Si plusieurs variétés d'oses sont impliquées, on parle d'**hétéroside**. Dans le cas où **n** est compris entre 2 et 10 l'oside est appelé **oligoside**, et lorsque **n** est supérieur à 10 l'oside est appelé **polyoside**. Selon sa structure il peut s'agir de **polyholoside** ou de **polyhétéroside**.

4.1. Les oligosides

Selon le nombre d'unités d'oses qui les forment, il s'agit de diosides, triosides, tétraosides,.....décaosides.

4.1.1. Les diholosides : disaccharides

➤ Maltose

C'est le produit intermédiaire de l'hydrolyse acide ou enzymatique des polyosides tels que l'amidon et le glycogène. Il est formé de l'union de deux molécules de D-glucose par une liaison α -1,4 glucosidique. C'est donc le : α -D-glucopyranosyl (1-4) D-glucopyranose.

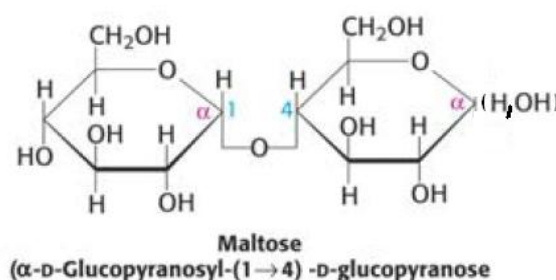


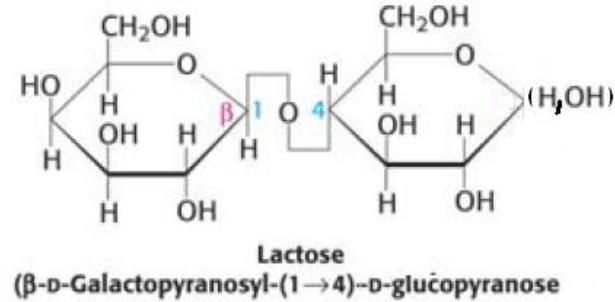
Figure 24 : structure du Maltose.

La fonction semi-acétalique qui reste libre, en solution existe sous les deux configurations α et β en équilibre, est responsable du pouvoir réducteur du maltose.

➤ Lactose

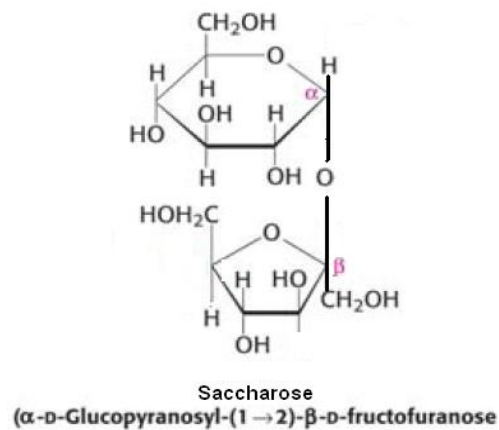
On le trouve dans le lait des mammifères. Il est formé par l'union d'une molécule de D-galactose et une molécule de D-glucose par une liaison β -1,4 galactosidique.

Le lactose est le : β -D-galactopyranosyl(1,4)D-glucopyranose.

**Figure 25** : structure du Lactose.

➤ Saccharose

C'est le plus répandu des diholosides non réducteurs. On le trouve dans de nombreuses plantes et il est particulièrement abondant dans la betterave et la canne à sucre. Il est formé par l'union d'une molécule de α -D-glucose et une molécule de β -D-fructose engagées toutes les deux par leurs fonctions semiacétaliques dans la liaison osidique, et par conséquent il ne possède pas de pouvoir réducteur. Le saccharose est le : α -D-glucopyranosyl(1,2) β -D-fructofuranose.

**Figure 26** : structure du Saccharose.

4.1.2. Les triholosides : trisaccharides

Le plus répandu est le **raffinose**, présent dans de nombreuses plantes et en particulier la betterave où il accompagne le saccharose (on peut l'obtenir à partir des fractions éliminées lors du raffinage du sucre de betterave). Il est formé d'une molécule de α -D-galactose liées par son groupement réducteur à la fonction alcool primaire d'une molécule de α -D-glucose, laquelle est engagée par son groupement réducteur avec le groupement réducteur d'une molécule de β -D-fructose. Donc il est non réducteur.

Le raffinose est le : α -D-galactopyranosyl(1,6) α -D-glucopyranosyl(1,2) β -D-fructofuranose.

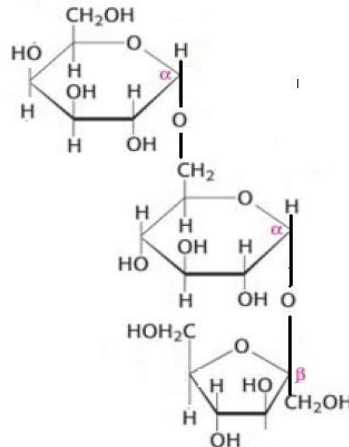


Figure 27 : structure du Raffinose.

4.1.3. Les polyholosides

Les polyholosides ou homopolysides sont formé par condensation d'un grand nombre de molécules identiques d'oses.

➤ L'amidon

C'est la forme de réserve glucidique chez les végétaux. On le trouve souvent sous forme de grains d'amidon dont la morphologie varie selon l'espèce végétale. Le plus souvent il est formé de deux constituants :

* L'amylose

C'est un polyholoside à chaine linéaire, formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -(1,4)glucosidiques. Il possède une masse moléculaire qui varie de 150.000 et 600.000. Ces chaines sont de longueur variable et peuvent s'associer par le jeu de liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles, et former ainsi des structures assez compactes.

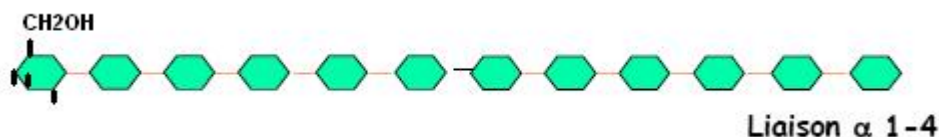


Figure 28 : structure de l'amylose.

* L'amylopectine (ou isoamylose)

C'est des polyholosides dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs millions. Leur chaine est formée d'une chaine principale identique à celle de l'amylose, sur laquelle viennent s'attacher par des liaisons α -(1,6)glucosidiques des chaines latérales (ramifications) ayant la même structure que la chaine principale et dont la longueur varie de 20 à 25 unités de glucose.

Il est à noter que certains amidons ne contiennent que l'amylopectine.



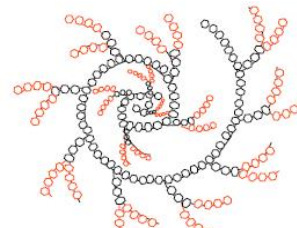
Figure 29 : structure de l'amylopectine.

➤ Le glycogène

C'est la forme de stockage du glucose chez les animaux (localisé essentiellement au niveau hépatique et musculaire) et dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs dizaines de millions. La structure du glycogène est la même que celle de l'amylopectine, cependant le glycogène est souvent plus ramifié et comporte donc davantage de liaisons α -(1,6)glucosidiques. La longueur moyenne des chaînes varie de 10 à 15 unités de glucose.



Amidon



Glycogène

Figure 30 : structure de l'amidon et du glycogène.

➤ La cellulose

C'est la substance principale responsable de la structure des parois cellulaires des végétaux. Elle n'est pas hydrolysable par les enzymes présents dans le tube digestif de l'homme de sorte qu'elle n'a pas l'importance alimentaire de l'amidon. Cependant les ruminants et divers insectes xylophages peuvent l'utiliser grâce aux microorganismes présents dans leurs tubes digestifs.

La cellulose est constituée par des liaisons β -(1,4) glucosidiques. Ces chaînes s'associent étroitement les unes aux autres par des liaisons hydrogène formant ainsi des structures fibreuses compactes et insolubles.

Le poids moléculaire minimum de la cellulose de différentes sources varie de 50.000 à 2.500.000 selon les espèces. Dans les parois des cellules végétales, les fibrilles de cellulose forment autour de la cellule un réseau serré de structures régulières et parallèles. Ces fibrilles sont cimentées par une substance fondamentale comportant trois autres polymères : l'hémicellulose, la pectine et l'extensine.

➤ Les dextrines

Ces polyholosides sont formés d'unités de glucose liées en α -(1,6). Sur cette chaîne principale sont greffées par des liaisons α -(1,4) des chaînes plus courtes. On trouve les dextrines comme formes de réserve de diverses bactéries et levures.

Suivant les espèces, les ramifications peuvent s'effectuer par différents types de liaisons : (1,2), (1,3) ou (1,4).

5. Les Hétérosides

Sont regroupés sous le terme d'hétérosides des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules, sont désignés très souvent sous le terme de **glycoconjugués**. On peut distinguer :

- Les **glycolipides** : polysides liés à des lipides ;
- Les **protéoglycannes (PG)** : polysides très longs (les glycosaminoglycannes) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%) ;
- Les **glycoprotéines (GP)** : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%) ;
- Les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides ;
- Les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète) (Bakri, 2016).

Chapitre deuxième : les lipides

Introduction

Les lipides sont des substances insolubles en milieu aqueux, mais solubles dans les solvants organiques : éthanol, chloroforme, éther, ... Ce sont les **huiles** (liquides) et les **graisses** (gélifiées ou solides). Ils *représentent environ 20 % du poids du corps*.

Ces substances sont caractérisées par la présence d'**acides gras** dans leurs molécules.

Les lipides possèdent des rôles essentiels :

- Rôle principalement énergétique, constituant une réserve considérable d'énergie disponible pour l'organisme. Ils peuvent être stockés en grande quantité dans les cellules adipeuses. Ces lipides sont appelés **lipides de réserve** (lipides simples).
 - *Ils sont une réserve énergétique mobilisable : 1g lipides → 9 Kcal.*
- Contribution à la structure des parois, membranes, gaines. Ce sont des **lipides de structure** (lipides complexes).
- Rôle de transporteurs comme les lipoprotéines sériques, de protection et de défense comme les prostaglandines.
- Participation à la synthèse de certaines hormones stéroïdes (ex : le cholestérol) et certaines vitamines liposolubles : vitamines A, D, E et K.

1. Classification

Les lipides sont classés d'après les éléments qu'ils contiennent en :

1.1. Lipides simples

Ce sont des composés qui ne contiennent dans leurs molécules que du **carbone**, de l'**oxygène** et de l'**hydrogène**. Leur classification est basée sur la nature de l'alcool qui estérifie les acides gras :

- **Glycérides** : ce sont des esters de **glycérol** et d'acides gras ;
- **Stérides** : ce sont des esters de **stérol** et d'acides gras. Le stérol est un alcool de forme cyclique ;
- **Cérides** : ce sont des esters d'acides gras et d'alcools de longue chaîne aliphatique ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$).

1.2. Lipides complexes

Ils sont constitués des mêmes éléments que les lipides simples, mais ils possèdent en plus dans leurs molécules : de l'azote (N), du phosphore (P), ou des oses. On distingue, les glycérophospholipides, les sphingolipides et les plasmogènes.

2. Les acides gras

2.1. Structure

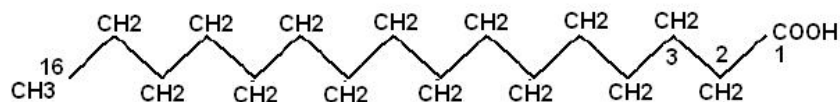
Ce sont des constituants caractéristiques des lipides. Ils sont peu abondants à l'état libre. Ce sont des acides généralement **monocarboxyliques** (COOH), **non ramifiés**, à **nombre pair** d'atomes de carbone, comprenant **au moins 4 carbones**. Ils peuvent être **saturés** ou possédant une ou plusieurs doubles liaisons (**insaturés**).

Par convention, on numérote les atomes de carbone à partir de celui qui porte la fonction **carboxyle**.

2.1.1. Les acides gras saturés

Leur formule est : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. Leur point de fusion est d'autant plus élevé que le nombre d'atomes de carbone est grand (Weil, 1995).

La structure des acides gras les plus simples est du type :



Les principaux acides gras sont les suivants : indiqués avec le nombre de carbone et le point de fusion.

- Acide butyrique : C_4 $F = -8^\circ\text{C}$
- Acide myristique : C_{14} $F = +54^\circ\text{C}$
- Acide palmitique : C_{16} $F = +63^\circ\text{C}$
- Acide stéarique : C_{18} $F = +69^\circ\text{C}$
- Acide lignocérique : C_{24} $F = +84^\circ\text{C}$

Les acides gras sont insolubles dans l'eau car la majeure partie de la molécule (celle formée de CH_2) est hydrophobe. Seul le radical carboxylique est hydrophile. Ce caractère explique la disposition des lipides dans la membrane plasmique (Weil, 1995).

2.1.2. Les acides gras insaturés

Ils comportent **au moins** une double liaison $\text{C} = \text{C}$, c'est à dire qu'ils ne sont pas saturés en hydrogène. Un certain nombre d'acides gras importants ont une ou plusieurs doubles liaisons. Les acides gras *non saturés* (ou *désaturés*) ont un point de fusion toujours beaucoup plus bas que les acides gras saturés à même nombre d'atomes de carbones.

On indique la place de la double liaison par Δ suivi du numéro du carbone. Le carbone n° 1 étant celui porteur du carboxyle (COOH). On distingue :

➤ *Les acides gras monoinsaturés :*

Ils ne comportent qu'une seule double liaison. Deux acides gras important à 16 et 18 atomes de carbones (Weil, 1995) :

- L'acide palmitoléique : Δ^9 C₁₆ (F= +0.5°C) : CH₃-(CH₂)₅-CH=CH-(CH₂)₇-COOH
- L'acide oléique : Δ^9 C₁₈ (F= +16°C) : CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH
- l'acide nervonique : Δ^{15} C₂₄ : CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₁₃-COOH (dans les cellules nerveuses).

➤ **Les acides gras polyinsaturés :**

Ils comportent plusieurs doubles liaisons. Les doubles liaisons ne sont généralement pas conjuguées (elles sont séparées par un méthylène -CH₂-), mais on rencontre des cas de conjugaison chez certains végétaux. Les acides gras à plusieurs doubles liaisons sont indispensables pour l'homme, qui ne peut les synthétiser. Les principaux sont :

*** Deux doubles liaisons :**

l'acide linoléique : $\Delta^{9,12}$ C₁₈ (F= -5°C) : CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

*** Trois doubles liaisons :**

l'acide linoléique : $\Delta^{9,12,15}$ C₁₈ (F= -11°C) : CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

*** Quatre doubles liaisons :**

l'acide arachidonique : $\Delta^{5,8,11,14}$ C₂₀ (F= -50°C).

2.1.3. Les acides gras hydroxylés

* Saturés : l'acide cérébronique : C₂₄. CH₃-(CH₂)₂₁-CH-OH-COOH

* Insaturé : l'acide ricinoléique : C₁₈. CH₃-(CH₂)₅-CH-OH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

2.1.4. Les acides gras inhabituels ou spéciaux

Certaines structures particulières peuvent se rencontrer ; ramification, nombre impair d'atomes de carbones, les deux (ramification et nombre impair d'atomes de carbone), triple liaison, cyclisation.

Exemple : Acide gras ramifié. L'acide 15 méthyl-héxadécaénoïque : (CH₃)₂-CH-(CH₂)₁₃-COOH

Ce type d'acides gras est particulièrement abondant chez les bactéries GRAM positif (G⁺).

2.2. Propriétés physiques

2.2.1. Le point de fusion

Dans la série des acides gras saturés naturels, le point de fusion croît avec la condensation d'atomes de carbone. Les termes inférieurs, jusqu'à l'acide caprique C₁₀ (F=31,5°C) sont liquides à température ambiante. Puis on a des acides gras solides, l'acide laurique C₁₂ (F=44°C).

L'introduction dans la chaîne d'une double liaison provoque un abaissement du point de fusion. La présence de plusieurs doubles liaisons ne fait qu'accentuer le phénomène (Weil, 1995).

Tableau 2 : point de fusion de certains acides gras.

Acide gras	Point de fusion (°C)
------------	----------------------

C ₁₈ : 0 (double liaison)	69
C ₁₈ : 1 double liaison	16
C ₁₈ : 2 doubles liaisons	-5
C ₁₈ : 3 doubles liaisons	-11

2.2.2. Le point d'ébullition

Pour les acides gras saturés, le point d'ébullition (P.E) croit avec le poids moléculaire. Au-delà de l'acide laurique (C₁₂) sous pression ordinaire, on a décomposition avant ébullition (Acide palmitique C₁₆. PE=390°C). L'introduction d'une ou plusieurs doubles liaisons ne modifie que peu le point d'ébullition.

2.2.3. La solubilité

Les acides gras de 1 à 4 atomes de carbones sont solubles dans l'eau à toute proportion. Puis la solubilité décroît rapidement pour devenir pratiquement nulle au-delà de C₁₂. La solubilité dans l'eau est en effet due au groupement COOH polaire. La chaîne aliphatique étant hydrophobe, il vient un point où l'insolubilité de chaîne l'emporte sur la solubilité du groupement hydrophile COOH. Pour les acides gras insaturés naturels, ils sont tous à plus de 10 Carbone ; ils sont insolubles.

Les acides gras, qui sont des substances lipidiques sont solubles dans les solvants organique. Pour les acides gras saturés, la solubilité décroît, quelque soit le solvant considéré, avec la longueur de la chaîne. Elle croit avec la température.

L'insaturation accroît la solubilité, et à longueur de chaîne égale les acides gras insaturés sont d'autant plus solubles qu'il y a de doubles liaisons. Ils conservent cette solubilité élevée à basse température (-30°C à -70°C).

2.3. Propriétés chimiques

2.3.1. Propriétés dues au groupement carboxylique (COOH)

A. Saponification ou salification

Les acides gras sont des acides faibles. Ils réagissent avec les bases minérales pour donner des sels ou (**savon**). Les plus connus sont les savons de Na (sodium) et K (potassium).



Ces savons de bases alcalines sont solubles dans l'eau et ont des caractéristiques de détergence. On les prépare par action de NaOH ou KOH sur les acides gras, ou plutôt sur les matières grasses (huiles et graisses).

* **Indice d'acidité** : c'est la mesure de la quantité d'acides gras libres se formant au cours du temps, principalement sous l'action des lipases microbiennes. Elle s'exprime par le nombre de **mg de potasse (KOH)** nécessaires pour neutraliser les acides gras présents par **1 g de matière grasse**.

* **Indice de saponification** : correspond au nombre de **mg de potasse** nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans **1 g de matière grasse**. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de plus faible poids moléculaire.

B. Estérification

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

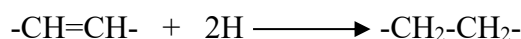


Les matières grasses sont des esters du **glycérol** et d'**acide gras**.

2.3.2 Propriétés dues à la présence de doubles liaisons

A. Hydrogénation

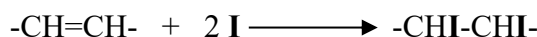
En présence d'un catalyseur convenable, la ou les doubles liaisons d'un acide gras insaturé peuvent fixer deux atomes d'hydrogène par double liaison en donnant l'acide saturé correspondant. C'est-à-dire un corps dont le point de fusion est nettement supérieur (une vingtaine de °C au minimum par double liaison saturée).



Cette technique appliquée industriellement est largement utilisée dans la fabrication de corps gras pour modifier la consistance des huiles et graisses tel que la fabrication de la margarine alimentaire. La margarine est constituée d'une émulsion stabilisée d'huiles et de graisses végétales (phase solide 85%) et d'eau (phase liquide 15%). Sa fabrication commence par une hydrogénation plus ou moins forte des huiles et des graisses puis un barattage suivi d'un refroidissement.

B. Halogénéation ou fixation des Halogènes

Il s'agit d'une réaction générale des doubles liaisons qui fixent facilement une molécule d'halogènes. Une des applications de cette propriété est la détermination de l'**indice d'iode** qu'on utilise d'un point de vu analytique pour évaluer le degré d'insaturation des acides gras entrant dans la constitution d'un lipide.



***Indice d'iode** : c'est la quantité en **g d'iode** que peuvent fixer **100g de matière grasse**.

C. Oxydation

➤ Oxydation par les réactifs chimiques

Si l'on fait réagir un oxydant relativement fort comme le KMnO₄ concentré en milieu alcalin, on provoque la rupture de la chaîne au niveau de la double liaison avec formation de deux acides dont l'identification permet de déterminer l'emplacement de la double liaison :

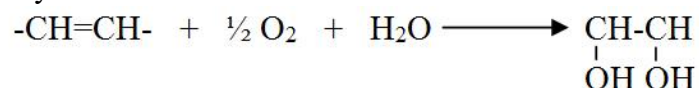


Ainsi par oxydation poussée de l'**acide oléique**, on obtient :

- l'**acide pélargonique**, monoacide en C₉ : CH₃-(CH₂)₇-COOH

- l'**acide azélaïdique**, diacide en C₉ : HOOC-(CH₂)₇-COOH

Si l'on opère par contre avec des oxydant doux tel que le KMnO₄ dilué en solution alcaline, on a simplement hydroxylation de la double liaison et formation d'un dérivé hydroxylé :



➤ *Auto-oxydation à l'air*

La réaction d'oxydation spontanée des acides gras et de leurs esters abandonnés au contact de l'air a été beaucoup étudiée. Elle conduit en effet à la rupture des chaînes carbonées avec formation de produits volatils, carboxylés en général, à odeur souvent désagréable. Cette réaction est à l'origine d'une altération courante des matières grasses naturelles appelée « **le rancissement** ».

➤ *Oxydation enzymatique*

On s'intéresse actuellement à des phénomènes enzymatiques qui provoquent dans les graines de céréales ou des légumineuses et leurs dérivés (farines) des altérations du goût de type rancissement ou des décolorations (par destruction des pigments caroténoïdes ou même des chlorophylles).

Ces réactions sont catalysées par les lipoxygénases ou lipoxydases qui catalysent la fixation d'oxygène O₂ atmosphérique au niveau des doubles liaisons non conjuguées d'acides gras **di-** ou **tri-**insaturés de type linoléïque ($\Delta^{9,12}$ C₁₈) ou linoléinique ($\Delta^{9,12,15}$ C₁₈) avec formation d'hydroperoxyde.

3. Les glycérides ou Acylglycérols

3.1. Définition

Les glycérides sont des lipides simples. Ce sont des esters d'**acides gras** et du **glycérol**. Le glycérol est un tri alcool, liquide visqueux, incolore et de saveur sucrée dont la formule est :



Les glycérides sont présents dans la quasi-totalité des tissus, en particulier les tissus adipeux (90% des lipides).

3.2. Structure

Une molécule de glycérol peut estérifier **1**, **2** ou **3** molécules d'acides gras, ce qui donne respectivement des **mono**, **di**, ou **triglycérides**.

3.2.1. *Les monoglycérides*

Résultent de l'estérification d'une fonction hydroxyle du glycérol par un acide gras. On distingue deux configurations :

α -monoglycéride et β -monoglycéride selon si l'acide gras estérifie la fonction la fonction alcool secondaire ou primaire.



Figure 31 : structure d'un monoglycéride.

3.2.2. *Les diglycérides*

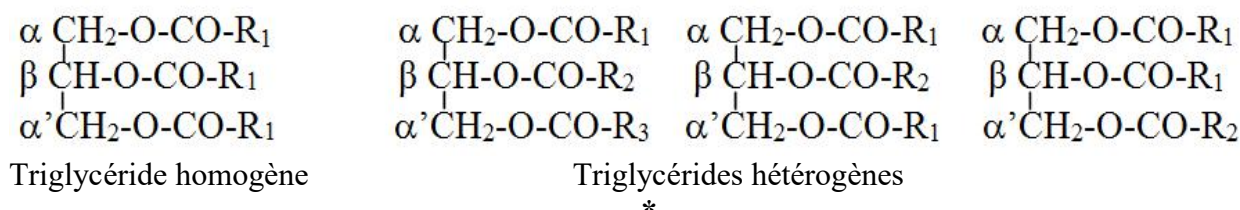
Résultent de l'estérification de deux fonctions hydroxyles du glycérol par deux acides gras identiques ou différents.

**Figure 32** : structure d'un diglyc}ride.

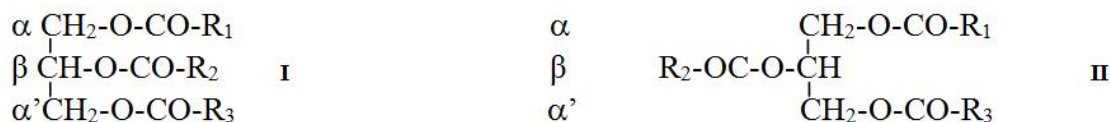
Si $R_1=R_2$ (les deux acides gras sont identiques), le diglyc}ride est dit homog}ne. Dans le cas contraire (les deux acides gras sont diff}rents), le diglyc}ride est h}t}rog}ne.

3.2.3. Les triglyc}rides

R}sultent de l'est}rication des trois fonctions hydroxyles du glyc}rol par trois acides gras identiques ou diff}rents. S'il s'agit du m}me acide gras, le triglyc}ride est homog}ne (ou simple) et s'il s'agit d'acides gras diff}rents, le triglyc}ride est h}t}rog}ne (ou complexe, ou mixte).

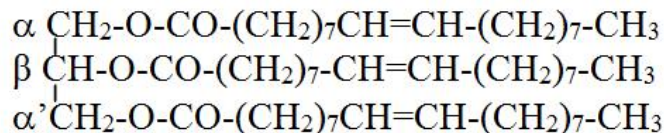
**Figure 33** : structure d'un triglyc}ride.

Dans le cas des triglyc}rides, le carbone β du glyc}rol est asym}trique. Deux isom}res sont possibles :

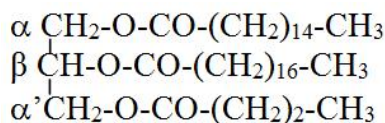
**Figure 34** : isom}res d'un triglyc}ride.

La plupart des glyc}rides naturels sont de type **II**.

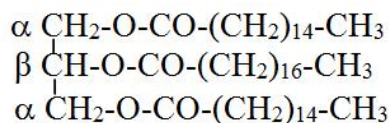
- Quelques exemples de triglyc}rides :



Triol}ne



α -palmito- β -st}aro- α' -butyrine



dipalmito-st}arine : (α -palmito- β -st}aro- α' -palmitine)

Figure 35 : exemples de triglyc}ride.

3.3. Propriétés physiques

3.3.1. Solubilité

Les glycérides sont solubles dans le benzène, le chloroforme, l'éther, l'alcool à chaud et l'acétone. Cependant, ils sont insolubles dans l'eau.

3.3.2. Point de fusion

Leur point de fusion dépend de leur composition en acides gras. Il est inversement proportionnel à la quantité d'acides gras insaturés. Le point de fusion diminue lorsque le nombre d'acides gras insaturés augmente.

3.4. Propriétés chimiques

3.4.1. Hydrolyse des glycérides

Les liaisons esters sont facilement hydrolysables, soit dans un milieu acide ou en présence d'enzymes.

A. Hydrolyse acide : en présence de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 5%, les liaisons esters sont rompues en donnant dans l'hydrolysate, un mélange de glycérol et d'acides gras.



Figure 36 : hydrolyse acide d'un triglycéride.

B. Hydrolyse enzymatique : par action des Lipases Pancréatiques, on observe une hydrolyse conduisant au même résultat final que celui de l'acide. Mais l'hydrolyse enzymatique se fait de manière progressive, en passant par les étapes intermédiaires de diglycérides et de monoglycérides.

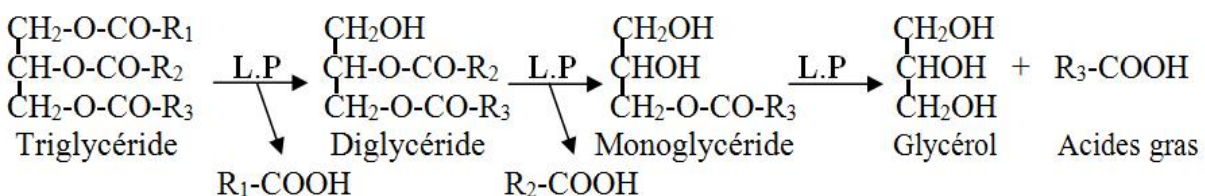


Figure 37 : hydrolyse enzymatique d'un triglycéride.

3.4.2. Saponification des glycérides

Le traitement d'une **glycérine** par une **base** telle que la potasse, conduit à la formation de **sels** ou de **savons** et du **glycérol** ; c'est la **saponification**. Pour saponifier une molécule de triglycéride, on utilise trois molécules de KOH.

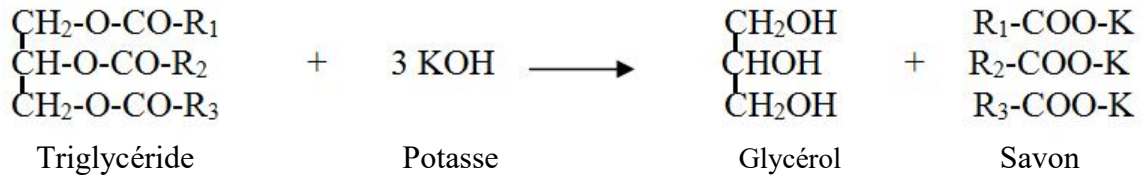


Figure 38 : saponification d'un triglycéride.

3.4.3. Alcoolise des glycérides

Les **glycérides** traités par un **alcool** (méthanol ou éthanol) fournissent des **esters** méthyliques ou éthyliques et du **glycérol**.

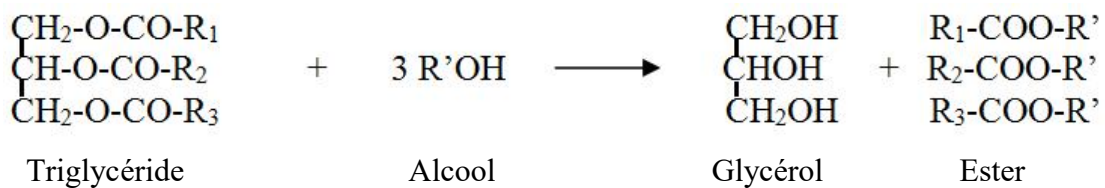
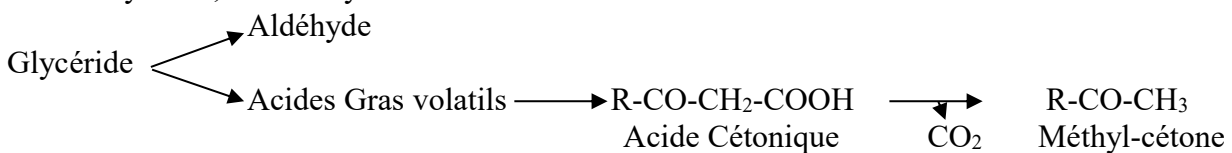


Figure 39 : alcoolise d'un triglycéride.

3.4.4. Rancissement des glycérides

Le rancissement provient de l'oxydation des doubles liaisons des acides gras insaturés en liaisons éthyliques. Cette réaction d'oxydation entraîne la rupture de la chaîne carbonée au niveau de la double liaison en formant des aldéhydes et des acides gras volatils, ce qui donne une odeur rance désagréable des corps gras oxydés.

Cette dégradation peut conduire à des acides cétoniques qui donnent, suite à une décarboxylation, des méthyl-cétones.



4. Les lipides complexes

4.1. Les phosphoglycérides

L'acide phosphorique peut estérifier l'une des fonctions alcool du glycérol pour former un acide glycéro-phosphorique. Les phosphoglycérides sont des esters mixtes ; deux acides gras et un acide phosphorique (acide phosphatidique dans beaucoup de glycérides). Ils possèdent une extrémité polaire ou hydrophile, et une extrémité apolaire ou hydrophobe. De ce fait ils sont appelés : lipides polaires ou amphipatiques.

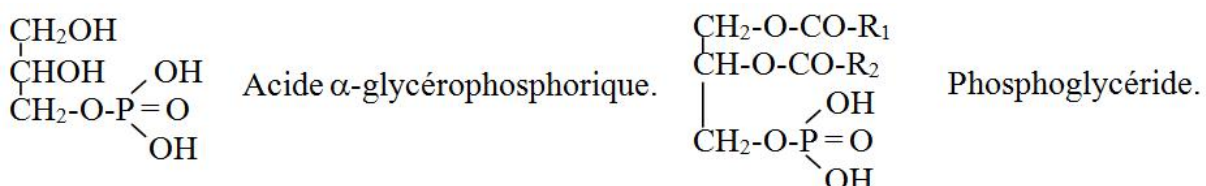


Figure 40 : structure d'un phosphoglycéride.

Les phosphoglycérides majeurs des végétaux supérieurs et des animaux sont :

- La phosphatidyl éthandamine (**Céphaline**), et la phosphatidyl choline (**Lécithine**) qui sont les lipides majeurs des membranes cellulaires.

Les phosphoglycérides sont présents notamment dans le tissu nerveux, cérébral, jaune d'œuf, graines, etc.

4.2. Les sphingolipides

Ce sont d'importants constituants des membranes cellulaires, et sont aussi présents en grandes quantités dans le cerveau et le tissu nerveux. Ce sont des lipides complexes dont l'alcool n'est plus le glycérol mais un **amino-alcool** à longue chaîne, le plus fréquent est la **sphingosine**, lié à un acide gras par sa fonction amine par une liaison amide (non plus une liaison ester comme dans les glycérides).

4.2.1. Sphingomyéline ou sphingophospholipides

La sphingosine est liée d'une part à une phosphoryl-choline par sa fonction alcool primaire et d'autre part à un acide gras par sa fonction amine.

4.2.2. Cérébrosides ou sphingoglycolipides

Les sphingoglycolipides sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs oses. Dans le cas des cérébrosides, l'ose est le galactose ; ce sont donc des galactolipides. Parfois le galactose est estérifié par une molécule d'acide sulfurique, ce qui donne une **sulphatide-cérébroside**. Les sulphatides sont localisées dans le tissu rénal et nerveux.

4.3. Les plasmalogènes

Ce sont des glycérophospholipides dont une molécule d'aldéhyde à longue chaîne est unie par une liaison cemi-acétalique avec une fonction alcool primaire du glycérol. On rencontre ce type de lipides complexes dans les muscles, cœur, sperme, etc.

5. Les lipides insaponifiables

Les cellules contiennent en petite quantité des lipides dits **insaponifiables**. Ce sont des lipides qui ne peuvent être hydrolysés en milieu basique. Certains d'entre eux possèdent des fonctions biologiques très importantes comme dans la synthèse d'hormones et des vitamines.

5.1. Les stérides

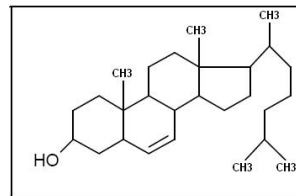
Ce sont des lipides insaponifiables possédant un noyau polycyclique. Les stérides sont le produit d'estérification de la fonction alcool des stérols par des acides gras. Exemple : l'oléate du cholestérol.

Les stéroïdes ou stérols constituent une famille de composés très nombreux et très variés d'activités biologiques très diverses.

5.1.1. Le cholestérol

Le cholestérol est un stéroïde animale de formule $C_{27}H_{45}OH$, répandu chez la plupart des animaux et très rare chez les végétaux et les microorganismes. C'est le stéroïde le plus abondant des membranes et lipoprotéines du plasma sanguin. Son point de fusion est très élevé ($180^{\circ}C$), insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, chloroforme, benzène ou l'alcool à chaud.

Le cholestérol est un précurseur de nombreux autres stéroïdes.



Cholestérol

Figure 41 : structure du cholestérol.

5.1.2. Les acides biliaires

L'acide glycocholique et l'acide taurocholique sont des détergents qui émulsionnent les lipides intestinaux.

5.1.3. Hormones stéroïdes

Les corticostéroïdes sont sécrétés par la corticosurrénale ou cortex-surrénalienne. Ils contrôlent le métabolisme hydrominéral, en déterminant l'élimination rénale du Na et la rétention du K.

5.1.4. La vitamine D

Calciférol ou facteur antirachidique, dont le rôle essentiel est de corriger l'apport calcique ou le déséquilibre dans le rapport Ca/P. Elle accroît l'absorption du calcium et son insolubilisation sur le tissu osseux.

5.2. Les terpènes

Ce sont des constituants lipidiques mineurs des cellules.

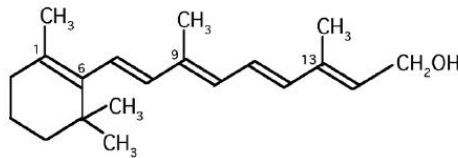
5.2.1. Carotène

Comportent un grand nombre de doubles liaisons conjuguées, ce qui leur confère une coloration jaune ou rouge, tel que les Carotènes α et β qui sont les pigments de la carotte.

5.2.2. Vitamine A

L'organisme scinde en effet le carotène en Rétinal (aldéhyde de la vitamine A), qui peut ensuite être réduit en alcool, le **Rétinol**.

La vitamine A, a un effet sur la croissance de l'animal, la protection des tissus épithéliaux et joue le rôle d'un cofacteur dans le processus de la vision.



Vitamine A : Rétinol

Figure 42 : structure du rétinol (vitaminé A).

Chapitre troisième : les protéines

Introduction

Le terme protéine vient d'un mot grec signifiant : première importance ou, qui tient la première place. Toutes les protéines contiennent : **C**, **N**, **H** et **O**, beaucoup contiennent le soufre et d'autres le phosphore.

Les protéines sont les macromolécules les plus abondantes des cellules vivantes et constituent 50% ou plus de leur poids sec. Elles sont trouvées dans toutes les cellules et dans tous les compartiments cellulaires. Les protéines existent sous une très grande variété ; des centaines de protéines différentes existent dans une même cellule (Lehninger, 1985).

Tous les organismes vivants comportent une quantité importante de protéines qui possèdent des fonctions multiples :

Constituants importants des cellules, des enzymes, substances musculaires (actine et myosine), les anticorps, des transporteurs de gaz respiratoires, substances de défense (kératine des ongles et cheveux), etc.

On distingue deux grands groupes de protéines :

- **Les Homoprotéines** ou **holoprotéines** : constituées uniquement d'enchaînement d'acides aminés,
- **Les Hétéroprotéines** : comportent en plus de l'enchaînement d'acides aminés, un groupement de nature glucidique (glycoprotéine) ou lipidique (lipoprotéine).

Ce sont des molécules de masse molaire élevée et qui libèrent par hydrolyse des acides aminés. Toutes les protéines sont constituées d'un même ensemble de 20 aminoacides liés par covalence en des séquences caractéristiques. Ce groupe de 20 acides aminés peut être considéré comme l'alphabet de la structure protéique (Lehninger, 1985).

1. Les acides aminés

Lorsque l'on traite une protéine par l'HCl 6N à 110°C pendant 24h, elle s'hydrolyse en acides aminés qui ont la même formule générale (sauf la proline).

On trouve en gros **20** Acides Aminés (AA) naturels protéinogènes, combinés ou non soit entre eux, soit avec d'autres molécules.

Les 20 Acides Aminés des protéines sont souvent désignés comme les aminoacides *standards*, *primaires* ou *normaux*, ce qui les distingue d'autres aminoacides présents dans les organismes vivants mais non dans les protéines (Lehninger, 1985).

Les aminoacides standards ont été désignés par des abréviations à 3 lettres et des symboles à 1 lettre (cf. tableau 3).

Tableau 3 : abréviation des aminoacides.

Aminoacide	Abréviation à trois lettres	Abréviation à une lettres(Lehninger, 1985)
Alanine	Ala	A
Arginine	Arg	R
Acide aspartique	Asp	D
Asparagine	Asn	N
Cystéine	Cys	C
Acide glutamique	Glu	E
Glutamine	Gln	Q
Glycine	Gly	G
Histidine	His	H
Isoleucine	Ile	I
Leucine	Leu	L
Lysine	Lys	K
Méthionine	Met	M
Phénylalanine	Phe	F
Proline	Pro	P
Sérine	Ser	S
Thréonine	Thr	T
Tryptophane	Trp	W
Tyrosine	Tyr	Y
Valine	Val	V

1.1. Définition

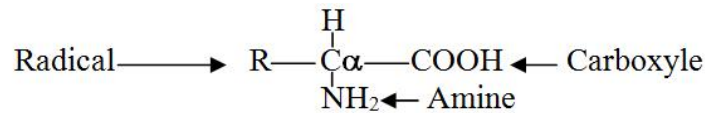
Un acide aminé comporte une fonction amine (NH₂) et une fonction acide (COOH) portées par le même carbone appelé **carbone α**. Les acides aminés sont au nombre de 20. On les distingue généralement par les trois premières lettres de leurs noms. Ex : Alanine **Ala**.

Du point de vue nutritionnel, on distingue les acides aminés indispensables pour l'homme. Ce sont des acides aminés qui ne peuvent être synthétisés par la cellule humaine. Il est indispensable qu'ils soient portés par l'alimentation.

Le rôle essentiel des acides aminés est de former les protéines. Les acides aminés sont aussi des précurseurs de glucides et dans une moindre mesure les lipides. Ils sont aussi précurseurs de certaines hormones.

1.2. Structure des Acides Aminés

A l'exception de la proline, les acides α-aminés ont la même formule générale :



R : radical ou chaîne latérale ; partie variable des acides aminés ;

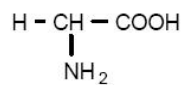
1.3. Classification des Acides Aminés

Cette classification est basée sur la nature du radical **R**.

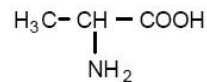
1.3.1. Acides aminés aliphatiques ou neutres

Ce sont des **monoacides monoamines** simples :

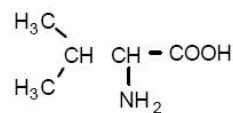
- **Glycine** ou glycolle, ou acide α -amino-acétique : **Gly**



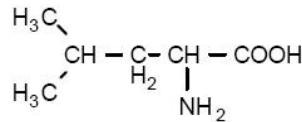
- **Alanine** ou acide α -amino-propionique : **Ala**



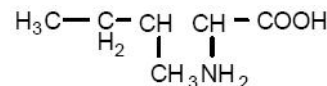
- **Valine** ou acide α -amino-isovalénique : **Val** (indispensable)



- **Leucine** ou acide α -amino-isocaproïque : **Leu** (indispensable)

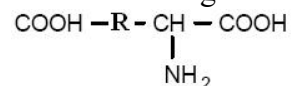


- **Isoleucine** ou acide α -amino- β -méthyl-valénique : **Ile** (indispensable)

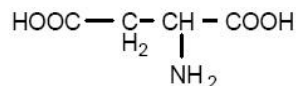


1.3.2. Acides aminés dicarboxyliques (diacides) et leurs amides

Ce sont des **diacides monoamines** de formule générale :



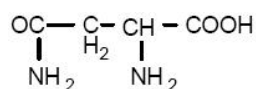
- **Acide aspartique** ou acide amino-succinique : **Asp**



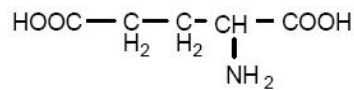
Le plus acide des acides aminés

L'amidification de cet acide aminé conduit à la formation d'un amide, l'**asparagine**.

- **Asparagine** : **Asn**

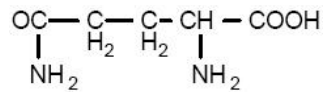


- **Acide glutamique** ou
acide α -amino-glutarique : **Glu**



L'amidification de cet acide aminé conduit à la formation d'un amide, la **glutamine**.

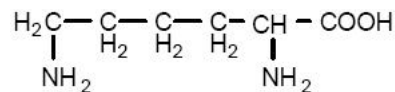
- **Glutamine** : **Gln**



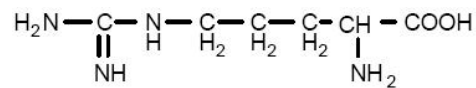
1.3.3. Acides aminés basiques

Ce sont des monoacides **diamines** :

- **Lysine** ou
acide α - ϵ -diamino-caproïque : **Lys**



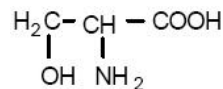
- **Arginine** ou
acide α -amino- δ -guanido-valénique : **Arg**



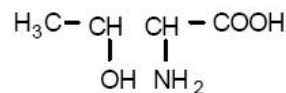
1.3.4. Acides aminés alcools ou hydroxylés

Ce sont des monoacides monoamines alcool :

- **Sérine** ou
acide α -amino- β -hydroxy-propionique : **Ser**



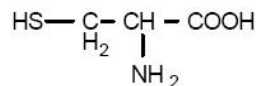
- **Thréonine** ou
acide α -amino- β -hydroxy-butyrrique : **Thr**
(indispensable)



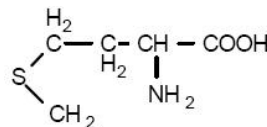
1.3.5. Acides aminés soufrés

Ce sont des monoacides monoamines soufrés :

- **Cystéine** ou
acide α -amino- β -mercapto-propionique : **Cys**



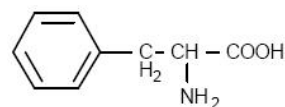
- **Méthionine** ou
acide α -amino- γ -méthyl-mercapto-butyrrique :
Met (indispensable)



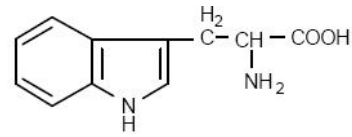
1.3.6. Acides aminés aromatiques

Ce sont des acides aminés cycliques :

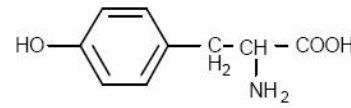
- **Phénylalanine** ou
acide α -amino- β -phényl-propionique : **Phe**
(indispensable)



- **Tryptophane** ou
acide α -amino- β -indole-propionique : **Trp**
(indispensable)

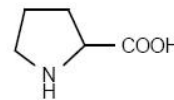


- **Tyrosine** ou
acide α -amino- β -(para-hydroxy-phényl)-
propionique : **Tyr**

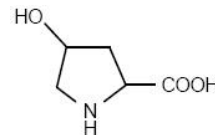


1.3.7. Acides aminés hétérocycliques

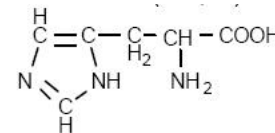
- **Proline** ou acide pyrrolidine-2-carboxylique : **Pro**



- Hydroxyroline :



- **Histidine** ou
acide α -amino- β -imidazole-propionique : **His**



1.4. Propriétés physico-chimiques des Acides Aminés

1.4.1. Propriétés physiques

➤ Isomérisation optique

Tous les acides aminés, à l'exception de la glycine qui a deux **H** sur le carbone α , ont un carbone α asymétrique (les quatre valences sont liées à des atomes ou à des groupements différents). On distingue donc pour chaque aminoacide un isomère D, et un isomère L. Selon Fisher, on écrit les aminoacides de la série D avec le groupement aminé (NH_2) à droite, et ceux de la série L avec le NH_2 à gauche. L'appartenance à la série D ou L n'a rien à voir avec le sens dans lequel l'acide aminé fait dévier le plan de la lumière polarisée. Ce sens peut être spécifié par un signe (+) ou (-) placé devant le nom de l'acide aminé (exemple L (-) leucine).

Les aminoacides constitutifs des protéines sont tous de la série L.

Il faut signaler que les dénominations L et D sont actuellement remplacées en chimie organique par les symboles S (du latin Sinistrum : gauche) et R (Rectum : droit). On parlera donc, par exemple, de S-alanine (L) et de R-alanine (D).

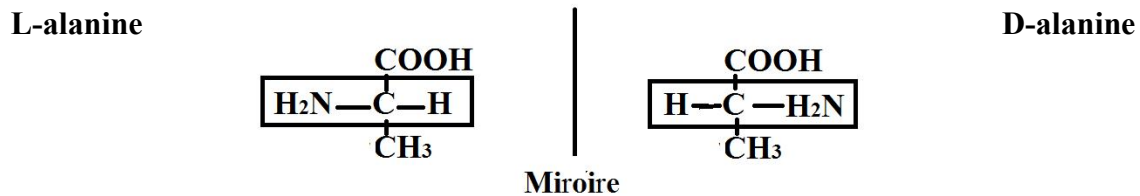


Figure 43 : structure des isomères optiques de l'alanine.

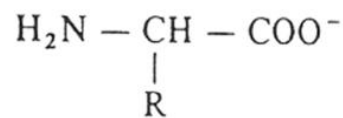
➤ Solubilité

Les acides aminés sont solubles dans l'eau, plus faiblement solubles dans l'alcool. La solubilité dans les solvants apolaires dépend de leur chaîne latérale.

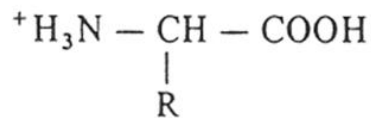
➤ Ionisation

Tous les aminoacides possèdent au moins deux groupes ionisables, le **carboxyle** et l'**amine** ; ils sont amphotères :

- le groupement carboxyle d'un aminoacide peut céder un proton et il apparaît un **anion** :



- le groupement aminé peut fixer un proton et former ainsi **cation** :



1.4.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques sont dues à l'existence d'un groupe carboxyle, d'un groupe amine, à la coexistence de ces deux groupes et à la structure du radical **R** (Kamoun, 2015).

Les réactions chimiques des aminoacides peuvent être rangées donc sous quatre catégories :

- **Réactions du groupement carboxyle (COOH) ;**
- **Réactions du groupement amine (NH₂) ;**
- **Réactions nécessitant la présence simultanée d'un carboxyle et d'une amine ;**
- **Réactions du radical R.**

➤ Réactions du groupement carboxyle (COOH)

- Formation des sels (estérification)

Cette propriété peut être utilisée pour titrer les aminoacides, mais en raison de la faible dissociation du carboxyle il faut aller à des pH élevés (11 ou 12) pour avoir la saturation totale.

- Décarboxylation

La décarboxylation des amino-acides est aisément obtenue par chauffage dans un solvant inerte ; elle conduit à la formation d'**amines**, dont certaines jouent un rôle biologique essentiel (histamine, tyramine) (Kamoun, 2015). Cette réaction a lieu enzymatiquement dans les cellules vivantes (Seve, 2010).

➤ Réactions du groupement amine (NH₂)

- N-Alkylation et N-arylation

Les H du NH₂ peuvent être remplacés par des radicaux :

- aliphatiques, dont le plus simple est CH₃ ; on peut obtenir des dérivés N-méthylés, N-diméthylés et N-triméthylés.
- aromatiques, tels que les dérivés dinitrophénylés (DNP) que l'on utilise pour la détermination de l'acide aminé N-terminal des protéines.

- Action du formol

Le formol ou formaldéhyde réagit sur le NH₂ des aminoacides à température ordinaire et à pH neutre pour former des dérivés dihydroxyméthylés qui sont des amines tertiaires.

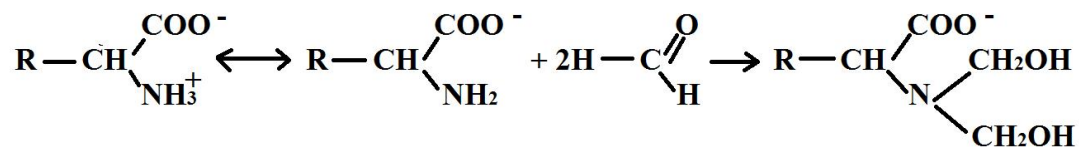


Figure 44 : formation d'un dérivé dihydroxyméthylé par action du formol sur un aminoacide.

- Action de l'acide nitreux

L'acide nitreux réagit sur le groupement NH₂ en libérant de l'azote qui peut être dosé (figure 1.6). C'est le principe de la méthode de Van Slyke pour déterminer les groupes NH₂ libres des aminoacides, des peptides ou des protéines (par exemple suivre l'hydrolyse d'une protéine).

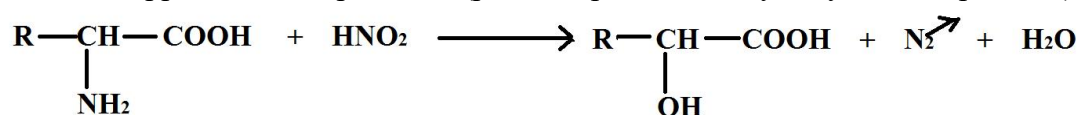


Figure 45 : formation d'un acide hydroxylé et dégagement d'azote par action de l'acide nitreux sur un aminoacide.

- Désamination

La désamination et la transamination, provoquant la disparition du groupement aminé, sont deux réactions enzymatiques très importantes.

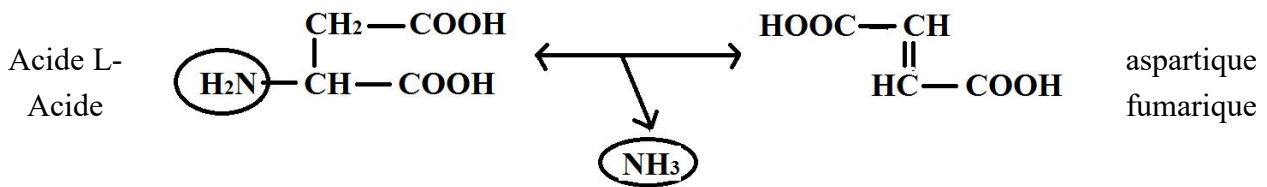


Figure 46 : désamination de l'acide aspartique en acide fumarique.

➤ Réactions nécessitant la présence simultanée d'un carboxyle et d'une amine

- Réaction avec la ninhydrine

Cette réaction comporte plusieurs étapes : dans un premier temps on observe la formation de ninhydrine réduite, cependant que l'acide aminé se transforme en iminoacide ; celui-ci s'hydrolyse en α -céto-acide qui est décarboxylé en un aldéhyde ayant un atome de moins que l'acide aminé de départ ; ceci peut permettre de déterminer l'acide aminé par identification de l'aldéhyde obtenu.

- Liaison amide substituée entre 2 acides aminés

Une liaison amide substituée ou *liaison peptidique* (-CO-NH-) peut s'établir entre deux acides aminés, l' α -COOH de l'un étant lié au α -NH₂ de l'autre. C'est cette liaison qui unit les acides aminés dans les peptides et les protéines.

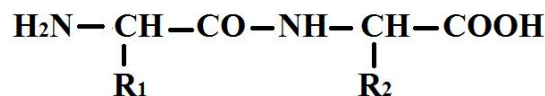


Figure 47 : liaison peptidique entre deux acides aminés.

➤ Réactions du radical R

Étant donné que tous les α -COOH et les α -NH₂ sont engagés dans des liaisons peptidiques, il est évident que ce sont essentiellement les radicaux R qui confèrent leurs propriétés chimiques aux protéines.

La réactivité de ces radicaux est souvent atténuée par des encombrements stériques ou par leur participation à la configuration tridimensionnelle des protéines.

2. Les peptides

Les peptides et les protéines sont formés par des enchaînements d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.

On distingue :

- les *oligopeptides* : dipeptides (union de 2 acides aminés), tripeptides (3 acides aminés).
- les *polypeptides* : à partir des tétrapeptides.

2.1. Classification

Les peptides sont distingués en **oligopeptides** et polypeptides selon que le peptide est formé de l'union de moins de 4 ou d'au moins 4 aminoacides.

Il ya des peptides ayant des structures diverses :

- peptides **linéaires** (avec un NH₂ libre à l'une des extrémités et un COOH libre à l'autre) ;
- peptides **ramifiés** (branchement d'un ou plusieurs aminoacides sur la chaîne peptidique linéaire) ;
- peptides **cycliques** (qui n'ont ni extrémité N-terminale, ni extrémité C-terminale) ;
- peptides **semi-cycliques** (n'ayant qu'une seule extrémité, soit N-terminale soit C-terminale).

2.2. Nomenclature

Un aminoacide incorporé dans une chaîne peptidique perd un H (du NH₂) et un OH (du COOH), ou l'un des deux si c'est un aminoacide terminal ; il est alors appelé **résidu** d'acide aminé, et on le désigne en ajoutant le suffixe « yl » à la racine du nom (Alanyl, Tyrosyl, ..).

Les chaînes polypeptidiques sont décrites en commençant par le groupe amino-terminal (appelé **N-terminal**) en donnant ensuite le nom de chaque résidu, toujours avec le suffixe « yl », jusqu'au groupe carboxy-terminal (**C-terminal**).

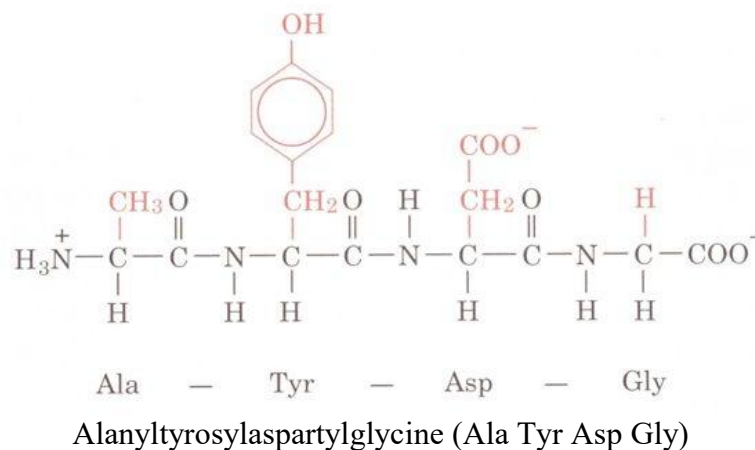


Figure 48 : enchainement des acides aminés dans un peptide.

3. Les protéines

Les acides aminés d'une chaîne protéique sont liés de manière covalente par des liaisons amides souvent appelées **liaisons peptidiques**. Pour cette raison on appelle également **polypeptides** les protéines (Petsko et Ringe, 2004).

Les protéines sont des polypeptides dans lesquelles, en plus des liaisons peptidiques unissant les aminoacides, d'autres types d'interactions interviennent pour conférer à la protéine une structure tridimensionnelle.

La taille à partir de laquelle un polypeptide est appelé *protéine* n'est pas fixée de manière stricte ; en général cette appellation est réservée aux polypeptides de masse moléculaire > 10000 et qui ne dialysent pas à travers une membrane de cellophane.

3.1. Conformation tridimensionnelle des protéines

On connaît quatre niveaux de structure protéique. Les protéines sont des polymères constitués de 20 acides aminés différents reliés par des liaisons peptidiques. Aux températures physiologiques et en solution aqueuse, les chaînes polypeptidiques des protéines se replient en une forme qui est la plupart du temps globulaire.

La séquence des différents acides aminés dans une protéine, qui est déterminée directement par la séquence des nucléotides dans le gène qui la code, constitue sa **structure primaire**. Celle-ci détermine à son tour la façon dont la protéine se replie en des structures de niveau plus complexe. La **structure secondaire** de la chaîne polypeptidique peut prendre la forme d'*hélice alpha* ou de *chaînes bêta*, formées à la suite d'interactions régulières par le biais de liaisons hydrogène entre des groupements N-H et C=O dans les parties invariantes des acides aminés du squelette polypeptidique ou chaîne principale. Dans la forme globulaire de la protéine, les éléments de l'hélice alpha ou du brin bêta ou des deux, ainsi que des boucles et des éléments de liaison dépourvus de structure secondaire, sont repliés en une **structure tertiaire**. De nombreuses protéines sont formées par l'association des chaînes repliées de plusieurs polypeptides. Ceci constitue la **structure quaternaire** d'une protéine (Petsko et Ringe, 2004).

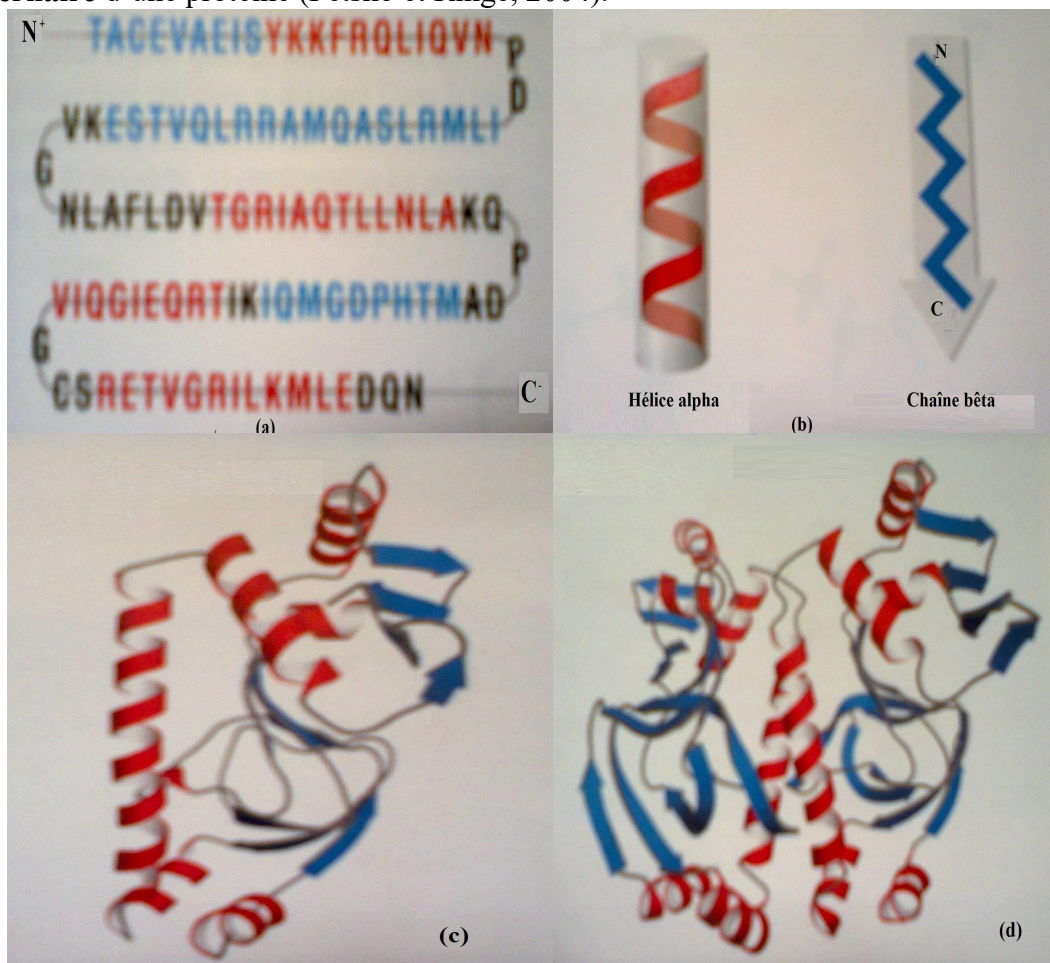


Figure 49 : niveaux de structure protéique. (a) : La séquence d'acides aminés d'une protéine (structure primaire) contient toute l'information (b) Les motifs répétés régulièrement des conformations du squelette présentant des liaisons hydrogène (structure secondaire) telles que les hélices alpha et les feuillets bêta, ainsi que (c) la façon dont ces éléments

s'assemblent pour former la structure repliée globale de la protéine (structure tertiaire). (**d**) l'arrangement relatif de deux chaînes polypeptidiques individuelles ou plus s'appelle la structure quaternaire (Petsko et Ringe, 2004).

Pour qu'un polypeptide remplisse la fonction de protéine, il doit généralement être capable d'adopter une structure tertiaire stable (ou **repliement**) dans les conditions physiologiques (Petsko et Ringe, 2004).

Les protéines sont formées de longues chaînes polypeptidiques, dans lesquelles la séquence des aminoacides est bien déterminée ; c'est la structure primaire des protéines. Mais chaque protéine a en réalité une structure tridimensionnelle, une conformation, qui lui est propre, établie et maintenue par d'autres types de liaisons que la liaison peptidique ; on dit que la protéine **native** a une structure secondaire, tertiaire et même quaternaire dans certains cas.

3.2. Liaisons intervenant dans la structure spatiale des protéines

3.2.1. Liaison disulfure (pont disulfure)

C'est une liaison covalente (donc forte) qui s'établit entre deux résidus de cystéine appartenant soit à la même chaîne peptidique, soit à deux chaînes différentes.

3.2.2. Liaison ionique (saline)

C'est une liaison non covalente (donc plus faible) qui s'établit entre un radical chargé positivement (NH_3^+ , ou NH_2^+) et un radical chargé négativement ($-\text{COO}^-$), liant ainsi soit deux parties d'une même chaîne, soit deux chaînes différentes.

3.2.3. Liaison hydrogène

C'est une liaison non covalente qui peut s'établir entre :

- $\text{C}=\text{O}$ et les >N-H des liaisons peptidiques ;
- les radicaux des résidus d'acides aminés.

Les liaisons hydrogènes peuvent soit être intra-chaîne et maintenir la conformation hélicoïdale de la chaîne, soit permettre des interactions inter-chaînes.

3.2.4. Liaison hydrophobe

Un certain nombre d'acides aminés ont une chaîne latérale hydrophobe, non polaire, qui ne forme pas de liaison hydrogène avec les molécules d'eau. Ces chaînes latérales ont tendance à se rapprocher, permettant ainsi des interactions entre différentes parties d'une chaîne peptidique (interactions du type Van der Waals).

3.3. Structure secondaire des protéines

Trois grands types d'éléments de structure secondaire ont été définis : les hélices dont l'**hélice alpha** (α) est de loin la plus courante, les **feuillettes bêta** (β) parfois appelés **feuillettes plissées**

dont il existe deux formes : les feuillets parallèles et antiparallèles, enfin les **coudes bêta** (β) dans lesquels la chaîne subit une contrainte pour se replier en sens inverse et qui permettent un repliement compact de la chaîne polypeptidique.

La structure secondaire contribue de façon significative à la stabilisation du repliement global des protéines (Petsko et Ringe, 2004).

On distingue généralement deux types principaux de structure secondaire : l'état étiré et l'état hélicoïdal.

3.3.1. Etat étiré ou structure en feuillets plissés

Les *protéines fibreuses*, ou scléroprotéines (souvent protéines de structure) possèdent ce type de conformation ; 2 chaînes polypeptidiques unies par des liaisons hydrogènes inter-chaînes.

3.3.2. Etat hélicoïdal ou hélice α

La chaîne polypeptidique est maintenue dans cette configuration hélicoïdale grâce à des liaisons hydrogènes intra-chaîne. Les chaînes latérales sont dirigées vers l'extérieur et peuvent réagir entre elles ou avec le milieu.

3.3.3. Pelote statistique

Il s'agit d'une structure non ordonnée, contrairement aux deux états précédents. La chaîne peptidique n'a pas de forme géométrique régulière dans l'espace.

3.3.4. Coude β

C'est une structure particulière impliquant 4 résidus d'acides aminés ; les carbones α sont numérotés 1,2,3,4. Une liaison hydrogène se forme entre le groupement CO du 1^{er} résidu et le groupement NH du 4^{ème}.

3.4. Structure tertiaire des protéines

Dans une protéine pliée, les éléments de structure secondaire se replient et se stabilisent en une forme compacte à l'état voisin d'un solide, grâce aux interactions faibles impliquant à la fois des groupements polaires et non polaires. La forme compacte repliée qui en résulte s'appelle la **structure tertiaire** (Petsko et Ringe, 2004).

Les *protéines globulaires* ou *sphéroprotéines* auxquelles appartiennent la plupart des protéines biologiquement actives (enzymes en particulier), sont plus compactes que les précédentes. Elles peuvent être constituées de plusieurs chaînes, ou ne comporter qu'une seule chaîne polypeptidique ayant par endroit des zones en hélice α et par endroit des zones de courbures et de repliements moins réguliers.

La structure tertiaire a une importance capitale pour l'activité biologique des protéines. Des résidus d'acides aminés très éloignés les uns des autres dans la séquence peuvent se trouver très proches en raison des repliements et former ainsi des régions indispensables au fonctionnement de la protéine, tel que les *sites actifs* des enzymes.

3.5. Structure quaternaire des protéines

De nombreuses s'auto-associent par groupe de deux à six (ou plus) chaînes polypeptidiques. Elles peuvent également s'associer avec d'autres protéines non apparentées pour donner une espèce mixte. Les assemblages protéiques constitués de plusieurs chaînes polypeptidiques s'appellent des **oligomères** et les chaînes individuelles de ceux-ci, des **monomères** ou des sous-unités (Petsko et Ringe, 2004).

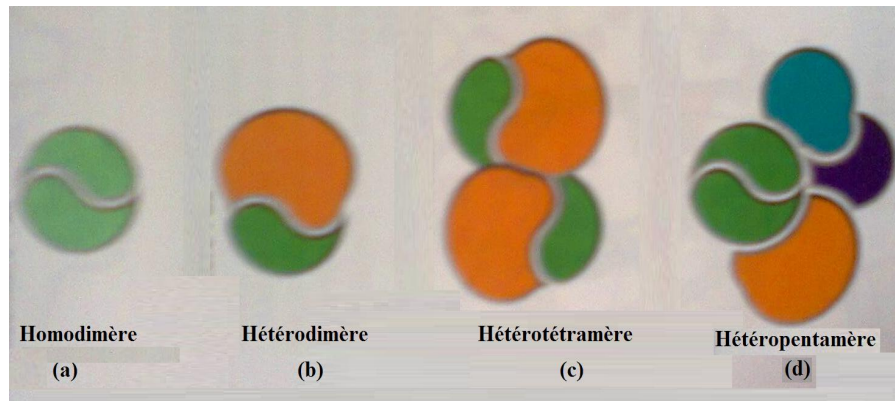


Figure 50 : des représentations schématiques de différents types d'oligomères (Petsko et Ringe, 2004).

Plusieurs chaînes polypeptidiques peuvent s'associer de manière spécifique. Dans certains cas, la structure quaternaire résulte de l'assemblage de sous-unités peptidiques *identiques*, dans d'autres cas de sous-unités *différentes*.

Exemples :

- l'hémoglobine est formée de 4 sous-unités, chacune a une structure tertiaire semblable à celle présentée dans la figure ;
 - beaucoup d'enzymes sont formées de sous unités dont la structure et le rôle sont très différents.
- Enfin, la notion de structure quaternaire peut être étendue aux hétéroprotéines, formées de l'association de sous-unités protéiques et non protéiques.

3.6. Classification des protéines

Plusieurs types de classifications ont été proposés :

3.6.1. Classification en fonction de la forme des molécules

➤ Protéines fibreuses (ou scléroprotéines)

Constituées de fibres ou de fibrilles et sont pratiquement insolubles.

Exemples : la *fibroïne* de la soie, les *collagènes* des tissus conjonctifs, cartilages et tendons, les *kératines* de la peau et des phanères (cheveux, poils, ongles, etc.).

➤ Protéines globulaires (ou sphéroprotéines)

Elles ont une forme sphérique ou ovoïde, en générale plus facilement solubles.

Exemples : les albumines, les globulines.

3.6.2. Classification en fonction de la solubilité

- Les **albumines** : solubles même dans l'eau distillée.

- **Les globulines** : insolubles dans l'eau pure, mais solubles dans les solutions salines diluées. Ce sont souvent des glycoprotéines et des lipoprotéines.
- **Les protamines et les histones** : solubles de taille relativement petite. On les trouve liées aux acides désoxyribonucléiques dans les noyaux des cellules.
- **Les globines** : constituent la partie protéique des hémoglobines et des myoglobines.
- **Les prolamines et glutélines** : protéines végétales, insolubles dans l'eau mais solubles dans les acides et bases diluées.
- **les scléroprotéines** : insolubles dans l'eau et dans les solutions salines, acides ou alcalines diluées.
- **Les protéines fibrillaires solubles** : protéines constituant les fibrilles dans les cellules musculaires, ou les microtubules du cytosquelette. Les fibrilles des cellules musculaires contiennent quatre types de protéines, appelées *protéines contractiles* : *actine*, *myosine*, *troponine*, *tropomyosine*.

A l'intérieur des autres cellules, on trouve des organisations similaires qui constituent le cytosquelette grâce à une protéine, *la tubuline*, capable de se polymériser en microtubules.

3.6.3. Classification en fonction de la composition

On distingue deux grands groupes :

- **Les holoprotéines** : qui ne sont constituées que d'acides aminés ;
- **Les hétéroprotéines** : constituées d'une ou plusieurs chaînes polypeptidiques et d'une partie non protéique, appelée *groupement prosthétique* lié de manière covalente. On distingue : les phosphoprotéines, les glycoprotéines, les chromoprotéines.

Références bibliographiques :

1. **Bakri Y. 2016.** Cours des glucides. Biochimie structurale. Faculté des Sciences –Agdal. Université Mohammed V– Rabat- Maroc.
2. **Coutouly G., Klein E., Barbieri E., Kriat M. 2006.** Travaux dirigés de biochimie, biologie moléculaire et bioinformatique. 347p. Edition : Doin. 3^{ème} édition.
3. **Kamoun P. 2015.** Amino-Acides ou Acides Aminés. *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 14 décembre 2015. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/amino-acides-acides-amines/>.
4. **Kruh J. 1978.** Biochimie : études médicales et biologiques. I. Biologie cellulaire et moléculaire. 244p. Edition : Hermann. Paris.
5. **Lehninger A-L. 1985.** Principes de biochimie. Première partie : biomolécules. P : 1-328. Edition : Flammarion Médecine Sciences.
6. **Petsko G-A., Ringe D. 2004.** Structure et fonction des protéines. 190p. Edition : De Boeck.
7. **Seve M. 2010.** Les acides aminés : propriétés physico-chimiques. Université Joseph Fourier de Grenoble. Année Universitaire 2010-2011.
8. **Weil J-H. 1995.** Biochimie générale. 566p. Edition Masson : Septième édition. 1995.
9. **Weil J-H. 2009.** Biochimie générale : cours et questions de révision. Edition : Dunod, Paris. 11^{ème} édition. 760p.