



Chapitre I : Les Glucides

1. Définition : Les glucides sont des molécules organiques caractérisés par une chaîne carbonée porteuse de groupements **hydroxyles (OH)** ou fonctions alcool) avec des fonctions carbonyles **aldéhyde (-CHO)** ou **cétone (-C=O)**.

Les glucides, appelés aussi hydrates de carbone (ancienne appellation) et carbohydrates (en anglais), constituent une des plus importantes classes des composés organiques.

2. Origines et importance biologique :

Chez les végétaux, la combinaison du CO_2 et de l'eau (H_2O) par le phénomène de photosynthèse donne le Glucose. Le Glucose est un précurseur des autres biomolécules, et il est stocké sous forme d'amidon ou est transformé en cellulose.

Chez les animaux, la majeure partie des glucides provient de l'alimentation. Néanmoins, les glucides peuvent être synthétisés à partir de molécules non glucidiques par néoglucogenèse.

Les glucides (ou sucres) sont les biomolécules les plus abondantes sur la Terre. Leurs rôles sont multiples :

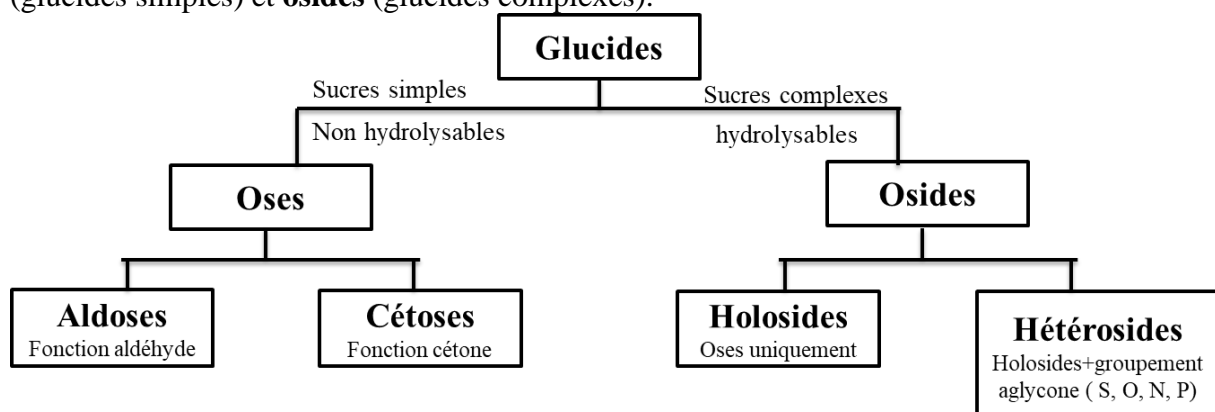
- **Structurale** : ils participent comme éléments de soutien ou de protection sous forme de fibres ou de gels (la cellulose de la paroi des cellules végétales, la chitine des exosquelettes des insectes et crustacés et arthropodes, la muréine et les polysaccharides de la paroi bactérienne).

- **Energétique et Métabolique** : le glucose est stocké sous forme de réserves énergétiques (**glycogène** chez les animaux et **amidon** chez les végétaux). L'oxydation des glucides est l'une des voies essentielles de production d'énergie sous forme d'ATP.

Les glucides sont des molécules fondamentales des métabolites indispensables (les acides nucléiques, coenzymes).

- **Fonctionnelle** : les glucides liés à des protéines (glycoprotéines) ou des lipides (glycolipides) membranaires sont impliqués dans le processus de communication cellulaire.

3. Classification des glucides : les glucides sont classés selon leur complexité en **oses** (glucides simples) et **osides** (glucides complexes).



I. LES OSES

1. Classification des oses :

Les oses ou les monosaccharides, ont comme formule brute $C_nH_{2n}O_n$ ($C_n(H_2O)_n$), avec ($n-1$) fonction alcools (primaires ou secondaires) et une fonction carbonyle (aldose ou cétose).

Il existe également certains oses qui présentent ($n-2$) fonction alcools : ce sont les desoxyoses.

Chaque ose est caractérisé et classé selon deux critères :

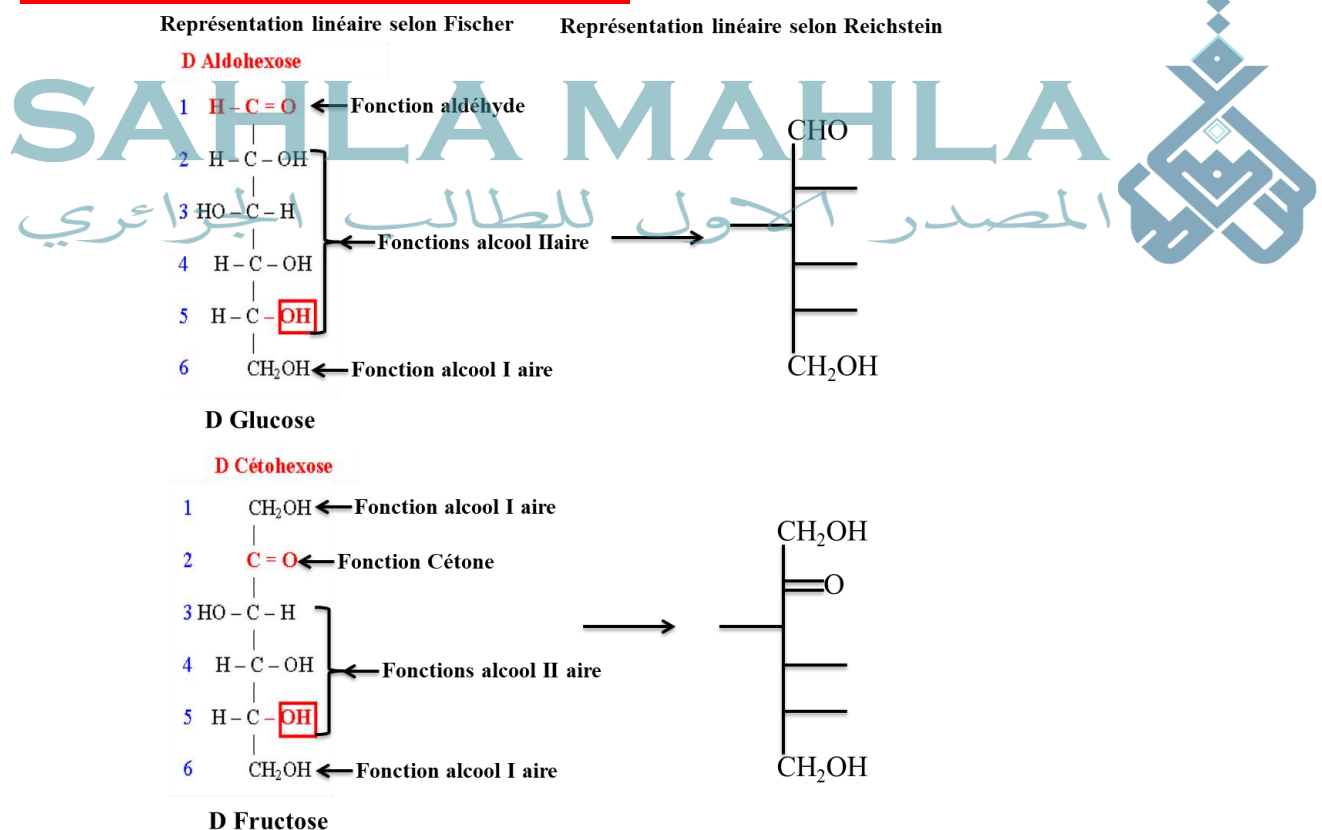
- Le nombre de carbone $3 \leq n \leq 9$.
- La nature de la fonction carbonyle (aldose -CHO ou cétose -C=O).

Nombre de Carbone	3C	4C	5C	6C
Nom	triose	tétrade	pentose	hexose
Aldose	aldotriose	aldotétrade	aldopentose	aldohexose
Cétose	cétotriose	cétotétrade	cétopentose	cétohexose

2. Nomenclature des oses :

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

Représentation linéaire des oses selon Fischer



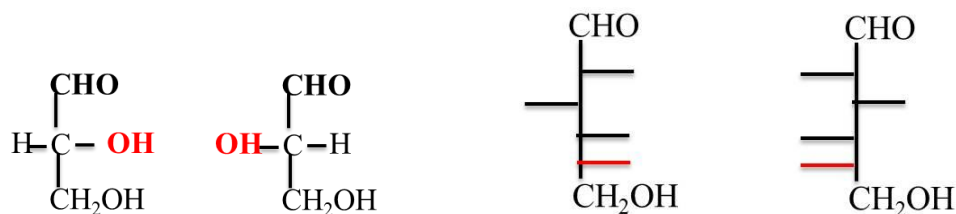
Comme pour la plupart des biomolécules ayant un centre chiral (présentant au moins un C*), la configuration absolue des sucres est connue par cristallographie à rayon X. Pour présenter la structure 3D d'un sucre sur papier, on utilise conventionnellement la **représentation de Fischer** ou **projection de Fischer**.

Par convention tous les carbones portant une fonction alcool Π^{aire} ainsi que leurs groupements hydroxyles sont représentés par des traits horizontaux dans la projection de Fischer.

3. Série des oses :

Les oses les plus simples sont les trioses (n=3) : le glycéraldéhyde et le dihydroxyacétone qui sont des isomères de fonction.

Les oses peuvent appartenir soit à la série D ou à la série L : la position de l'avant dernier OH permet de définir la nomenclature selon Fischer ; **D** si ce OH est à droite de la ligne verticale, et **L** s'il est à gauche.



D Glycéraldéhyde L Glycéraldéhyde Série **D** → OH C(n-1) à **droite** Série **L** → OH C(n-1) à **gauche**

Oses de la série D (série naturelle des oses) : Ils sont rattachés au D-Glycéraldéhyde : la configuration spatiale de l'hydroxyle porté par le C subterminal de l'ose (**Carbone n-1**) est identique à celle du D-Glycéraldéhyde (à droite).

La plus grande majorité des oses naturels sont de la série D.

Oses de la série L : Ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde, la configuration spatiale de l'hydroxyle porté par le C subterminal de l'ose (ou **Carbone n-1**) à gauche.

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

Cas des aldoses :

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

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

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

Remarque :

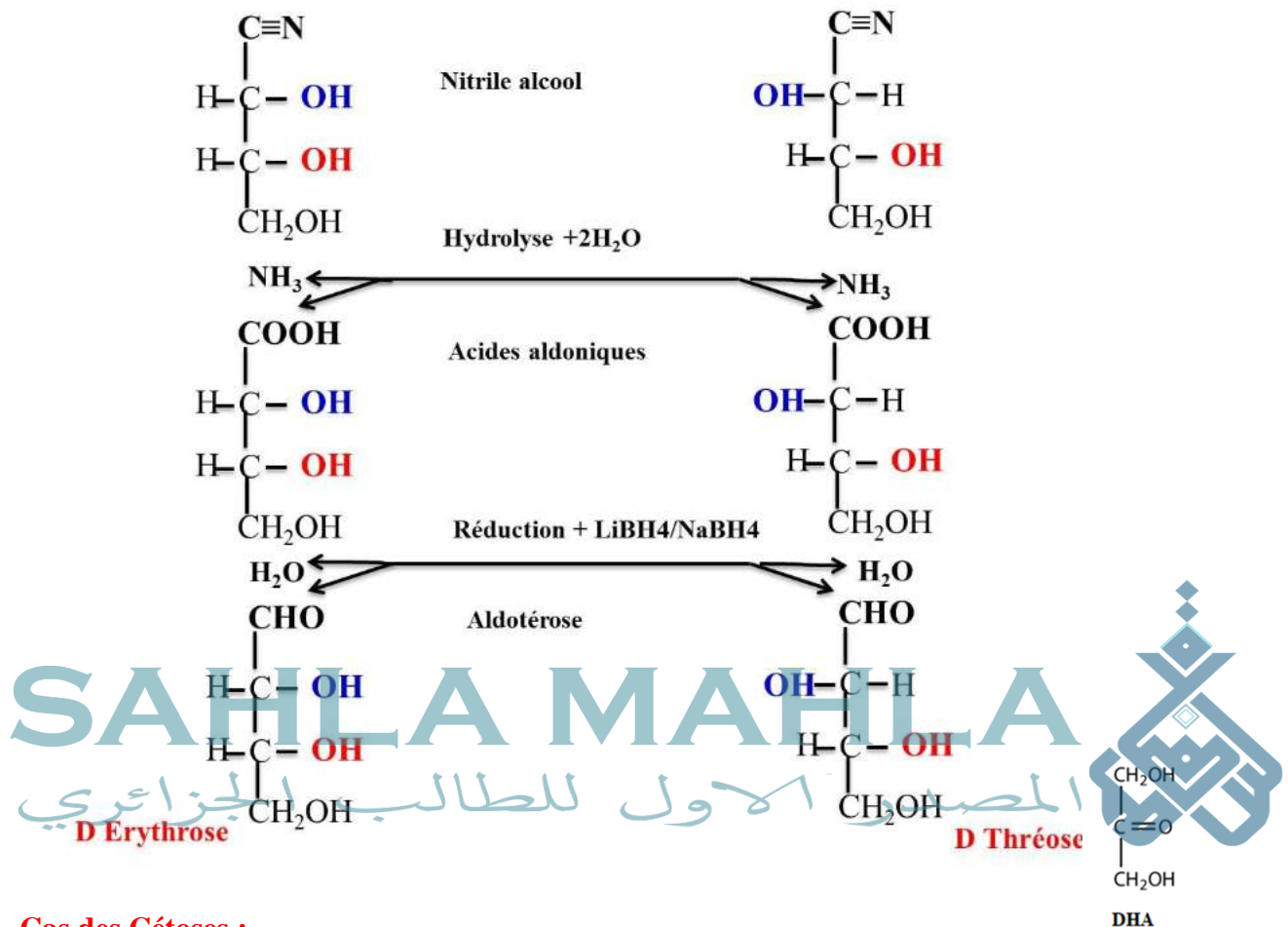
- L'élongation d'un carbone se fait par l'extrémité CHO, cette élongation fait apparaître un nouveau carbone asymétrique C*. Cette synthèse chimique donnera naissance à deux isomères (**épimères**). Par définition : deux oses sont dits **épimères** s'ils ne diffèrent que par la position d'un seul groupement OH porté par un carbone asymétrique (*dans ce cas il faut préciser de quel C* il s'agit*).

- Les oses dérivés du D-Glycéraldéhyde sont de la série D.

- Les oses dérivés du L-Glycéraldéhyde sont de la série L.

- Les lettres D et L placées avant le nom de l'ose indiquent la série. Le sens de la déviation de la lumière est indiqué par des signes (+) ou (-). Exemple :
- Le D(+) glucose dévie la lumière polarisée à droite.
- Le D(-) fructose dévie la lumière polarisée à gauche.

Principe de la réaction :



Cas des Cétoses :

L'ose précurseur des cétooses est le Dihydroxyacétone (DHA).

Les possibilités de filiation sont les mêmes, mais le nombre d'isomères est plus faible. En effet, pour un même nombre de carbone, les cétooses possèdent moins un carbone asymétrique de moins que les aldoses correspondants (*le carbone portant la fonction cétone n'est pas asymétrique*).

On n'observe la stéréo-isomérisie qu'à partir du cétootérose (*1^{er} composé portant un carbone asymétrique*) (Voir planche).

5. Notion d'isomérisie:

5.1. Stéréoisomérisie :

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

Exemples : si un aldose présentant un nombre de carbone n, le nombre de stéréoisomères sera 2^{n-2} . n-2 étant le nombre de fonction alcool ^{II aire} ou le nombre de C* (n : Le nombre de c total/2 : le nombre de c non c* = 1C de la fonction aldéhyde+ 1C de la fonction alcool I^{aire}).

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

Pour les cétooses, le nombre de stéréoisomères pour un nombre de carbone n sera 2^{n-3} , où n-3 le nombre de fonction alcool libre ou le nombre de C* (n : Le nombre de c total/3 : le nombre de c non c* = 1C de la fonction cétoone + 2C de la fonction alcool libre).

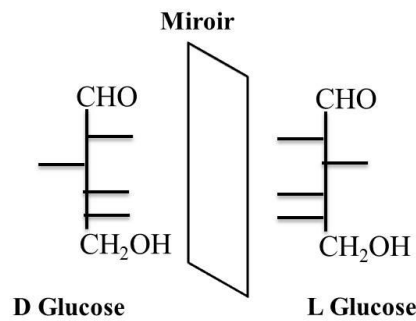
Le fructose qui est un cétohexose à 6C présente $2^3=8$ stéréo-isomères.

5.2. Diastéréoisomérisie :

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

5.3. Enantiomérisie :

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

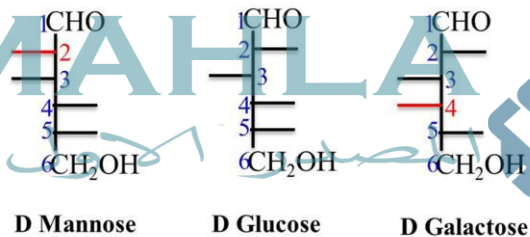


5.4. Epimérisie:

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

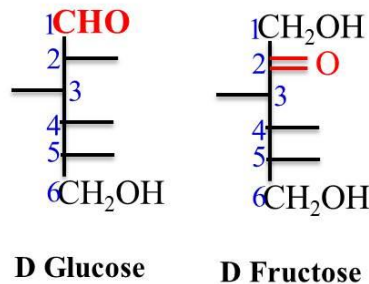
Exemple :

- D-Glucose épimère du D-Mannose en C2.
- D-Glucose épimère du D-Allose en C3.
- D-Glucose épimère du D-Galactose en C4.



5.5. Isomérisie de fonction:

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



5.6. Anomérisie:

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

6. Propriétés physicochimiques des oses :

6.1. Propriétés physiques :

A. Solubilité des oses :

Les oses sont très solubles dans l'eau grâce à la présence de plusieurs groupements alcools, leurs solutions deviennent sirupeuses (sirop). Leur solubilité dans l'alcool est faible, et nulle dans l'éther.

On met à profit les légères différences de solubilité des oses dans les solvants organiques pour les séparer, les identifier et même les doser par la méthode de chromatographie sur papier.

B. Propriétés spectrales des oses :

Les oses absorbent dans l'infrarouge (>800nm)

C. Pouvoir rotatoire/activité optique des oses

Presque tous les oses possèdent au moins un carbone asymétrique (C*) (sauf le Dihydroxyacétone qui n'a pas de C*) et donc ils sont doués **d'activité optique** c'est-à-dire capables de dévier le plan de la lumière polarisée.

Un carbone asymétrique est porteur de 4 radicaux différents (exemple : C2 du glycéraldéhyde).

Les deux oses le D Glycéraldéhyde et le L Glycéraldéhyde ont les mêmes propriétés chimiques et physiques mais des propriétés optiques différentes.

- Le D-Glycéraldéhyde dévie le plan de la lumière polarisée à droite d'un angle de +14° : il est **Dextrogyre (+)**.

- Le L-Glycéraldéhyde dévie le plan de la lumière polarisée à gauche d'un angle de -14° : il est **Lévogyre (-)**.

Le D Glycéraldéhyde et le L Glycéraldéhyde sont dit Isomères optiques ou **Enantiomère**, l'un est image de l'autre par rapport à un miroir.

L'activité optique (pouvoir rotatoire) est mesurée à l'aide d'un **Polarimètre**.

La mesure de l'activité optique s'effectue habituellement à 20°C, avec la longueur d'onde 589 nm. Si on appelle R ou α l'angle dont est dévié le plan de la lumière polarisée par une substance en solution, traversée sur une longueur l (dm), contenant une substance dont la concentration est c (g.ml⁻¹), on a :

$$[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ} = \frac{R \times 100}{C \times l}$$

(Relation de Biot)

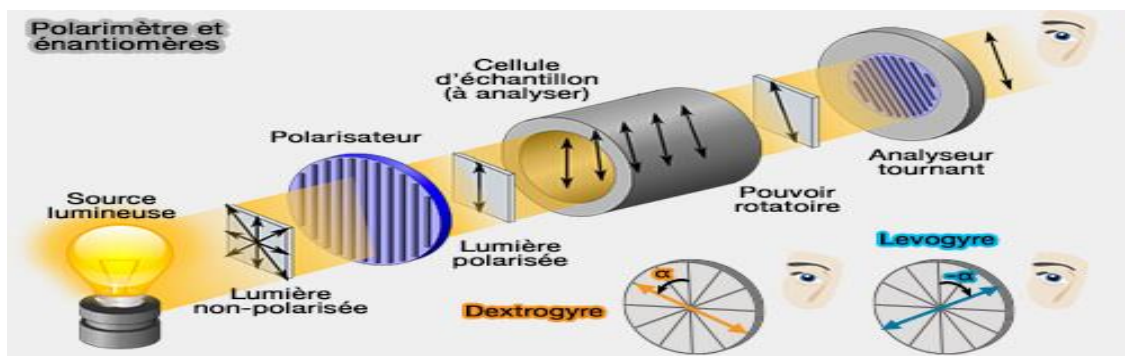
R: angle de rotation (déviation) du plan de polarisation mesurés en degrés au Polarimètre (α).

C : Concentration de la substance en gramme par 100 ml de solution (g/100ml).

L : Longueur du tube du Polarimètre contenant la solution exprimée en Décimètre.

$[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ}$: est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance à 20 °C à 589nm

Si $[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ} > 0$ substance **dextrogyre** ; Si $[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ} < 0$ substance **lévogyre**.



Remarque:

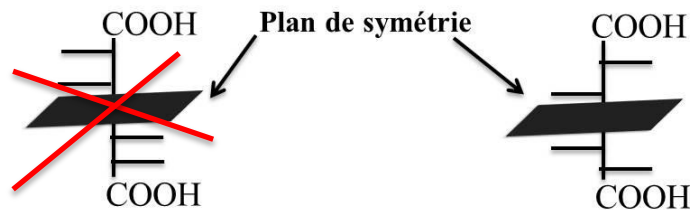
En dehors du glycéraldéhyde, il n'y a aucune relation entre configuration stéréochimique de l'ose (série D et L) et son pouvoir rotatoire autrement dit l'apparence d'un ose à la série D ou L ne préjuge pas de son pouvoir rotatoire qui peut être Dextrogyre (+) ou Levogyre (-).

Un mélange racémique est composé de quantité équimolaire des 2 isomères optiques (D et L), il est **inactif** sur la lumière polarisée (*optiquement inactif*).

Une solution optiquement inactive peut être constituée : d'un mélange racémique ou d'un composé **achirale**.

Une molécule **chirale** est une molécule optiquement active si:

- Elle renferme au moins 1 C asymétrique.
- Elle n'a pas de plan ou centre de symétrie.



Diacide Aldarique actif
Pas de plan de symétrie →
Une molécule Chirale

Diacide Aldarique inactif
Présence de plan de symétrie →
Une molécule Achirale

6.2. Propriétés chimiques :

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

A. Oxydation des oses :

Selon la nature de l'ose et les conditions de l'oxydation, il est possible d'obtenir différents acides.

1. Oxydation de la fonction carbonyle (Oxydation douce ou ménagée) :

Les halogènes comme l'iode ou le brome en milieu faiblement alcalin ainsi que ou l'acide nitrique HNO₃ très dilué et à froid oxydent spécifiquement la fonction aldéhyde en groupement carboxylique pour former un **acide ALDONIQUE**. Les acides aldoniques reçoivent des appellations qui rappellent l'aldose correspondant.

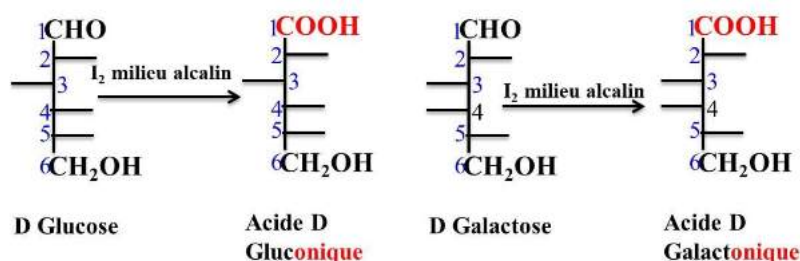
Exemple : D Glucose → **acide D Gluconique.**

D Galactose → **acide D Galactonique.**

D Mannose → **acide D Mannonique.**

D Ribose → **acide D Ribonique.**

D Arabinose → **acide D Arabonique.**



Remarque:

Dans ces conditions **les cétooses ne sont pas oxydés** : c'est une réaction différentielle qui permet de mettre en évidence la présence de cétoose.

L'oxydation des aldoses peut être réalisée par voie enzymatique. A partir d'extraits de moisissures (*Aspergillus*, *Penicillium*), on a isolé une enzyme, la glucose oxydase ou notatine catalysant l'oxydation du Glucose en solution par l'oxygène de atmosphérique à la température ambiante. Cette réaction conduit à la production d'acide gluconique lactonisé et de l'eau oxygénée décelable par une réaction colorée. : $\text{Glucose} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Gluconolactone} + \text{H}_2\text{O}_2$

On a là un moyen rapide, sensible et spécifique de détecter la présence du glucose dans un milieu biologique. L'adaptation quantitative permet un dosage colorimétrique (principe de dosage de la glycémie).

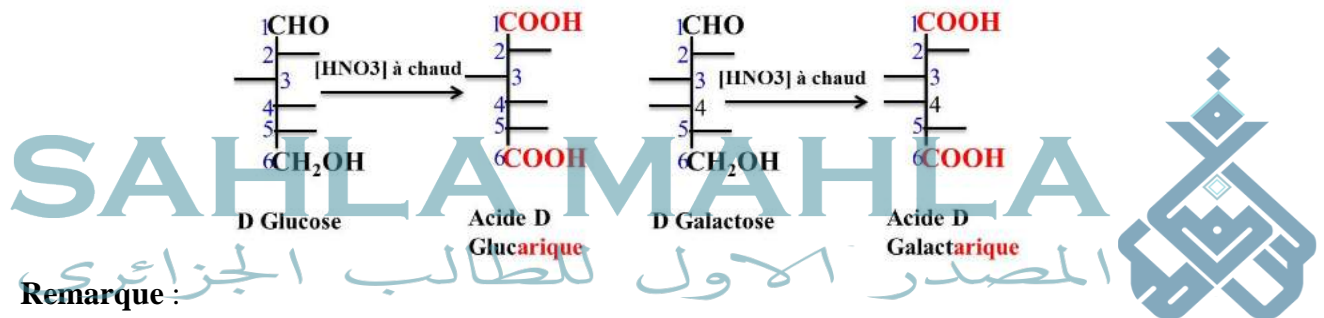
2. Oxydation poussée (Oxydation par HNO_3 à chaud) :

L'acide nitrique (HNO_3) à chaud oxyde les deux fonctions terminales des aldoses aldéhyde et alcool primaire ($-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) formant un acide 1-6 dicarboxylique (diacide) appelé **acide ALDARIQUE** ou **glycariques**.

D Glucose \rightarrow acide D Gluc**arique** (acide D saccharique)

D Mannose \rightarrow acide D Mann**arique**

D Galactose \rightarrow acide D Galact**arique** (acide D mucique)



Remarque :

- On remarque que l'acide **mucique** (acide D aldarique) est optiquement inactif à la lumière polarisée parce qu'il présente un plan de symétrie. De même, quelques diacides présentent un plan de symétrie donc ils sont optiquement inactifs à la lumière polarisée (A mucique, ribarique, xylarique, allarique).

- Dans le cas **des cétooses**, l'oxydation poussée par HNO_3 des cétooses est complexe. Elle provoque une rupture de la chaîne carbonée et formation d'un mélange d'acides carboxylique dont l'acide oxalique $(\text{COOH})_2$.

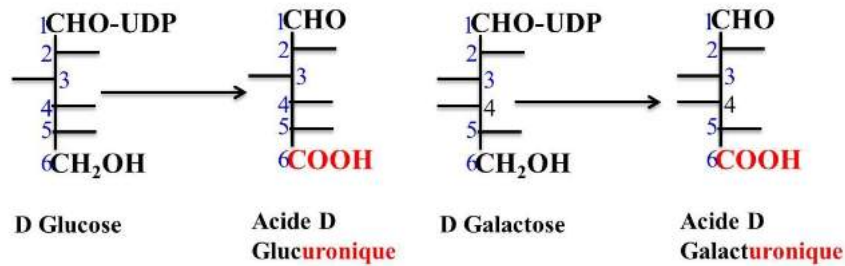
- Le L gulose donne le même acide aldarique que celui obtenu à partir de l'oxydation par HNO_3 du D glucose (acide glucarique) avec rotation de 180° .

3. Oxydation de la fonction alcool primaire ($-\text{CH}_2\text{OH}$) :

Si la fonction aldéhyde a été préalablement protégée ou masquée par combinaison, l'oxydation porte alors sur la fonction alcool primaire. On obtient ainsi un **acide URONIQUE**.

Exemple : D glucose \rightarrow acide D gluc**uronique**, D mannose \rightarrow acide D mann**uronique** ; D galactose \rightarrow acide D galact**uronique**.

Les cétooses forment chacun deux acides uroniques selon la fonction alcool primaire qui est oxydée.



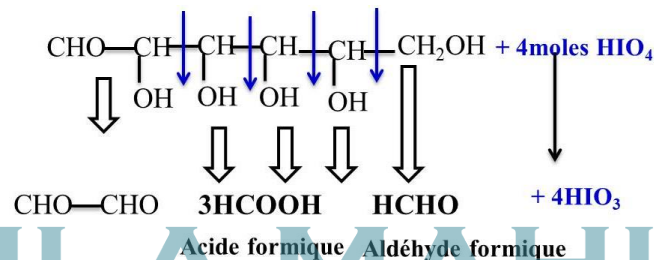
4. Oxydation par l'acide périodique (HIO₄):

L'acide périodique HIO₄ coupe les liaisons covalente entre deux carbone voisins porteurs des OH libres (α-glycol).

- L'oxydation d'une fonction alcool primaire CH₂OH par HIO₄ → Aldéhyde formique HCHO.

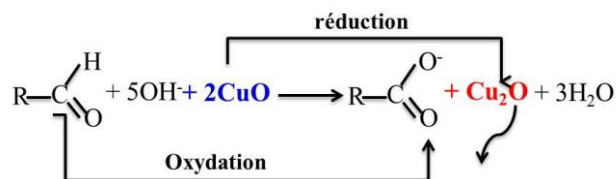
- L'oxydation d'une fonction alcool secondaire CHOH par HIO₄ → Acide formique HCOOH.

L' HIO₄ exerce une action intéressante, c'est un outil remarquable aussi bien sur le plan analytique que pour l'étude de la structure des glucides (pour la détermination de la nature du cycle et la liaison osidique). Ceci en tenant compte du nombre des moles HIO₄ consommées et le nombre de moles d'acide formique (HCOOH) et/ou aldéhyde formique (HCHO) produites.



5. Oxydation par les cations métalliques :

En milieu alcalin, de nombreux cations métalliques oxydent les oses (aldoses et cétooses). C'est le cas de la **liqueur de Fehling** qui contient du sulfate de cuivre (solution bleue). En présence **liqueur de Fehling** l'aldose est transformé en acide gluconique et produit un précipité rouge brique correspondant à l'oxyde cuivreux (Cu₂O) résultant en la réduction de l'oxyde cuivreux .



De plus, le nitrate d'argent ammoniacal (**réactif de Tollens**) est réduit en argent métallique qui précipite et forme ce qu'on appelle «miroir d'argent ».

B. Réduction des oses :

Il est possible de réduire la fonction aldéhyde ou cétone en fonction alcool :

On obtient ainsi un polyalcool (polyol) correspondant à l'aldose de départ et deux polyalcools (polyols) épimères en C2 pour un cétose. Cette réduction peut être obtenue par méthode chimique grâce à des réducteurs puissants (borohydrures alcalins comme NaBH₄ ou LiBH₄) ou par méthode enzymatique.

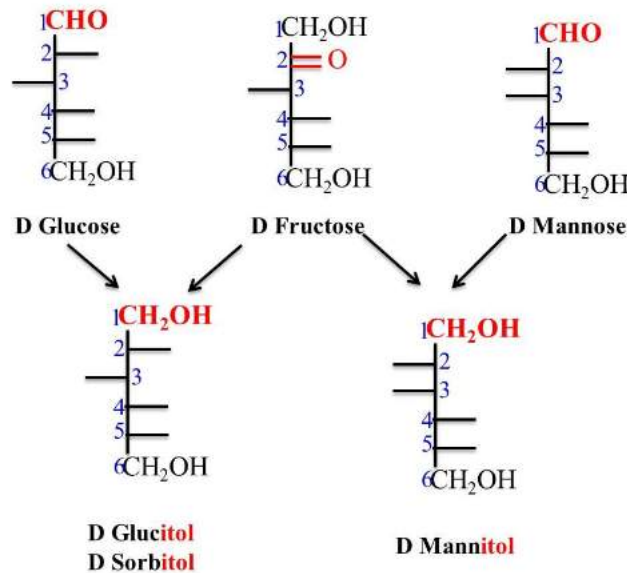
Le nom de polyalcool prend le préfixe de l'ose réduit auquel est ajouté le suffixe **ITOL**.
 D glucose → D glucitol ou D sorbitol. D fructose → 50% D sorbitol + 50% D mannitol.

Remarque :

Le D sorbitol peut être obtenu par la réduction du L gulose, L sorbose, D glucose et D fructose.

La réduction enzymatique à l'aide du sorbitol déshydrogénase donne 100% de sorbitol. Ces enzymes agissent préférentiellement dans le sens inverse : polyol → cétose.

Plusieurs polyols font l'objet d'applications en thérapie ou en exploration fonctionnelle (sorbitol, mannitol).



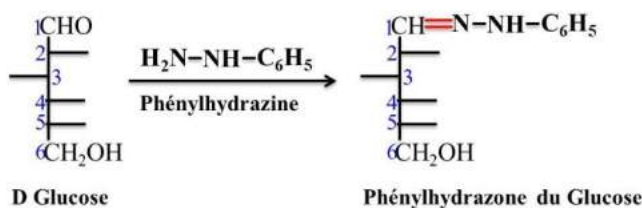
C. Formation d'osazones :

La phénylhydrazine ($C_6H_5-NH-NH_2$) fut pendant longtemps l'un des réactifs les plus précieux pour identifier les sucres réducteurs. Elle réagit avec les oses pour donner naissance à des composés dont la nature varie avec les conditions expérimentales. Il existe deux possibilités de réaction.

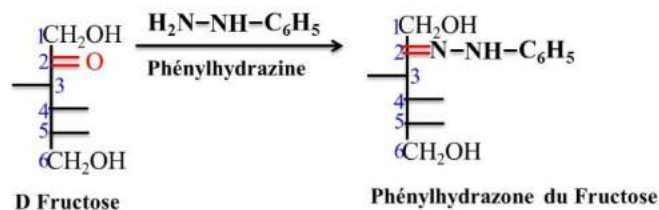
A froid : la fonction aldéhydique ou cétonique de l'ose se combine à une molécule de phénylhydrazine pour former une **phénylhydrazone** avec une élimination d'une molécule d' H_2O .

A froid:

➤ **Cas des Aldoses :** 1 molécule de phénylhydrazine est fixé sur le C1 pour produire une phénylhydrazone



➤ **Cas des cétoles :** 1 molécule de phénylhydrazine est fixé sur le C2 pour produire une phénylhydrazone



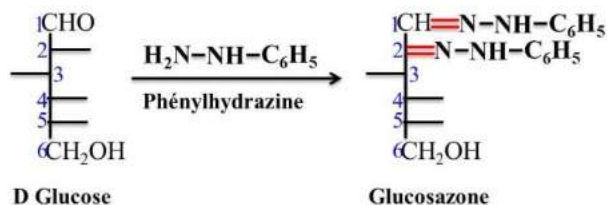
A chaud : en milieu acétique et en présence d'un excès de phénylhydrazine, deux molécules de phénylhydrazine se combinent à l'ose à pour donner une **osazone**. La réaction met en jeu le

groupement carbonyle en premier (C1 aldéhyde ou C2 cétone) et la fonction alcool voisine donc les carbones C1 ou C2.

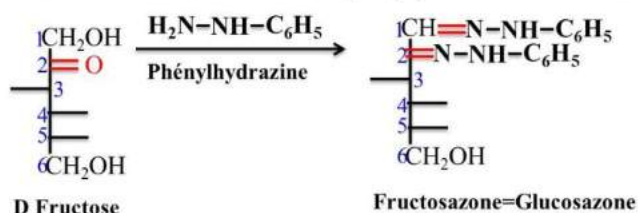
Dans le cas des cétooses et A chaud : la 1^{ère} molécule de phénylhydrazine se fixe sur la fonction cétone ($-C=O$), déjà prête, portée par le C2 ; la 2^{ème} molécule transforme la fonction alcool I^{aire} ($-CH_2OH$) portée par le C1 en fonction aldéhyde ($HC=O$) pour la fixation de la 3^{ème} molécule de phénylhydrazine.

A chaud:

➤ **Cas des Aldoses:** 2 molécules de phénylhydrazine sont fixées sur le C1/C2 pour produire une osazone.



➤ **Cas des cétooses :** 2 molécules de phénylhydrazine sont fixées sur le C1/C2 pour produire une osazone.



Remarque :

La formation d'une osazone met en jeu les groupements fonctionnels des deux carbones C1 et C2 de l'ose, par conséquent deux oses épimères en C2 et leur isomère de fonction donnent la même osazone

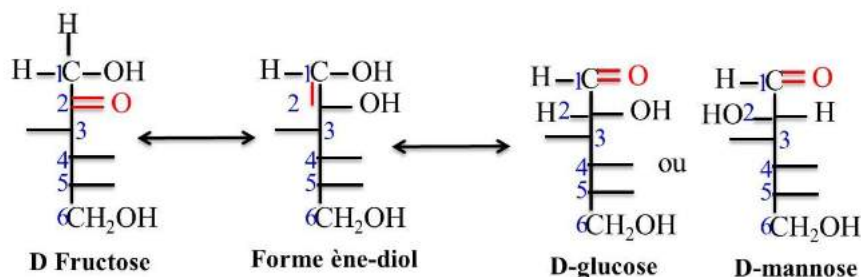
Exemple : D glucosazone= D mannosazone= D fructosazone.

Les osazones sont des produits qui cristallisent facilement et dont les caractéristiques (aspect des cristaux et point de fusion) permettent d'identifier les oses dans les liquides biologiques. Cependant certains oses (glucose, mannose, fructose) donnent la même osazone réduisant ainsi fortement l'intérêt de cette méthode (qui de plus est dangereuse à cause de la toxicité du réactif à la phénylhydrazine) ; cette méthode d'identification des oses a été longtemps utilisée mais est actuellement tombé en désuétude.

Exemple : Glucosazone 230°C à 232°C ; Galactosazone 214°C ; Arabinosazone 143°C ; Xylosazone 166°C.

D. Interconversion de Lobry de Bruyn (isomérisation en milieu alcalin) :

Dans **milieu basique** (faiblement alcalin), on observe une interconversion des cétooses en aldoses (isomérisation C1 et C2), et vice-versa, qui passe par une forme intermédiaire ène-diol instable. Ce phénomène explique qu'en milieu alcalin avec les réactifs de types Tollens ou Fehling, les cétooses peuvent être réducteurs en se transformant en aldoses.



E. Formation des dérivés furfuraliques (déshydratation des oses, milieu acide fort à chaud):

En milieu acide fort concentré et à chaud (HCl, HBr, H₂SO₄), les oses possédant au moins 5 carbones subissent **une déshydratation** interne avec cyclisation. Le produit obtenu est un composé **furfuralique** hétérocyclique (furfural ou un de ses dérivés). Cette réaction est observée notamment avec les pentoses et les hexoses.

Les **pentoses** conduisent **au furfural** et les **hexoses** à l'**hydroxyméthyl furfural**.

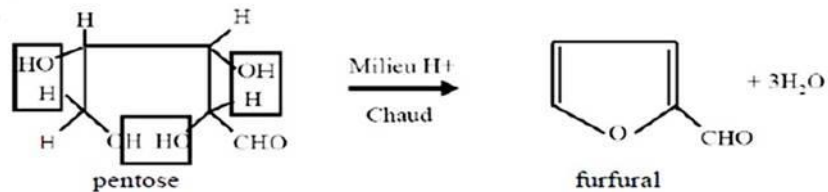
Remarque :

Les dérivés furfuralique ont la propriété de pouvoir se condenser avec des phénols (résorcinol, orcinol, α -naphthol...) ou des amines cycliques pour former des composés colorés intéressants pour l'analyse et le dosage des oses.

Exemples :

- L' α -naphthol (**Réaction de Molish**), en milieu sulfurisé et à chaud, donne une coloration brun violacé, permettant la caractérisation des pentoses et hexoses.
- Le résorcinol (**Réaction de Séliwanoff**), en acide chlorhydrique et à chaud, donne une coloration rouge caractéristique des cétooses.
- L'orcinol (**Réaction de Bial**), en acide chlorhydrique et à chaud, donne une coloration bleu-vert caractéristique des pentoses.

-Cas des pentoses:



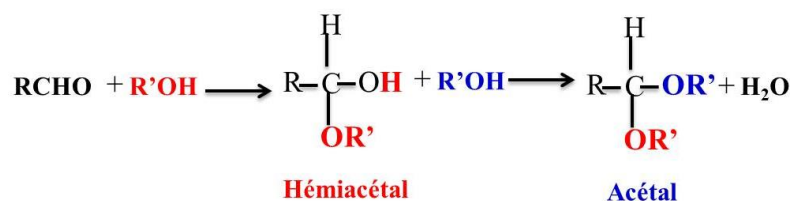
-Cas des hexoses:



7. Structure cyclique des oses :

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

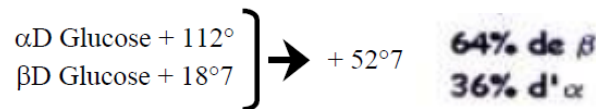
- 1- Réaction négative avec le réactif de Schiff (normalement positive avec les aldéhydes et les cétones).
- 2- En présence d'un alcool, la fonction aldéhyde CHO forme un héli-acétal mais pas d'acétal.



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

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

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



Pour expliquer ces anomalies réactionnelles de la forme linéaire, COLLEY (1870) puis TOLLENS (1883), ont proposé une structure dans laquelle, la fonction aldéhydique d'un aldose, par exemple, partiellement bloquée sous la forme d'une liaison hémi-acétalique avec l'une des fonctions alcoolique de l'ose. Il s'établit ainsi dans la molécule d'ose un pont qu'on appelle le **Pont Oxydique** au niveau du C1, un nouveau centre d'asymétrie.

Ces **objections** permettent de montrer qu'en solution les oses existent non pas sous forme linéaire mais sous forme cyclique.

Détermination de l'emplacement du pont oxydique des oses :

Du fait même de la nature des oses, il existe plusieurs possibilités de formation d'un pont oxydique entre le groupement aldéhydique et l'un des hydroxyles de la chaîne.

Deux méthodes principales ont permis de résoudre ce problème : la méthode de perméthylation de HAWORTH, qui fut la première employée et la méthode à l'acide périodique de MALAPRADE et FLEURY qui a confirmé les résultats de la méthode de Haworth.

Dans le cas du D-glucose, lorsqu'il est sous forme stable, habituellement, le pont oxydique unit le **C1 au C5 (forme pyrane)**. Il existe aussi une forme instable, inhabituelle, dans le pont oxydique relie le **C1 au C4 (forme furane)**.

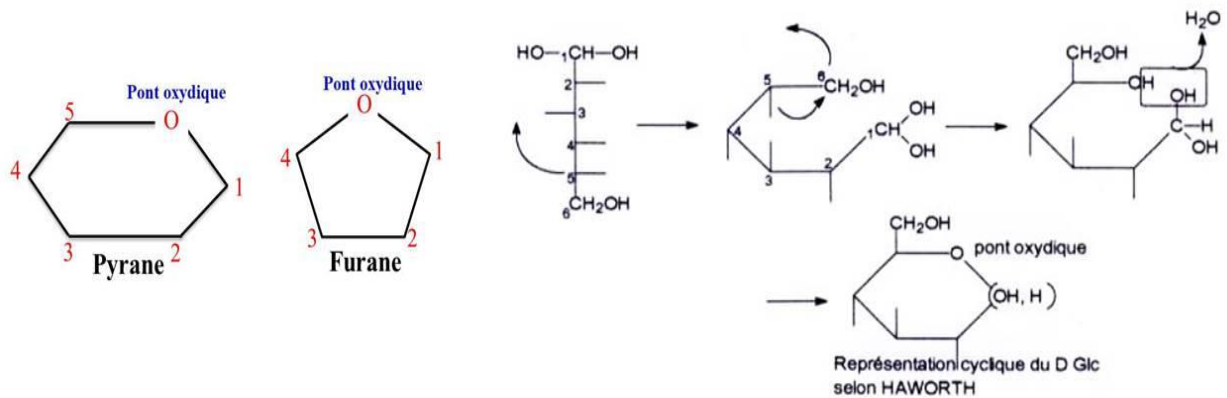
➤ **Représentation en perspective de Haworth/ cyclisation des oses :**

Dans cette représentation, les oses peuvent être représentés sous deux formes cycliques **pyrane ou furane**. En effet, Haworth a proposé d'utiliser un mode de représentation où :

- On considère que toute la chaîne des carbones est dans un même plan horizontal, la ligne épaisse représente la partie du cycle orientée vers l'observateur
- De plus, les hydroxyles (-OH) situés **à droite** dans la projection **de Fischer** sont dirigés vers **le bas** dans le cycle et ceux situés **à gauche** sont dirigés vers **le haut** du plan horizontal.
- L'oxygène du pont oxydique se trouve placé dans le plan, vers l'arrière et le groupement alcool I^{aire} (-CH₂OH) forme une chaîne latérale vers l'arrière et au-dessus du plan dans les oses de la série D.

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

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



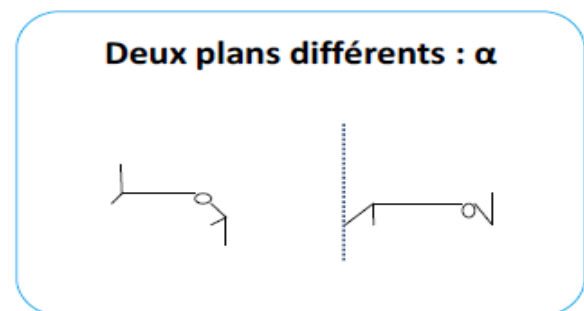
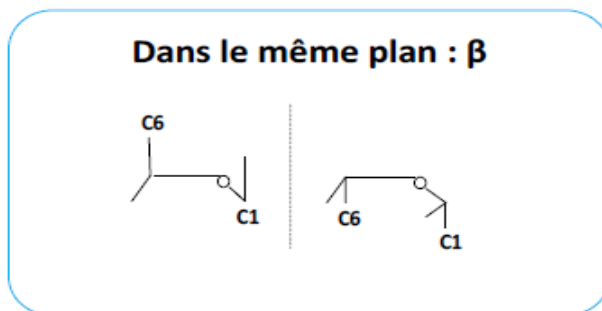
Structure anomériques :

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

La structure cyclique des oses fait apparaître un nouveau carbone asymétrique (C1 des aldoses et C2 des cétooses) et fait apparaître 2 formes isomères ou 2 **anomères** distingués par les lettres α et β .

- La forme est α si le groupement hydroxyle (-OH) anomérique et le groupement CH_2OH terminal sont de part et d'autre du cycle.
- La forme β s'ils sont du même côté.
- Le C1 (aldoses) et le C2 (cétooses) sont désignés sous le nom de carbone anomérique (l'anomérisation est déterminée par le C1 et C6 (aldose). Le C2 et le C6 (cétose).
- Les anomères α et β ne sont pas des énantiomères mais des épimères (ne diffèrent entre eux que par un seul C^* : le C1 pour les aldoses et le C2 pour les cétooses).
- Ces deux (02) anomères se différencient par le pouvoir rotatoire (l'anomère α a le pouvoir rotatoire le plus élevé en valeur absolue). **Exemple** : voir partie phénomène de mutarotation.

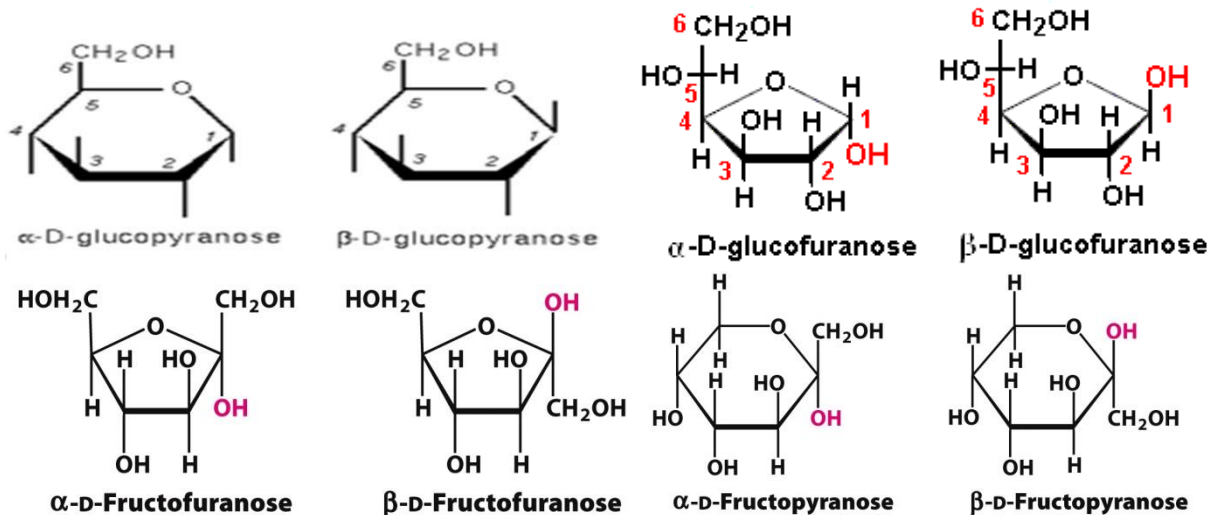
Remarque : l'interconversion des formes cycliques α et β passe par la forme linéaire.



Nomenclature de la forme cyclique :

α	D	gluco	pyran	ose
Anomérisation C1 aldose ou C2 cétose	série	Nom de sucre	Forme cyclique	Extrémité réductrice libre

Exemple :



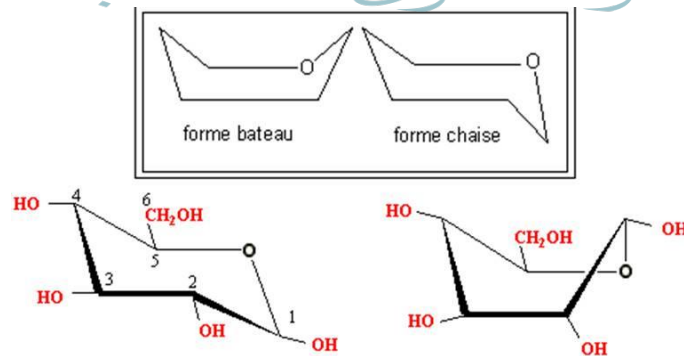
Remarque :

- Le glucose peut adopter la forme pyrane (C1-C5) ou la forme furane (C1-C4), la forme pyrane étant stable pour le glucose contrairement à la forme furane considérée comme instable.
- Le fructose peut également adopter les deux formes pyrane (C2-C6) ou furane (C2-C5), dans ce cas la forme furane est la forme la plus stable.

Conformation spatiale des oses :

Un cycle pyranique peut prendre alors deux(02) conformations possibles. La forme « chaise » et la forme dite « bateau ».

Les études de la stabilité conformationnelle du cyclohexane ont montré que les arrangements spatiaux qui ne subissent pas de contraintes stériques sont la conformation dite **en chaise** et d'autres, quelques peut moins stables, dont la principale est la conformation dite **bateau**.



Conformation chaise et bateau du β -D-Glucopyranose

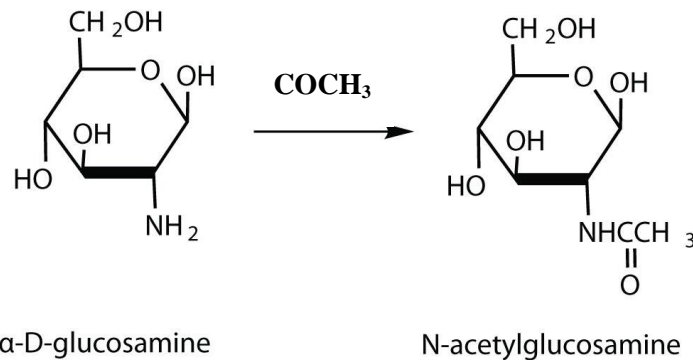
8. Les dérivés d'oses :

Les dérivés d'oses sont le résultat des réactions chimiques que peuvent subir les oses. Il existe une variété de dérivés dans lesquels un groupement hydroxyle dans le composé initiale a été remplacé par un autre substituant, ou un atome de carbone a été oxydé ou réduite pour former un groupement carboxyle ou hydroxyle, respectivement.

Exemples :

1. Les Oses Aminés ou Les Osamines : Dans les osamines la fonction alcool (-OH) en C2 est remplacée par -NH₂. On peut également lui rajouter un groupement acétyl, la présence de la fonction amine acétylée rend la paroi plus résistante à l'hydrolyse. Ce sont des dérivés

d'oses très importants. Les plus importantes sont des hexosamines (Glucosamine, Galactosamine).

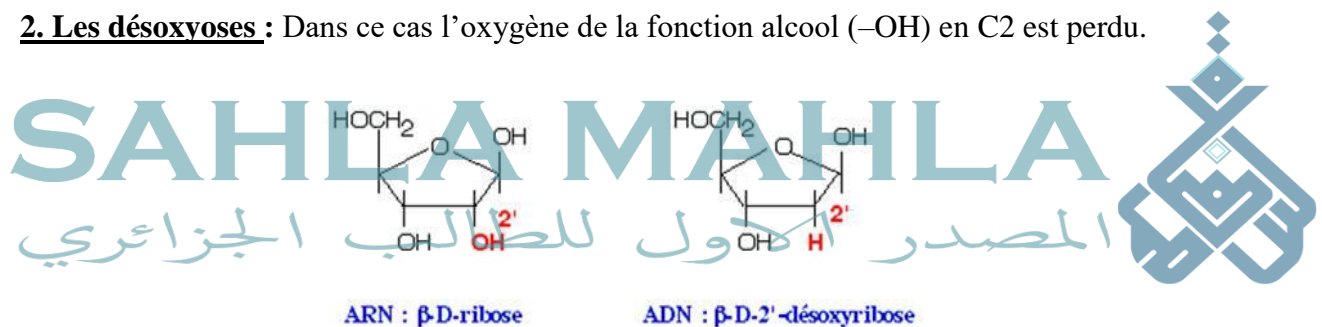


Ou 2 amino D glucopyranose

Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses avec en plus les propriétés des amines. Les osamines sont retrouvés sous forme polymérisée dans la chitine (polymère de la N-acetylglucosamine avec des liaisons β -1,4 des squelettes des arthropodes), dans les glycoprotéines et dans la muréine (N-acetylglucosamine ou peptidoglycane de la paroi des bactéries).

Un autre dérivé est la N-acétyl-mannosamine-6-phosphate, qui est le précurseur des acides sialiques (N-acétyl-neuraminique, rentrent dans la composition de plusieurs glycoprotéines et glycolipides chez les animaux).

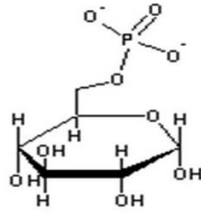
2. Les désoxyoses : Dans ce cas l'oxygène de la fonction alcool ($-\text{OH}$) en C2 est perdu.



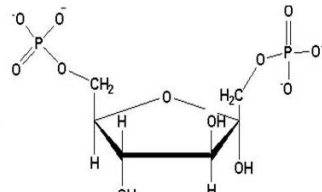
3. Les oses phosphatés: Toutes les fonctions alcool peuvent être estérifiées par des acides. Le cas le plus rencontré est l'estérification par l'acide phosphorique : on obtient des dérivés phosphorylés, très importants dans le métabolisme glucidique. Les esters phosphoriques peuvent être également formés sous l'action de kinases qui transfèrent le groupe phosphate terminal de l'ATP. Utilisés comme source d'énergie, c'est sous leurs formes phosphorylées que les oses sont interconvertis et donc métabolisés (voie de la glycolyse et voie des pentoses phosphate par exemple).

La liaison ester-phosphate est hydrolysée par des phosphatases. Les esters phosphoriques du glucose et du fructose peuvent être considérés comme les produits de l'assimilation photosynthétique. L' α -D-ribose-5-phosphate et l' α -2-désoxy-D-ribose-5-phosphate sont par ailleurs les deux oses constitutifs des acides nucléiques.

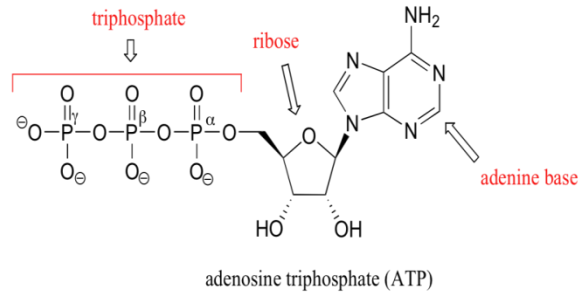
La phosphorylation des oses permet de former des molécules plus énergétiques. Exemples du Glucose-6-Phosphate, du Fructose 1,6-bis Phosphate, molécules importantes du métabolisme énergétique.



Glucose-6-P



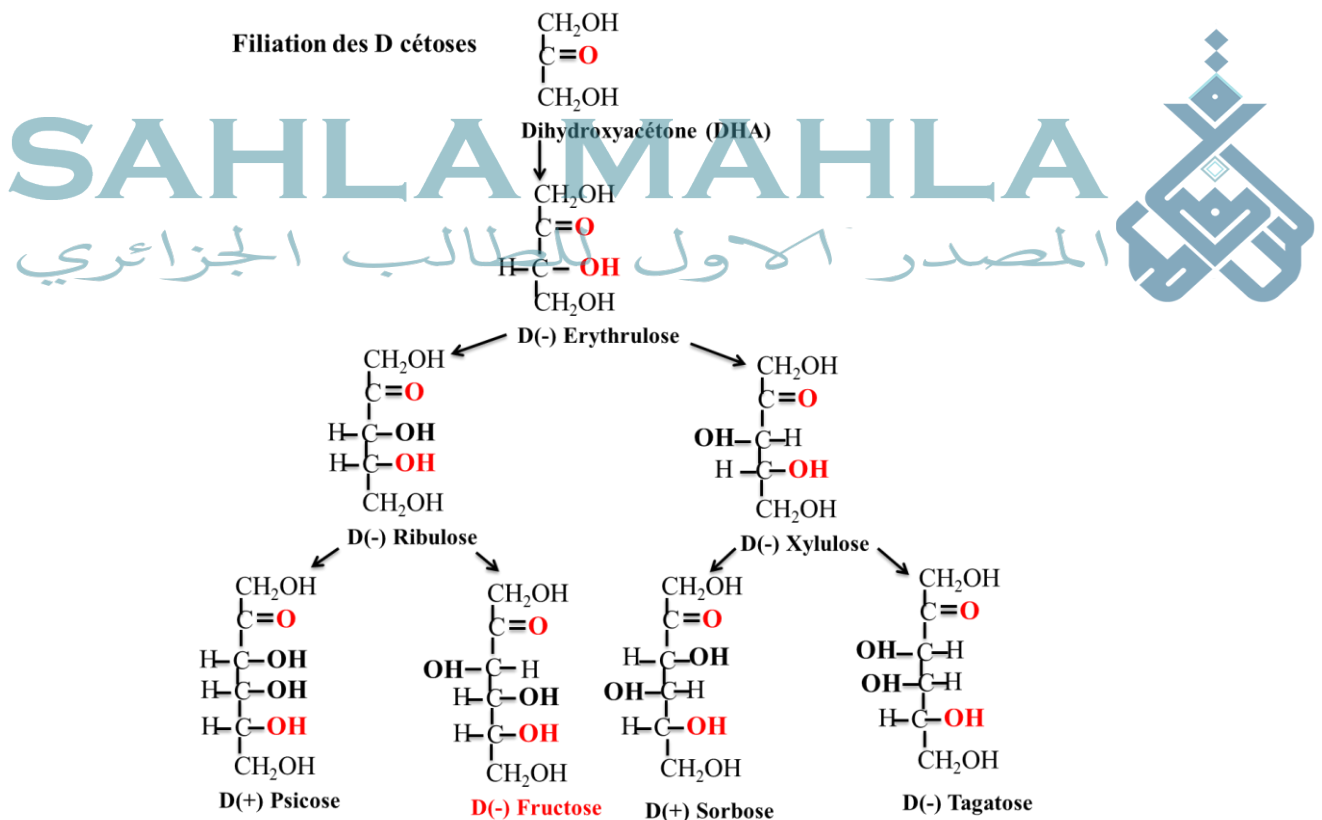
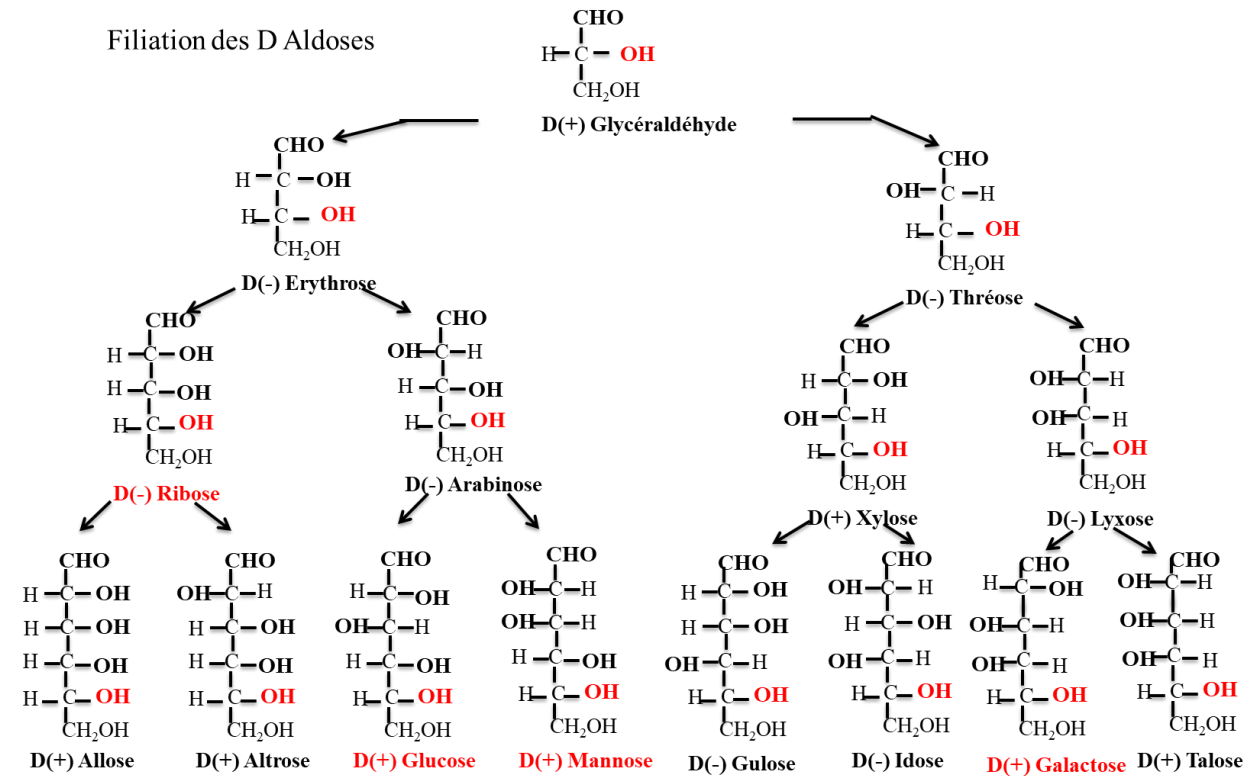
Fructose-1,6-bisphosphate



SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطالب الجزائري





II. LES OSIDES

1. Définition : Les osides sont des polymères d'oses qui se subdivisent en deux grands groupes les **Holosides** et les **Hétérosides**.

Les **Holosides** donnent par hydrolyse (acide ou enzymatique) 2 ou plusieurs molécules d'oses, et les **Hétérosides** libèrent après hydrolyse des oses et des composés non glucidiques (aglycones).

Parmi les **Holosides** on distingue les **oligosides** (2-10 oses) et les **polyosides** (>10 oses).

2. Les oligosides : Les oligosides ou les oligoholosides résultent de l'union de 2 à 10 molécules d'oses (ou de dérivés d'oses), par des liaisons de type Ether appelées liaisons osidiques ou glycosidiques. On distingue les **diholosides** (2 oses), les **triholosides** (3 oses), les **tetraholosides** (4 oses), les **pentaholosides** (5 oses)etc.

3. Détermination de la structure d'un oligoside :

Afin d'analyser un oligoside il faut déterminer les trois caractéristiques suivantes : Le type ou la nature de l'ose ou des oses, le mode de liaison (les carbones engagés dans la liaison osidique) et l'anomérisation de liaison.

3.1. Nature des oses qui composent l'oligoside :

La première étape dans l'identification d'un oside consiste à l'hydrolyse acide (HCl), afin de rompre toutes les liaisons osidiques, puis les oses sont séparés par des techniques chromatographiques, et sont par la suite, identifiés et dosés individuellement. Deux cas sont possibles :

1. **Oligoside homogène** : les oses sont identiques.
2. **Oligoside hétérogène** : les oses sont différents.

L'identification des oses :

1. **Activité optique** : grâce au pouvoir rotatoire de l'ose qui est spécifique de chaque ose
2. **Spectre Infrarouge** : chaque ose est caractérisé par un spectre d'absorption bien spécifique (λ spécifique).
3. **Réaction au phényle hydrazine (Osazone)**.

3.2. Mode de liaison :

La liaison osidique se fait entre le groupement hydroxyle (OH) réducteur du carbone anomérique (C1 pour les aldoses et C2 pour les cétooses) d'un ose avec un groupement hydroxyle d'un autre ose. Plusieurs possibilités de liaison peuvent se présenter qui déterminent si l'oligoside est réducteur ou non réducteur :

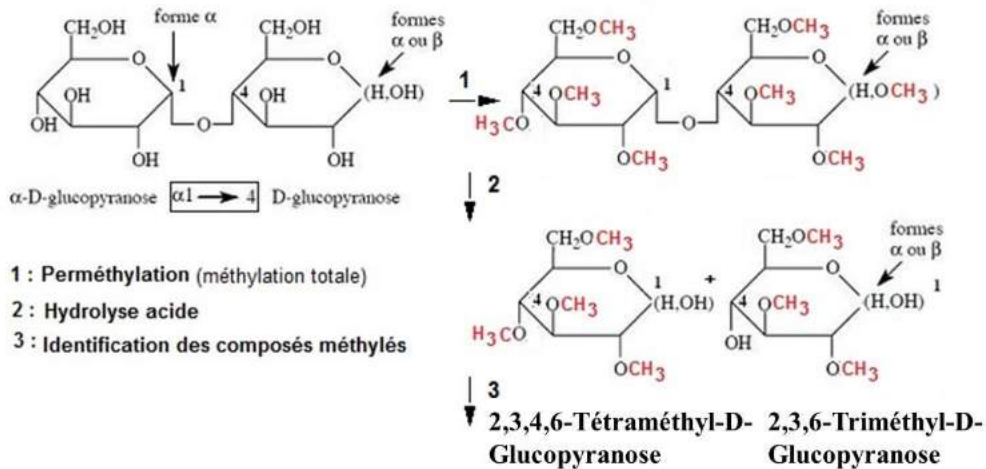
1. **Un diholoside non réducteur** : dans ce cas les OH des C anomériques (hémi-acétaliques) des deux oses sont engagés dans la liaison osidique.
2. **Un diholoside réducteur** : le OH du C anomérique du 2^{ème} ose est libre et un autre OH (Alcool I aine ou II aine) est engagé dans la liaison. Il reste donc dans le diholoside un -OH hémiacétalique libre responsable du pouvoir réducteur de la molécule.

Remarque : dans le cas d'une liaison engageant les 2 fonctions alcool hémi-acétaliques (les deux carbones anomériques), il y aura un blocage de la forme anomère des oses en α ou β .

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer la position de la fonction hydroxyle engagée dans la liaison osidique principalement on a :

- **La Perméthylation** : elle permet de se renseigner sur les hydroxyles libres, c'est-à-dire sur les carbones qui sont engagés dans la liaison osidiques. Il s'agit d'une méthylation de l'oside par un agent méthyliant tel que ICH_3 , dans ce cas seules les OH

libres forment un éther-oxyde. La méthylation est suivie d'une hydrolyse acide ménagée qui permet de rompre toutes les liaisons osidiques, ainsi le produit de méthylation pourrait nous indiquer le OH engagé dans la liaison (OH non méthylés du produit).

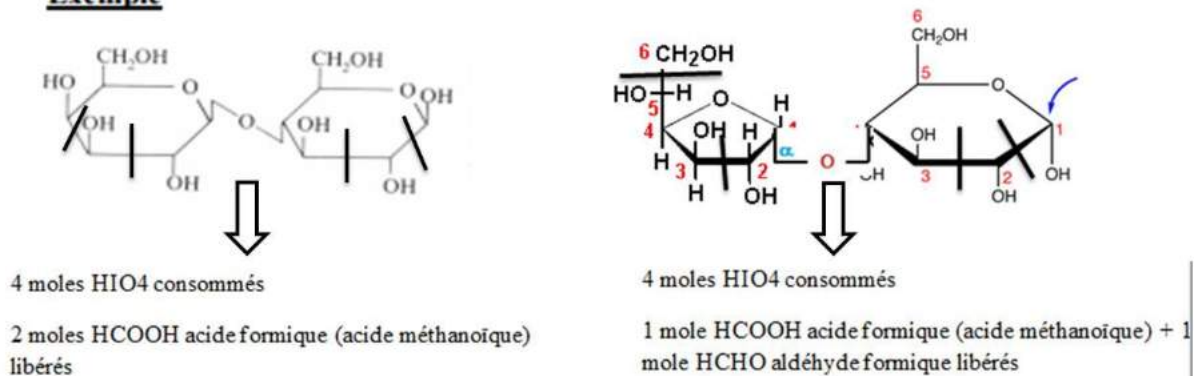


Remarque : l'hydrolyse acide ménagée élimine la méthylation sur la fonction hémicétoyalique du C1 même si celle-ci avait eu lieu.

- **L'Oxydation par HIO₄ :** en fonction du nombre de moles d'HIO₄ consommées et du nombre de molécules d'acide formique et/ou d'aldéhyde formique libérées, on peut déduire les hydroxyles libres et la nature du cycle (pyrane ou furane).

L'acide périodique oxyde les molécules qui possèdent deux groupements hydroxyles libres et contigus. Lorsqu'un groupement hydroxyle est engagé dans la liaison osidique, il n'est donc plus libre et ne peut plus être oxydé par l'acide périodique. Cela modifie donc les sites d'oxydation périodique sur la molécule par rapport aux résultats obtenus pour le même ose sous forme libre.

Exemple



3.3. Anoméris de liaison :

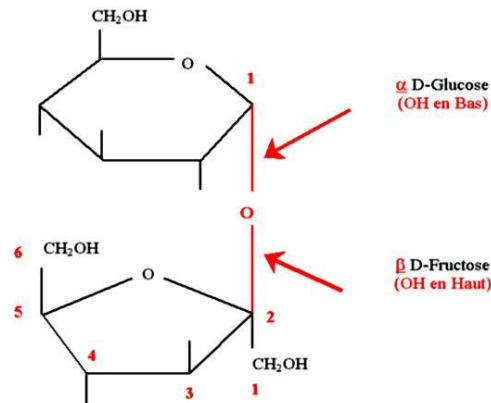
L'anoméris de liaison est déterminé par utilisation d'enzymes spécifiques qui reconnaissent les oses et leur anoméris. Les enzymes hydrolysent spécifiquement soit la liaison α -osidique soit la liaison β -osidique.

Remarque : on extrait à partir de la levure un mélange d'enzymes appelé **Invertase (saccharase)**, composé d'une β -fructosidase et une α -glucosidase.

4. Principaux oligosides naturels courants :

4.1. Diholoside non réducteur :

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



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

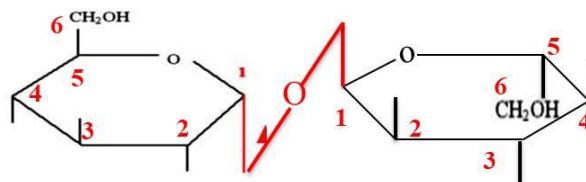
Remarque : Le saccharose a un pouvoir rotatoire dextrogyre. Par hydrolyse il donne naissance à un mélange lévogyre. Ceci s'explique car, dans le mélange, le pouvoir rotatoire lévogyre du fructose ($- 92^\circ$) est supérieur au pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose ($+ 52^\circ$). Cette propriété a valu au mélange le nom de sucre inverti.

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

Enzyme d'hydrolyse: **Invertase= Saccharase= α glucosidase+ β fructosidase**

Les seuls diholosides qui existent à l'état libre sont le lactose et le saccharose.

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

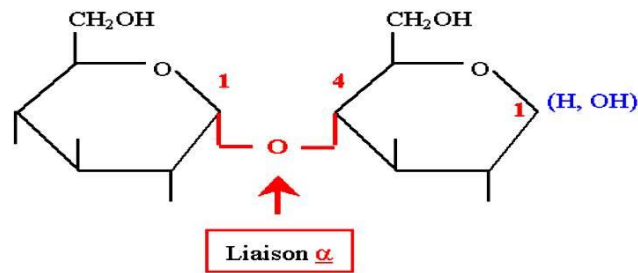


Trehalose: α -D-Glucopyranosyl (1-1) α -D-Glucopyranoside

Enzyme d'hydrolyse : **α glucosidase**

4.2. Diholoside réducteur :

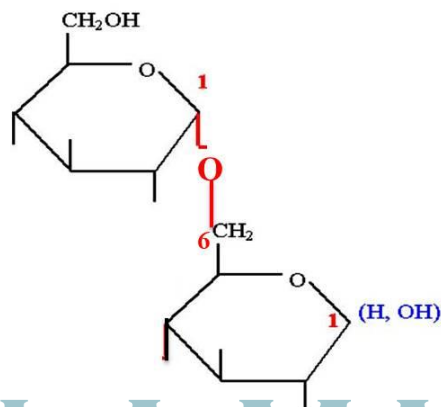
- A. **Maltose** : C'est un produit d'hydrolyse obtenu lors de la digestion des polysides (amidon et glycogène) par les amylases. Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-4. C'est un diholoside réducteur. Il est hydrolysé en 2 molécules de glucose par une enzyme spécifique, **la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



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

Enzyme d'hydrolyse : α glucosidase ou maltase.

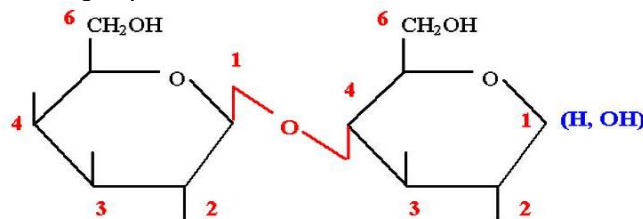
B. **Iso- Maltose** : Il est formé par l'union de 2 molécules de glucose unies en α 1-6. C'est un diholoside réducteur.



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

Enzyme d'hydrolyse : α glucosidase ou isomaltase.

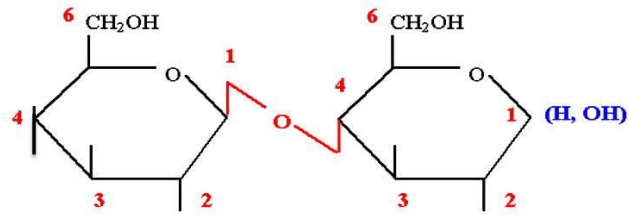
C. **Lactose** : Il est présent dans le lait de tous les mammifères. C'est un diholoside réducteur constitué d'une molécule de Galactose et d'une molécule de Glucose unies par une liaison osidique β 1-4.



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

Enzyme d'hydrolyse : β galactosidase.

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



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

Enzyme d'hydrolyse : β glucosidase.

Remarque : dans la nomenclature usuelle des osides, on ajoute à l'ose ou aux oses qui sont engagés dans la liaison osidique le suffixe « **osyl ou osido** », sauf pour le dernier ose auquel on ajoute le suffixe « **oside** » si le sucre entier est non réducteur ou le suffixe « **ose** » s'il est réducteur.

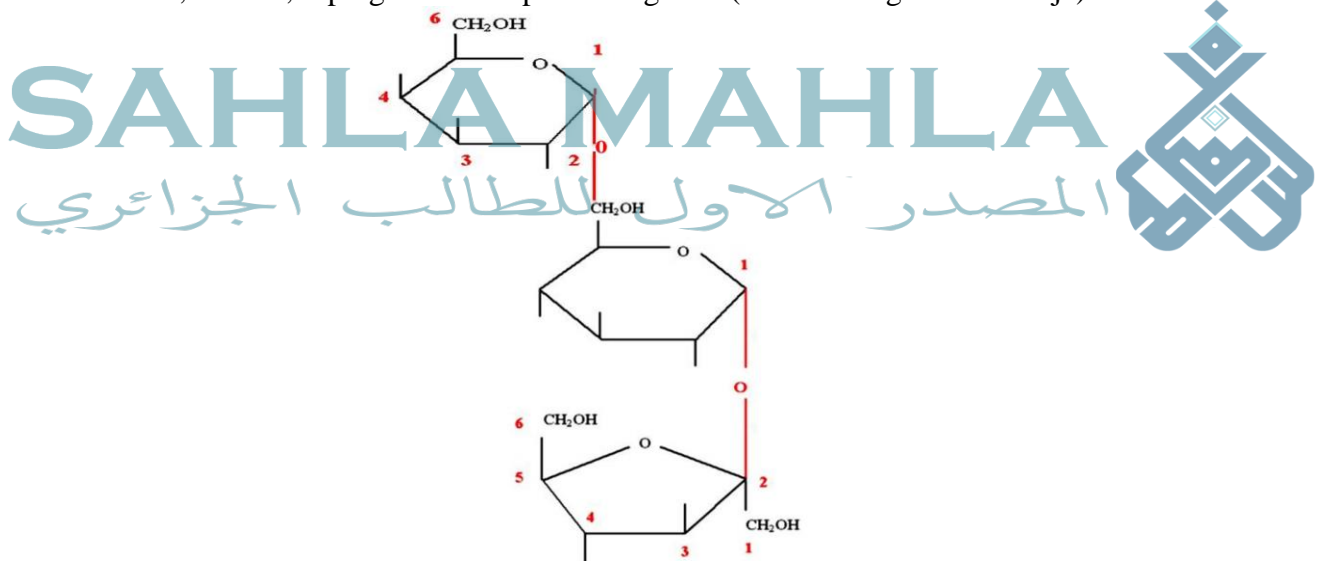
Exemple : α -D-glucopyranosyl (1-4) α -D-glucopyranose \rightarrow diholoside réducteur.

α -D-glucopyranosyl (1-1) α -D-glucopyranoside \rightarrow diholoside non réducteur.

4.3. Triholoside non réducteur :

A. Raffinose:

Le raffinose est un triholoside composé de galactose, de glucose et de fructose, ou plus simplement c'est du de galactose attachée au saccharose par son glucose. On trouve le raffinose dans un nombre important de légumes comme, les haricots, choux communs, choux de Bruxelles, brocoli, asperge et autres plantes à grains (comme les graines de soja).



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

Enzyme d'hydrolyse : Raffinase : α galactosidase + invertase (α glucosidase + β fructosidase).

Remarque : il existe d'autres triholosides non réducteurs comme le gentianose retrouvé dans les racines de gentiane, constitué de β -D-glucose (1-6) saccharose.

Il existe d'autres oligosides tels que le stachyose (α -D-Glactose (1-6) α -D-Glactose (1-6) saccharose) et le verbascose (α -D-Glactose (1-6) α -D-Glactose (1-6) α -D-Glactose (1-6) saccharose).

5. LES POLYOSIDES OU POLYSACCHARIDES:

Ils sont des holosides, constitués par l'enchaînement de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers de résidus d'oses. On parle aussi de glycannes. On distingue :

- **Les polyosides homogènes (homoglycanes)** : formés d'un seul type d'oses ou dérivés d'oses.
- **Les polyosides hétérogènes (hétéroglycanes)** : formés à partir de plusieurs types d'oses ou dérivés d'oses (souvent limité à 2 types).

Ils remplissent dans la nature deux principales fonctions :

- Réserve énergétique glucidique (**amidon et glycogène**),
- Rôle structurale (**cellulose et chitine**)

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

5.1. Principaux polyosides :

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

A. Amidon

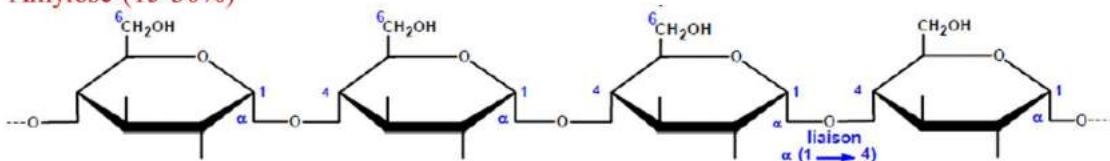
L'amidon est une molécule exclusivement végétale (les céréales comme le maïs et le blé, la pomme de terre, la banane...) toujours synthétisée et stockée dans un plaste, et qui a un rôle nutritionnel important chez l'homme et l'animal. Il est composé de 2 substances différentes : **15-30% d'amylose**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

- **Amylose** : c'est un enchaînement linéaire résultant de la condensation d'unités de D-glucose liés en α (1-4). Le nombre de résidus D-glucose qui le composent varient entre 200 à 40000 selon l'espèce végétale. L'hydrolyse enzymatique de l'amylose par une **amylase**, donne naissance à de courte chaîne (**dextrines**), puis à un diholoside (**maltose**). Cette action d'amylase est complétée par une **maltase** qui libère des résidus de D-glucose.

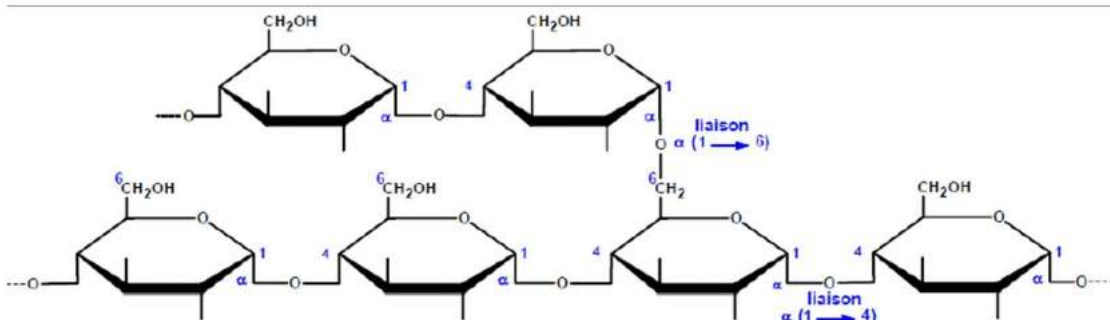
- **Amylopectine** : constituée d'enchaînement de D-glucose unis par des liaisons α (1-4) et de ramifications (ou branchements) faites de D-glucose unis en α (1-6), environ tous les 20 à 30 résidus, donnant une structure hélicoïdale. L'hydrolyse de l'amylopectine par des **amylases** donne naissance à du **maltose** et à de l'**isomaltose**.

Amidon (forme de réserve des végétaux)

Amylose (15-30%)



Amylopectine (70-85%)



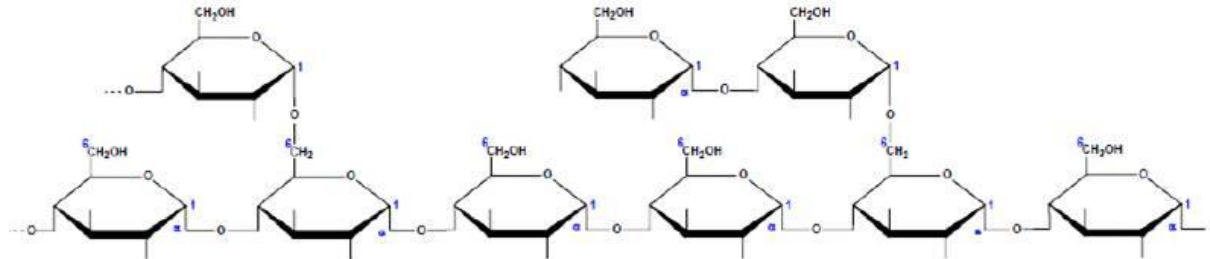
Enzymes d'hydrolyses : Amylase, Maltase, et isomaltase.

B. Glycogène

C'est la forme de réserve du glucose dans le foie et les muscles chez les animaux supérieurs. Sa structure est semblable à celle de l'amylopectine sauf que :

- Les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus de glucose.
- La longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte.

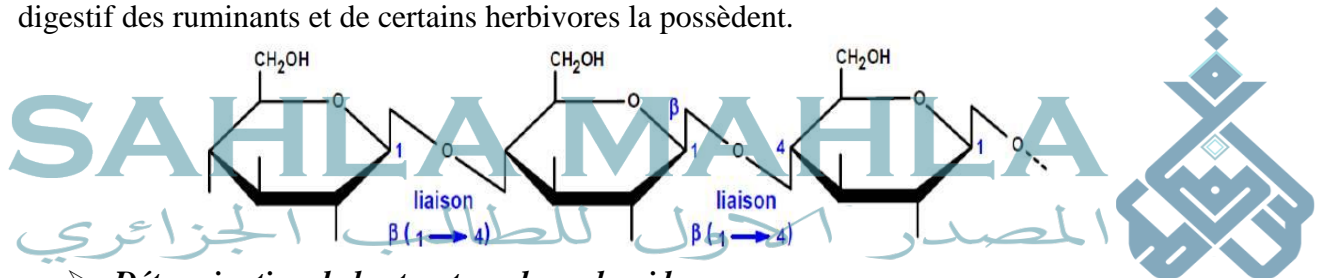
C'est donc un polyside avec une structure plus ramifiée et plus buissonnante que celle de l'amylopectine. Le glycogène est hydrolysé comme l'amidon par des **amylases**.



C. Cellulose

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

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



➤ Détermination de la structure des polysides :

La détermination de la structure des polysides comporte les mêmes étapes et méthodes décrites pour les oligosides :

- La détermination de la nature des oses.
- La détermination de mode de liaison des oses.
- La détermination de l'anométrie des oses.

Remarque :

La Détermination de la longueur de la chaîne et du poids moléculaire : est possible grâce à l'utilisation de diverses méthodes chimiques (méthylation, acide periodique...etc).

Exemple : si on veut déterminer la longueur de chaîne d'un polyside linéaire comme l'**amylose** on applique une méthylation.

L'amylose est un polyside linéaire comportant n unités de D-glucose unies par des liaisons osidiques $\alpha(1-4)$. La méthylation complète de l'amylose suivie d'une hydrolyse acide conduit à la formation de :

- Une unité de 2,3,4,6 tétraméthyl-D-glucose.
- $(n-1)$ unités de 2,3,6 triméthyl-D-glucose.

Après séparation par chromatographie sur papier des dérivés méthyliques retrouvés, suivie de leur dosage, on trouve 1 molécule tétra-méthylée et 200 molécules tri-méthylés. Ceci correspond à une unité de D-glucose initiale pour 200 autres unités engagées dans la liaison osidique. La longueur moyenne d'une chaîne d'amylose est donc de 200 unités.

Pour **déterminer le poids moléculaire (PM)** : connaissant déjà le $PM_{\text{glucose}} = 180 \text{ g/mole}$, et le nombre d'unités formant l'amylose $n=200$; on applique :

PM amylose = $n \cdot PM_{\text{glucose}} - (n-1) PM_{H_2O}$

$(n-1) PM_{H_2O}$ étant le nombre de molécules d'eau libérées après formation de liaison osidique.

2. Polyosides hétérogène :

Ils libèrent par hydrolyse divers types d'oses, des osamines et des acides uroniques. On distingue 3 classes selon leur origine :

- **Polyosides hétérogènes d'origine végétale** : ils constituent les gommages et les mucilages (substances visqueuses des algues). Exemple : la gomme arabique est un enchaînement de D-galactose+ acide D-glucuronique + arabinose + rhamnose (CH_2OH du mannose $\rightarrow CH_3$).
- **Polyosides hétérogène d'origine animale** : ils sont représentés par les mucopolysaccharides (MPS) formés par l'alternance d'hexosamines et acides uroniques. Ces macromolécules sont liées aux protéines dans les tissus pour donner les protéoglycane.
- **Polyosides hétérogène d'origine bactérienne** : ils contiennent souvent de l'acide N-acétyl-muramique uni à la N-acétyl-glucosamine. Dans les bactéries les polyosides sont le plus souvent les seuls responsables de la spécificité antigénique du germe considéré.

6. LES HÉTÉROSIDES

Ils résultent de la combinaison du groupement carbonyle libre d'un ose ou d'un oligoside avec une fraction non glucidique appelée **aglycone**. Selon la nature de l'aglycone on distingue :

- **les O-hétérosides (fonction $-OH$)**, la liaison glycosidique entre la fonction carbonyle d'un ose ou d'un oligoside avec une fonction alcool II^{aire} ou III^{aire} d'un aglycone. Exemple l'**amygdalose** retrouvée dans les amandes amères des noyaux de pêche et d'abricots.
- **les S-hétérosides (fonction $-SH$)**, résultent de la condensation avec une fonction thiol ($-SH$). Exemple les **sinigrosides** des graines de moutarde noire.
- **les N-hétérosides (fonction $-NH_2$)**, résultent de la condensation du ribose ou de désoxyribose avec une base purique ou pyrimidique. Exemple : **nucléosides**.
- **Les glycoconjugués**, on regroupe sous ce terme les glycoprotéines et les glycolipides. Dans le cas des associations avec les protéines on distingue :
 - **Les protéoglycane** : qui sont des polyosides souvent très longs, associés à une protéine tout en restant très majoritaires (90-95%). Ils sont souvent retrouvés dans la matrice extracellulaire (tissu conjonctif) et dans la membrane plasmique. Leur structure est une répétition de disaccharides formés de l'acide glucuronique N-acétyl galactosamine ou N-acétyl galactosamine –Acide uronique.
 - **Les glycoprotéines** : ce sont des protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes souvent ramifiées et qui ne représentent que 1-50% de la masse de l'ensemble. Le nombre de chaînes glucidiques par molécule de glycoprotéine est très variable : de 1 à 800 (soit environ 1 tous les 6 acides aminés).
 - **Les peptidoglycane** : un réseau d'hétéropolyholosides relié par de nombreux petits peptides. Les peptidoglycane forment la paroi des bactéries assurant leur forme et protection. Ils sont composés d'unités alternées de N acétyl glucosamine et N acétyl muramique liés en (β 1-4). Acide muramique : glucosamine substituée en C3 par l'acide lactique.

- **Les glycolipides :** Ce sont des molécules lipidiques sur lesquelles sont fixés des résidus glucidiques. Ces molécules sont retrouvées au niveau de la surface externe des membranes cellulaires.





Chapitre II : Les Lipides

1. Définition : Ce sont des molécules organiques insolubles dans l'eau (lipos) et solubles dans les solvants organiques apolaires comme benzène, chloroforme, éther,...

Ils sont caractérisés par la présence dans la molécule du Carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et dans certains lipides complexes du phosphore.

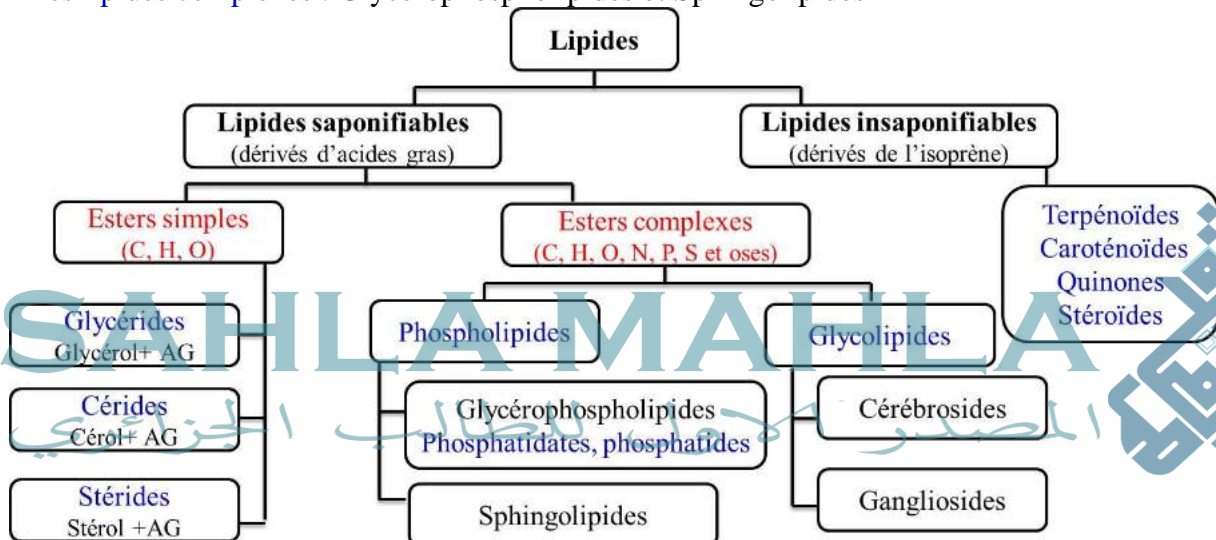
2. Rôles biologiques :

Les lipides représentent environ 20 % du poids du corps et jouent de multiples rôles :

- Réserve énergétique mobilisable : 1g lipides → 9 Kcal.
- Rôle de précurseurs : stéroïdes, vitamines, prostaglandines.
- Eléments de structure des membranes biologiques.

3. Classification des lipides :

- Les lipides simples : Glycérides, Cérides et Stéroïdes.
- Les lipides complexes : Glycérophospholipides et Sphingolipides



4. Les acides gras (AG) :

Ils sont monoacides, linéaires, à nombre pair de carbone, soit saturés, soit insaturés. Chaque acide gras est constitué par une chaîne latérale hydrocarbonée (C et H), plus ou moins longue, fortement apolaire (hydrophobe) et un groupement carboxyle polaire (-COOH, tête hydrophile). Le premier carbone est le carboxyle.

4.1 Les acides gras saturés : (pas de double liaison Δ)

Formule générale : $C_nH_{2n}O_2$

Formule semi-développée : $CH_3-(CH_2)_n-COOH$

Formule développée : $CH_3-CH_2- \dots - CH_2-COOH$

Symbole (N : Δ) : (Nombre de Carbone : Nombre de double liaison)

Les acides gras saturés les plus abondants sont l'acide palmitique et l'acide stéarique (Tableau I).

- Acide palmitique C16 :0 $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$

Acide palmitique
C 16:0



- Acide stéarique C18 :0 $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$

Acide stéarique
C 18:0



Nom	Formule G	Formule SD	Symbole
Acide butyrique	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂ - COOH	4:0
Acide carprylique	C ₈ H ₁₆ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₆ - COOH	8:0
Acide caprique	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ - COOH	10:0
Acide laurique	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ - COOH	12:0
Acide myristique	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ - COOH	14:0
Acide palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ - COOH	16:0
Acide stéarique	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ - COOH	18:0
Acide arachidique	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ - COOH	20:0
Acide béhénique	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ - COOH	22:0
Acide lignocérique	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ - COOH	24:0
Acide cérotique	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₂₄ - COOH	26:0

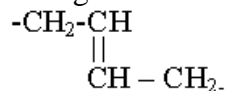
4.2. Les acides gras insaturés : (présence de double liaison Δ)

Les AG insaturés contiennent une ou plusieurs doubles liaisons (acides gras mono- ou poly-insaturés). La position de la première double liaison peut s'exprimer :

— soit en partant du carboxyle (1er carbone) ; le symbole est Δ

— soit en partant du méthyl (CH₃, dernier carbone) ; le symbole est oméga ω.

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



isomère trans



isomère cis naturel (malonyl)

1. Acides gras mono-insaturés (1Δ)

Formule générale : C_nH_{2n-2}O₂

Formule semi-développée : CH₃ -(CH₂)_{n-2}-CH=CH-(CH₂)_{n-1}-COOH

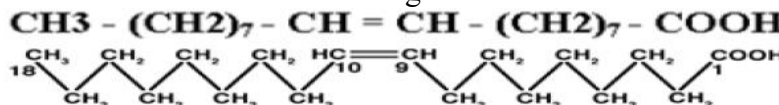
Formule développée : CH₃ -CH₂-CH=CH.....- CH₂- COOH

Symbole (N : Δ) : (Nombre de Carbone : Nombre de Δ ; position de Δ) ou C_nΔ^{position de Δ}

- L'acide oléique (C₁₈H₃₄O₂) C₁₈ : 1;9 ou C₁₈Δ⁹

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

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

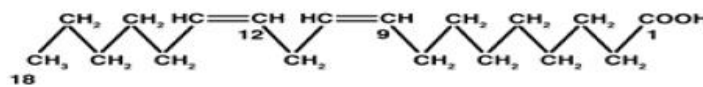
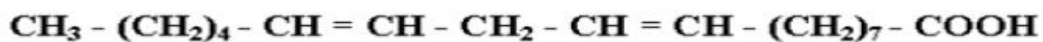


2. Acides gras poly-insaturés (>1Δ)

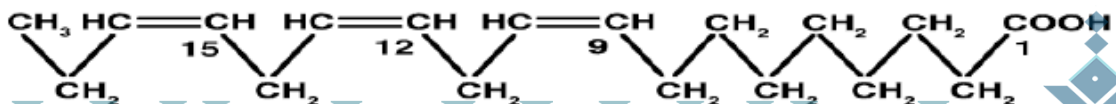
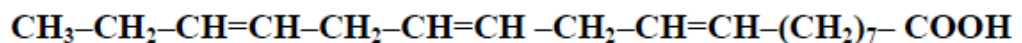
Les doubles liaisons des acides gras polyinsaturés ne sont jamais conjuguées (-CH=CH-CH=CH-), mais sont séparées de la première double liaison par un groupement -CH₂ (-CH=CH-CH₂-CH=CH-). La double liaison est en position malonyl (deux liaisons simples séparent deux liaisons doubles). Deux acides gras polyinsaturés sont des facteurs nutritionnels essentiels car ils ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent lui être apportés par l'alimentation. Ce sont des acides gras indispensables : acide linoléique et acide linoléique.

- L'acide linoléique (AG bi-insaturé 2Δ, C_nH_{2n-4}O₂) (C₁₈H₃₂O₂) C18 : 2;9,12 ou C₁₈Δ^{9,12}

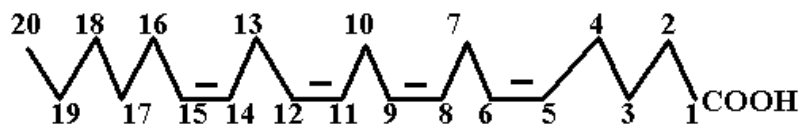
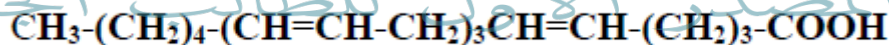
L'acide linoléique est un acide gras indispensable (besoins quotidiens : 3-4 g). Il conduit par voie enzymatique à l'acide arachidonique dans l'organisme. En l'absence d'acide linoléique dans l'alimentation, l'acide arachidonique devient indispensable.



- L'acide linoléique (AG tri-insaturé 3Δ, C_nH_{2n-6}O_n) (C₁₈H₃₀O₂) C18 : 3;9,12,15 ou C₁₈Δ^{9,12,15}



- L'acide arachidonique (AG tétra-insaturé 4Δ, C_nH_{2n-8}O_n) (C₂₀H₃₀O₂) C20 : 4;5,8,11,14 ou C₂₀Δ^{5,8,11,14}



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

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

5. Propriétés des acides gras (AG) :

5.1. Propriétés physiques des AG:

1. Solubilité

La solubilité des acides gras dépend du nombre de carbone et du nombre de double liaison Δ . Elle diminue avec l'augmentation du nombre de carbone et le nombre de Δ .

Bien que les acides gras à longues chaînes soient insolubles dans l'eau. Leurs sels alcalins (Na^+ , K^+) appelés **savons** sont solubles dans l'eau. Leur solubilité diminue avec l'augmentation du nombre de carbones.

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

Les acides gras sont solubles dans les solvants organiques apolaires : benzène, chloroforme,...leur solubilité diminue avec le nombre de carbones et le nombre de Δ .

Exemple : L'acide linoléique (linoléate) (18 :2 ;9,12) est moins soluble que le stéarate (18 :0).

2. Le point de fusion :

Le point de fusion ou la température de fusion correspond à la température pour laquelle le composé chimique change d'état et passe de l'état solide à l'état liquide (fond). Cette propriété dépend essentiellement du nombre carbone et du nombre de double liaison Δ .

A Température ambiante 20° C et si $n < 10$ C \rightarrow les AG sont **liquides**.

A Température ambiante 20° C et si $n > 10$ C \rightarrow les AG sont **solides**.

Le point de fusion augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de Δ .
PF $\uparrow \rightarrow$ C \uparrow . PF $\downarrow \rightarrow$ $\Delta \uparrow$.

Exemple : - L'acide stéarique (stéarate) (18 :0) \rightarrow PF=69,6°

- L'acide oléique (oléate) (18 ;1, 9) \rightarrow PF=13,4°.

3. Le point d'ébullition : plus le nombre de Carbone augmente plus le point d'ébullition augmente. Exemple : Point d'ébullition d'oléate (18 ;1, 9) > Point d'ébullition de butyrate (4 :0)

5.2. Propriétés chimiques des AG:

1. Propriétés liées à la fonction carboxylique (-COOH)

- **Formation de sels (saponification) :** les acides gras forment avec la soude (NaOH) ou la potasse (KOH), des sels ou « savons » solubles dans l'eau. Dans l'eau les savons se dissocient en : $\text{Na}^+ + \text{R-COO}^-$.



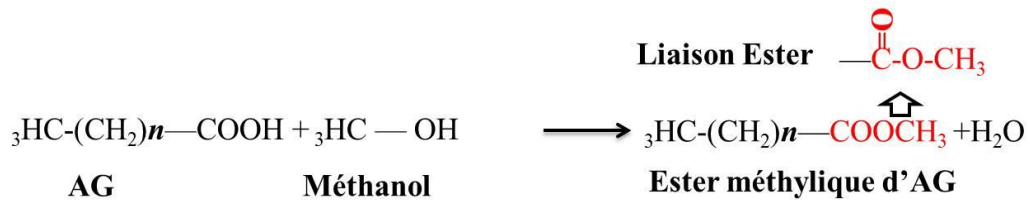
Sel alcalin d'AG ou savon

On définit l'indice de saponification (Is) comme la quantité de KOH ou NaOH exprimée en milligramme indispensable pour saponifier un gramme de lipide ou d'AG.

$$\text{Is} = \frac{\text{Qtte KOH (mg)} \times 1 \text{ g d'AG}}{\text{Poids moléculaire PM g d'AG}} \longrightarrow \text{Déterminer le PM d'AG ou du lipide}$$

$$\text{Qtte KOH (mg)} = \text{PMKOH} \times \text{nombre de KOH}$$

- **Formation d'esters (estérification) :** les acides gras forment des esters avec les alcools.

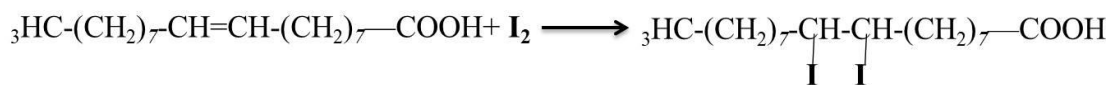


2. Propriétés liées à la présence de double liaison Δ :

- **Réduction des AG** : la réduction touche seulement les acides gras insaturés pour les rendre saturés. On distingue :

Addition des halogènes : les halogènes (brome et iode) se fixent sur les 2 carbones porteurs de la double liaison. Deux atomes d'iode (une molécule d'I₂) se fixent par double liaison.

L'indice d'iode « Ii » : permet d'évaluer le degré d'insaturation d'un acide gras. Cet indice représente la quantité d'iode fixée par 100 g de lipide. Cette valeur est d'autant plus élevée que le nombre de doubles liaisons est important. **Exemple : acide oléique (18 ; 1,9)**



$$\text{Ii} = \frac{\text{Qtte I}_2 \text{ gx } 100 \text{ g d'AG}}{\text{Poids moléculaire PM g d'AG}} \longrightarrow \text{Déterminer nombre de } \Delta \text{ d'AG ou du lipide}$$

$$\text{Qtte I}_2 = \text{PM I}_2 \times \text{nombre de I}_2$$

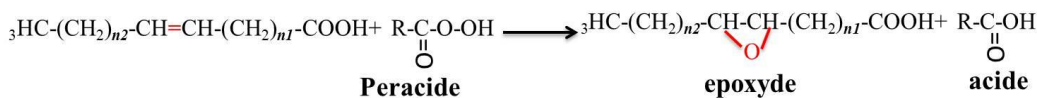
Addition d'hydrogène : les acides gras insaturés peuvent fixer 2 atomes d'hydrogène par double liaison pour former les acides gras saturés correspondants.

Exemple : acide oléique (18 : 1 ; 9) → acide stéarique (18 : 0).

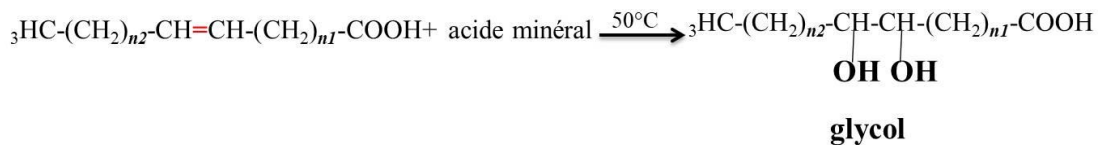
- Oxydation :

Oxydation ménagée :

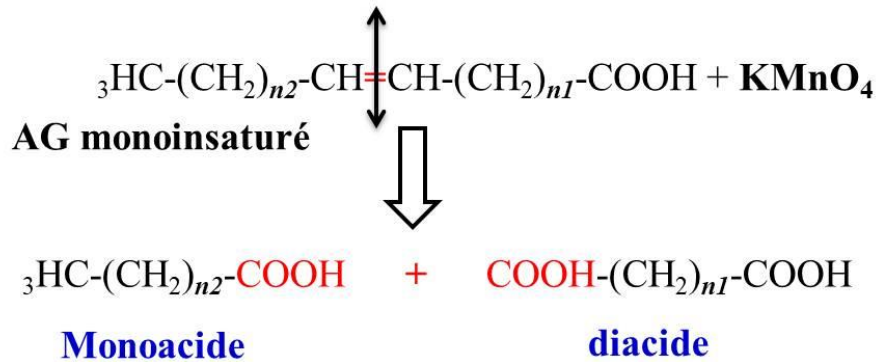
A froid (faible Température) le traitement d'un acide gras insaturé par un peracide donne un epoxyde.



A chaud (Température élevée 50°C) le traitement d'un acide gras insaturé par un acide minéral donne un glycol.



Oxydation poussée : le permanganate de potassium (KMnO₄) en milieu alcalin concentré permet la scission de la molécule d'un acide gras insaturé en mono et diacides dont l'identification permettra de déterminer la position et le **nombre de double liaison**.



Remarque : le nombre de diacide = nombre de double liaison Δ
L'oxydation par l'oxygène de l'air conduit au rancissement des graisses.

6. Les lipides simples ou Esters simples (Glycérides, cérides et stérides)

Ce sont des esters simples composés d'acides gras plus d'alcool, et que l'on classe en fonction d'alcool en :

- **Glycérides** : l'alcool est le glycérol (trialcool de formule C₃H₈O₃).
- **Cérides** : l'alcool est le cérol (alcool à PM élevé et longue chaîne aliphatique).
- **Stérides** : l'alcool est le stérol (cholestérol).

6.1. Les Glycérides (acyls glycérol) :

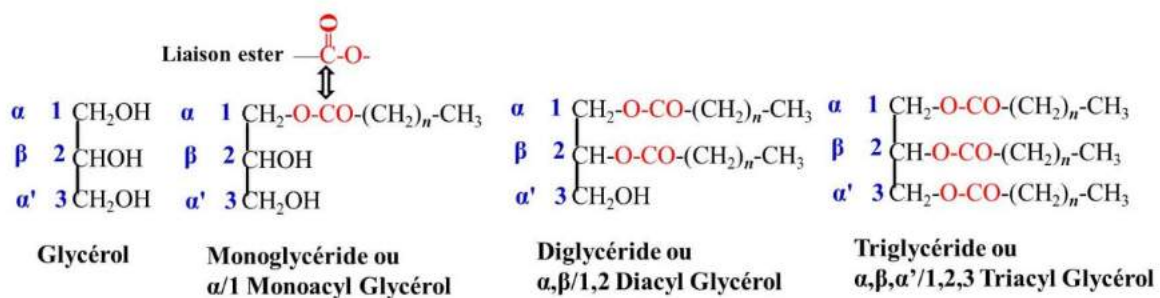
Ce sont des esters d'Acides Gras et de Glycérol. Le glycérol est un triol qui forme par estérification avec des acides gras soit :

- Des **monoglycérides** (monoesters ou monoacylglycérol).
- Des **diglycérides** (diesters ou diacylglycérol).
- Des **triglycérides** (triesters ou triacylglycérol).

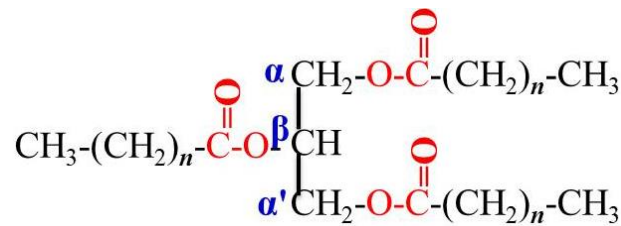
Lorsque les molécules d'acides gras constituant le di ou le triglycéride sont identiques on parlera de diglycéride ou triglycéride homogènes.

Dans le cas où les acides gras sont différents on parlera de diglycéride ou triglycéride hétérogènes.

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



A l'état liquide les acides gras estérifiant les trois fonctions alcool du glycérol se disposent dans l'espace en formant entre elles un angle d'environ 120° et donnent naissance à une structure en diapason.



6.1.1. Propriétés physiques :

- Apolaire (essentiellement des triglycérides).
- Les triglycérides (TG) sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organiques comme l'acétone ce qui les différencie des phospholipides (ils sont très apolaires).

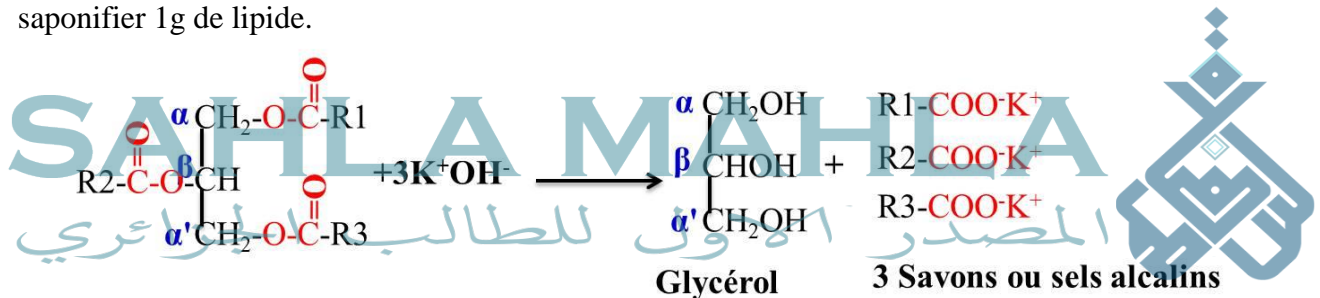
6.1.2. Propriétés chimiques :

- Hydrolyse chimique :

L'hydrolyse **acide** libère les constituants (acides gras et glycérol) mais en général de façon incomplète.

L'**hydrolyse basique** ou **saponification** : par une base tels que le NaOH ou KOH en solution alcoolique et à chaud coupent les liaisons esters des glycérides pour donner des sels d'acides gras (savons). Cette réaction permet de caractériser les graisses par leur indice de saponification (Is) afin d'évaluer la longueur des chaînes des acides gras entrant dans la constitution des glycérides d'une solution donnée.

L'indice de saponification « Is » étant la quantité de KOH ou NaOH en mg nécessaire pour saponifier 1g de lipide.

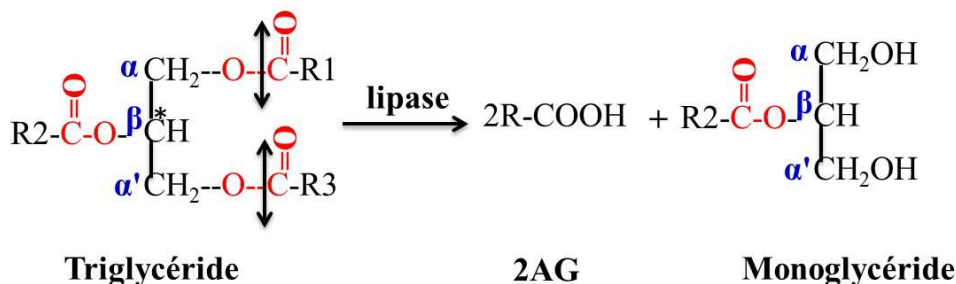


$$\text{Is} = \frac{\text{Qtte KOH (mg)} \times 1 \text{ g lipide}}{\text{PM g lipide}} \longrightarrow \text{Déterminer le PM du lipide}$$

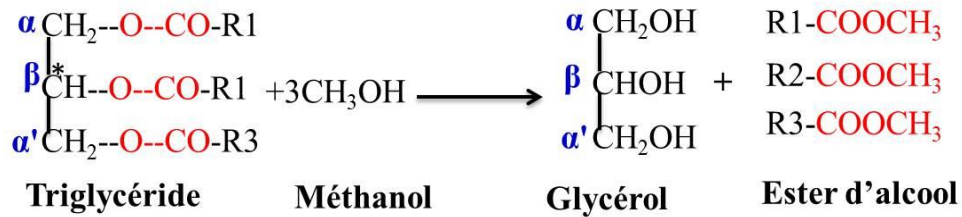
- **Hydrolyse enzymatique** : les TG sont hydrolysés par des lipases avec différentes spécificités.

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

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



- **Alcoolyse** : le traitement des glycérides par le méthanol ou l'éthanol en milieu chlorhydrique libère du glycérol et des esters méthyliques ou éthyliques d'acide gras.



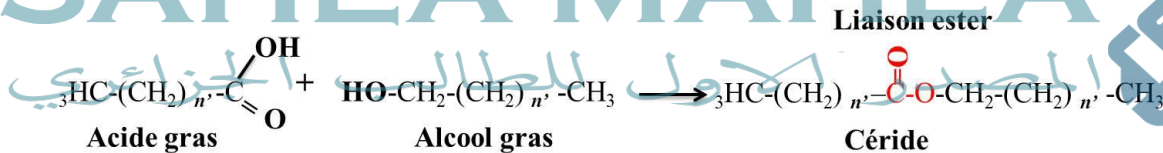
- **Saturation ou réduction des TG** : dépend de la présence de Δ .

On détermine l'Indice d'iode « Ii » qui est la quantité d'I₂ nécessaire pour la réduction de 100 g du lipide.

$$\text{Ii} = \frac{\text{Qtte I}_2 \text{ gx } 100 \text{ g du lipide}}{\text{PM g du lipide}} \longrightarrow \text{Déterminer nombre de } \Delta \text{ du lipide}$$

- **Rancissement des graisses**: Ce phénomène est la conséquence de l'oxydation des doubles liaisons des acides gras insaturés des glycérides. Il apparaît dans un premier temps des peroxydes qui se scindent en aldéhyde malodorants.

6.2. Les Cérides: ce sont des monoesters d'acide gras et d'alcools à longue chaîne aliphatique (généralement alcools primaires) ${}^3\text{HC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$, à nombre pair de carbones, saturés et non ramifiés. La longueur des chaînes carbonées varie de 14 à 30 carbones pour l'acide gras et de 16 à 36 carbones pour l'alcool gras. Il est assez fréquent que le nombre de carbone de l'acide gras soit égal au nombre de carbone d'alcool.

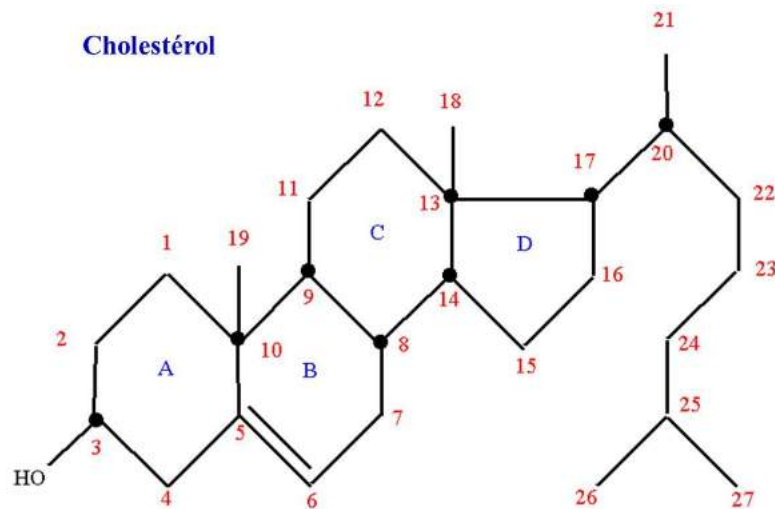


Exemple : Palmitate de cétyle ${}^3\text{HC}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO-O-CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$.
Alcool cétylique (16C)+ Acide palmitique (16 :0).

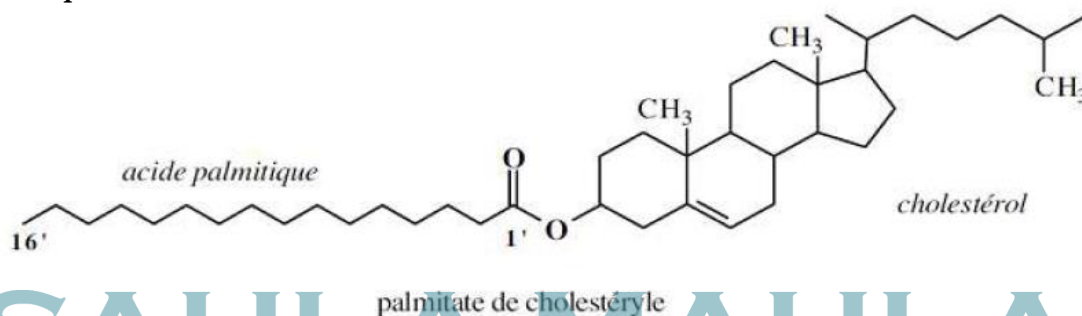
6.3. Les Stérides:

Ce sont des esters d'acides gras et de stérol (alcool cyclique comme le cholestérol).

Le cholestérol a une structure composée de 3 cycles hexagonaux + un cycle pentagonal correspondant au cyclopentanoperhydrophénanthène. Il possède une fonction alcool secondaire en C3 et une double liaison en Δ^5 .



Le **stéride** est formé par estérification d'un AG sur la fonction alcool en 3 du cholestérol.
Exemple : Palmitate de cholestérol



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

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

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

7. Les lipides complexes ou Esters complexes

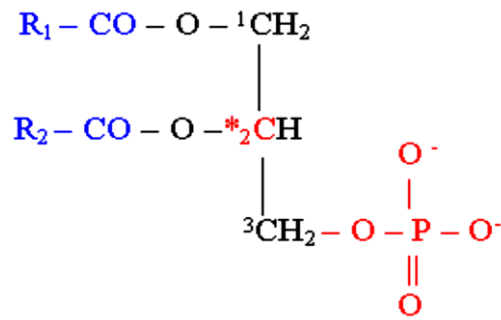
Ces hétérolipides contiennent des groupes phosphate, sulfate ou glucidique. Ils sont classés par rapport à la molécule qui fixe les acides gras :

- soit le glycérol et sont subdivisés en **Glycérophospholipides** et **Glycéroglycolipides**.
- soit une base sphingoïde (dialcool aminé) qui définit les **sphingolipides**.

7.1. Glycérophospholipides (GPL) : ils sont formés d'acide phosphatidique + alcool

7.1.1 L'acide phosphatidique : c'est l'élément de base des glycérophospholipides.

Acide phosphatidique ou acide glycérophosphorique = Glycérol + 2 Acides Gras + H₃PO₄



- Les deux acides gras ont une chaîne longue ($\geq 14C$), l'acide gras en position 2 est souvent insaturé.

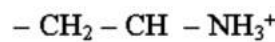
- L'acidité de la molécule provient des 2 H mobiles libres de l'acide phosphorique.

- Au pH sanguin (7,35 - 7,45) les 2 fonctions acides sont ionisées.

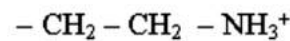
- L'acide phosphatidique est un second messager intracellulaire.

7.1.2. Nature de l'alcool

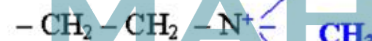
- **Sérine**



- **Ethanolamine**



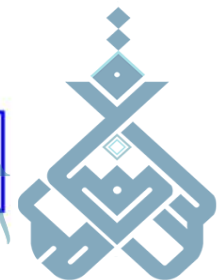
- **Choline**



Ammonium quaternaire

SAHLA MAHLA

المصدر الاول للطالب الجزائري



7.1.3. Les différentes classes de glycérophospholipides

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

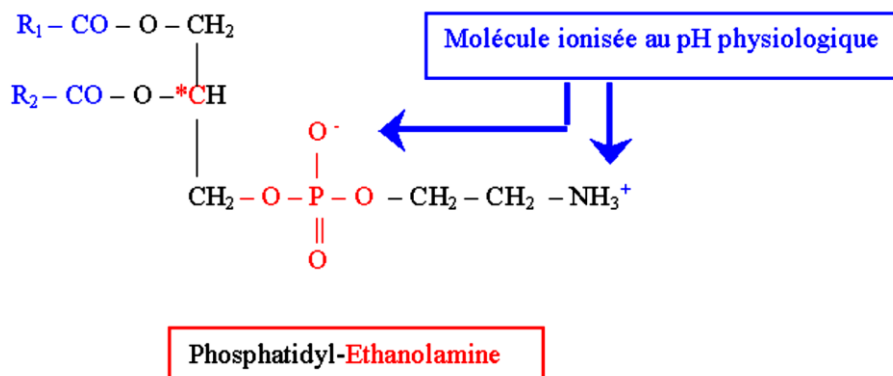
Phosphatidylsérines = Acides Phosphatidiques + Sérine

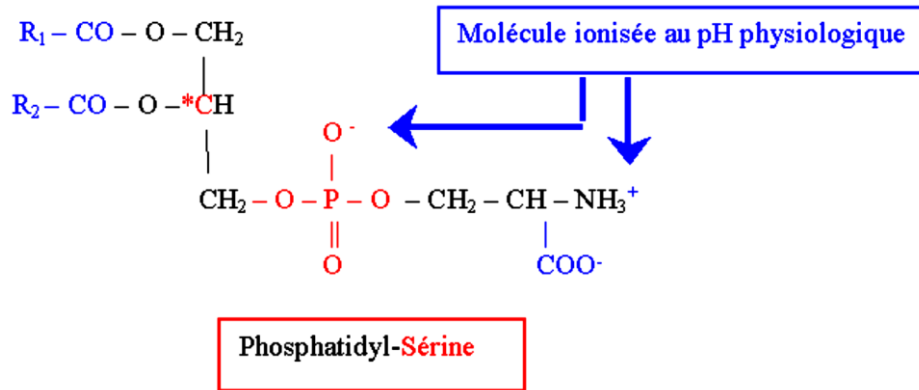
Phosphatidyléthanolamines = Acides Phosphatidiques + Ethanolamine

Phosphatidylcholines = Acides Phosphatidiques + Choline

Phosphatidylinositols = Acides Phosphatidiques + Inositol

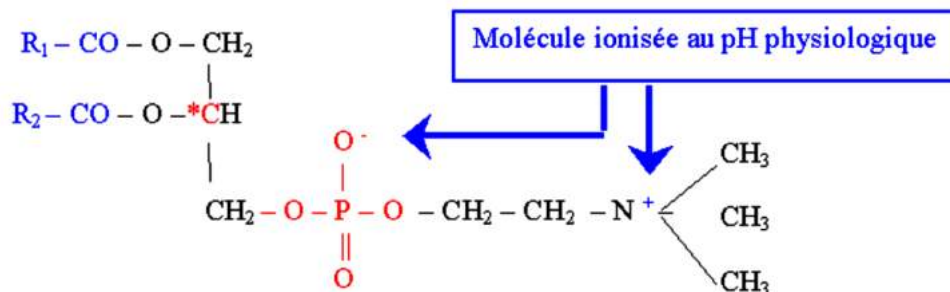
- **Phosphatidyléthanolamines et Phosphatidylsérines (glycérophospholipides azotés)**





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

• Phosphatidylcholines ou Lécithines (glycérophospholipides azotés)

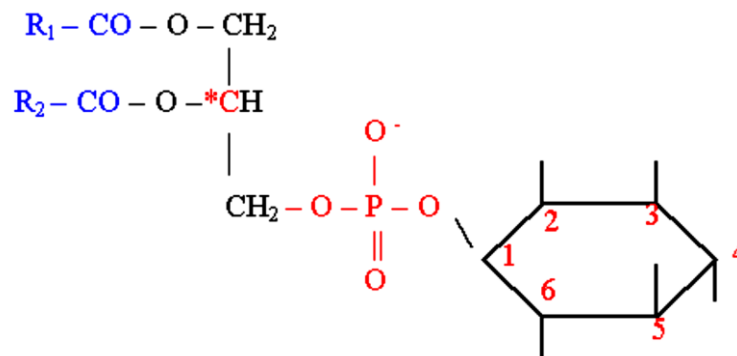


SAHLA MAHLA

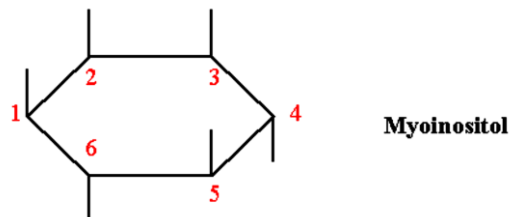
Exemples : R_1 = Acide palmitique ; R_2 = Acide oléique

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

• Phosphatidylinositols (glycérophospholipides non azotés)



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



7.2. Propriétés physiques et chimiques des Glycérophospholipides (GPL) :

7.2.1. Propriétés physiques :

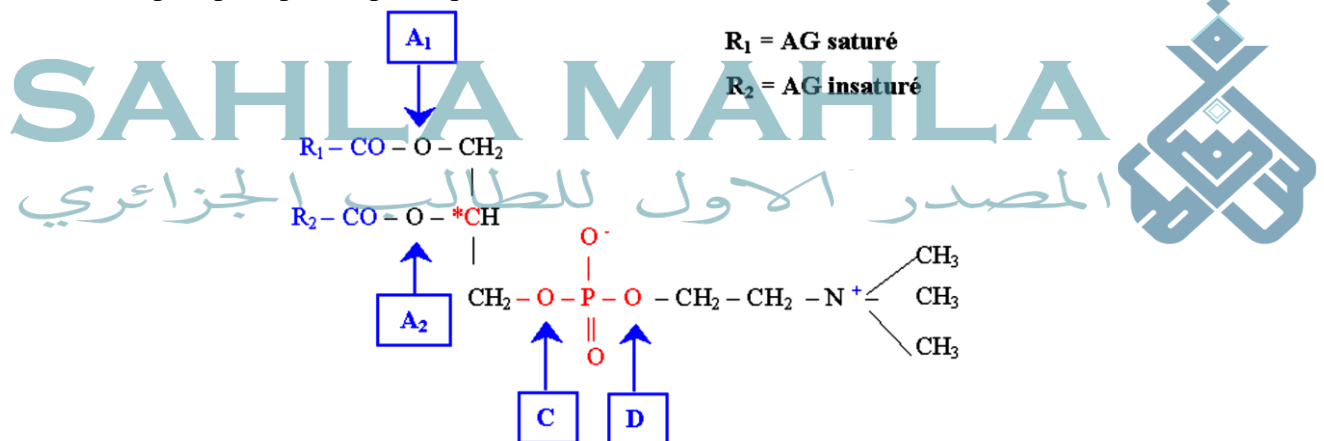
- Les glycérophospholipides sont solubles dans des mélanges de solvants organiques (chloroforme (apolaire), méthanol (plus polaire)), mais insolubles dans l'eau. Leur solubilité dans l'eau est très limitée.
- Ce sont des molécules qui ont des propriétés identiques à celles des savons (émulsionnants, ...).
- Ce sont des molécules amphipathiques (ou amphiphiles) car elles présentent 2 pôles :
 - l'un hydrophobe dû aux AG ;
 - l'autre hydrophile dû à l'ester phosphorique.
- Ce sont des molécules amphotères car elles possèdent à la fois :
 - une fonction acide apportée par H_3PO_4
 - une fonction basique apportée par l'AA alcool (sérine) ou par la choline.

7.2.2. Propriétés chimiques

- Un traitement acide à chaud agit sur les liaisons esters et libère les acides gras et les autres constituants du phosphoglycéride.
- L'action à chaud des bases en solution alcoolique hydrolyse aussi les liaisons esters (saponification).
- L'hydrolyse enzymatique est réalisée par les phospholipases spécifiques de différentes liaisons esters : PLA_1 pour la liaison ester sur le carbone 1, PLA_2 sur le carbone 2 et PLC et PLD pour la liaison ester avec l'acide phosphorique.

Hydrolyse des phospholipides par les phospholipases

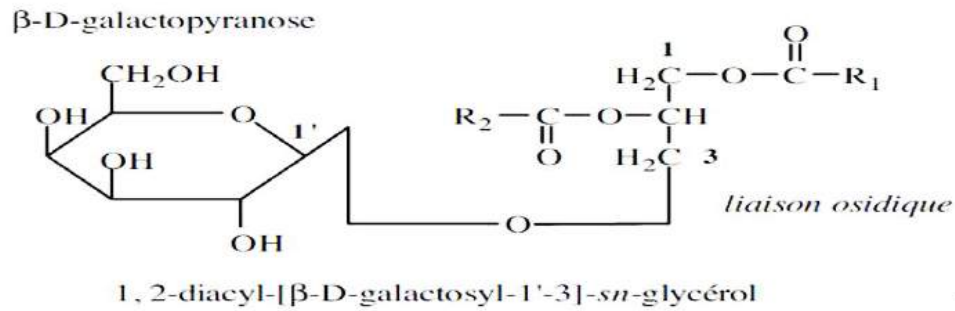
Il existe 4 phospholipases spécifiques A_1 , A_2 , C et D :



- L'hydrolyse des GPL par la phospholipase A_1 (PLA_1) donne **AG saturé + Lyso 1 phospholipide.**
- L'hydrolyse des GPL par la phospholipase A_2 (PLA_2) donne **AG insaturé + Lyso 2 phospholipide.**
- L'hydrolyse des GPL par une phospholipase C (PLC) donne un **diacylglycérol (DAG) + phosphocholine.**
- L'hydrolyse des GPL par une phospholipase D (PLD) donne **un acide phosphatidique + alcool (choline).**

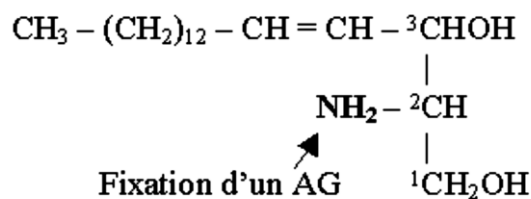
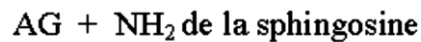
7.3. Glycéroglycolipides :

Les alcools des carbones C1 et C2 du glycérol sont estérifiés par des acides gras et l'alcool du carbone C3, à la différence des glycérophospholipides, n'est pas estérifié, mais il est lié à un ose par une liaison glycosidique (avec le carbone anomérique de l'ose).



7.4. Sphingolipides :

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

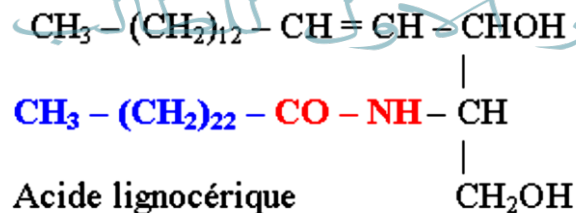


Sphingosine

La fixation d'un acide gras sur le groupe amine de la sphingosine donne une **céramide** qui est la molécule précurseur des lipides de ce groupe.

A. Céramide ou Acylsphingosine :

Le plus simple des sphingolipides est le céramide ou acylsphingosine. Les céramides sont dérivées des sphingosines par fixation (acylation) d'un acide gras sur le groupe amine.



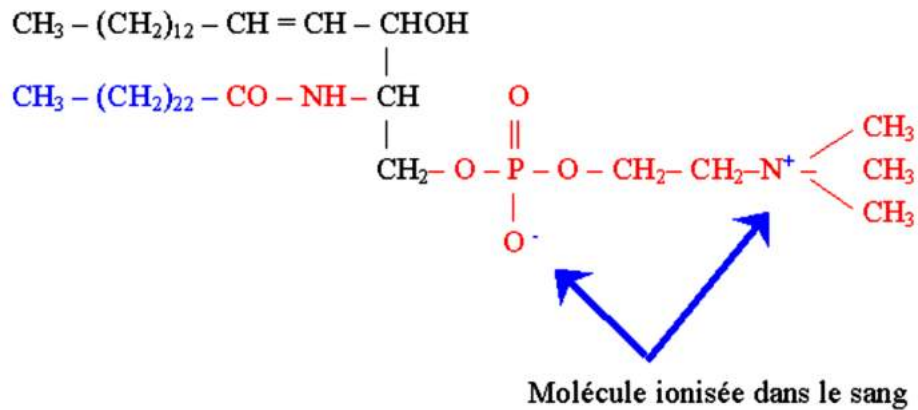
Les acides gras entrant dans la composition des céramides sont :

- Saturés ou monoinsaturés
- A nombre pair de carbones et de longue chaîne de 16 à 24C.

Le Céramide est un second messenger intracellulaire.

B. Sphingomyélines :

Elles sont constituées de l'association de Sphingosine + AG + Phosphorylcholine ou phosphoéthanolamine. La phosphocholine ou phosphoéthanolamine estérifient l'alcool primaire d'une céramide. **Exemple** : Sphingosine + AG + Phosphorylcholine.



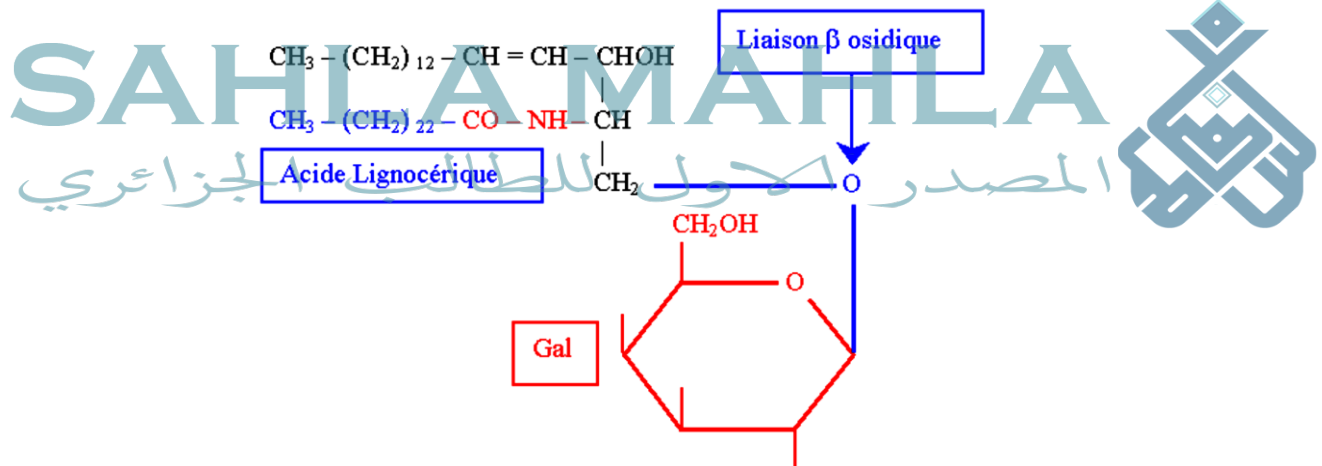
- L'acide gras le plus fréquent est l'acide lignocérique (C24:O).
- Au pH du sang, la molécule est ionisée.
- On les trouve dans le tissu nerveux (graines de myéline) et dans les membranes.
- La déficience en sphingomyélinase entraîne leur accumulation dans le cerveau, la rate et le foie.

C. Glycosphingolipides :

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

1. Cérébrogalactosides ou Galactosylcéramides

Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + βD Galactose



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

2. Cérébroglucosides ou Glucosylcéramides

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

3. Les Gangliosides ou Oligosylcéramides

Ils sont constitués de : Sphingosine + AG + chaîne de plusieurs oses et dérivés d'oses (NANA) (= oligoside). Ils sont abondants dans les ganglions d'où leur nom.

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

Exemple : antigènes des groupes sanguins.



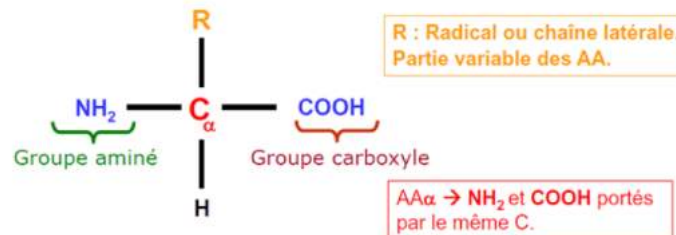
Chapitre III : Acides aminés, Peptides et Protéines

III.1. Acides aminés

1. Définition :

Les Acides Aminés sont des molécules chimiques, des monomères des molécules protéiques, qui possèdent deux fonctions:

- Une fonction carboxylique (-COOH) (Acide);
 - Une fonction amine primaire (-NH₂) ou secondaire (-NH-) (Base) ;
- Ces deux fonctions sont portés par un même atome de carbone (noté α).



- Le radical R est un résidu variable qu'on appelle la chaîne latérale.

2. Classification des Acides aminés: les Acides aminés sont classés selon la polarité du Radical R ou selon la nature chimique de ce dernier.

2.1. Classification des Acides aminés selon la polarité du Radical R à pH neutre pHm=6: On distingue (voir planche): il existe 20 acides aminés constitutifs de toutes les protéines classés en 2 groupes :

1- **AA apolaires ou hydrophobes à pHm=6: Non chargés (non ionisables):** aa à R hydrocarboné, aliphatique ou aromatique : Glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine, phénylalanine, tryptophane et proline.

2- **AA polaires ou hydrophiles à pHm=6:**

- AA polaires neutre à pHm=6 (non ionisables à pH neutre): Sérine, thréonine, asparagine, glutamine, cystéine et tyrosine.
- AA polaires chargés négativement (acides) à pHm=6 : Acide aspartique (Aspartate), acide glutamique (Glutamate).
- AA polaires chargés positivement (basiques) à pHm=6 : Lysine, arginine et histidine.

Acides aminés Apolaire (n=9)		
<p>Glycine (Gly, G) :</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<p>Alanine (Ala, A) :</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<p>Valine (Val, V) : R est un groupement isopropyle</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$
<p>Leucine (Leu, L) : R est un groupement isobutyle</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	<p>Isoleucine (Ile, I) : R est un groupement butyle secondaire</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Proline (Pro, P) : R est lié au Cα et à la fonction imine (NH)</p>

<p>Méthionine (Met, M) : groupement thioéther</p> $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Phénylalanine (Phe, F) : R est un groupement phényle</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Tryptophane (Trp, W) : R est un groupement indole</p> $\text{Indole ring}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Acides aminés polaire neutre (n=6)		
<p>Sérine (Ser, S) : alcool primaire</p> $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Cystéine (Cys, C) : groupement thiol</p> $\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Thréonine (Thr, T) : alcool secondaire</p> $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
<p>Tyrosine (Tyr, Y) : R est un groupement phénol</p> $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Asparagine (Asn, N) : amide de l'acide aspartique</p> $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Glutamine (Gln, Q) : amide de l'acide glutamique</p> $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
Acides aminés polaire Acide ou chargés négativement (n=2)		
<p>Acide aspartique (Asp, D) : groupement β-carboxyle</p> $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Acide glutamique (Glu, E) : groupement γ-carboxyle</p> $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	
Acides aminés polaire basique ou chargés positivement (n=3)		
<p>Lysine (Lys, K) : groupement ϵ-amino</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Histidine (His, H) : groupement imidazole</p> $\text{Imidazole ring}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	<p>Arginine (Arg, R) : groupement δ-guanidyle</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$

2.2. Classification des Acides aminés selon la nature chimique du Radical R :

- **Acides aminés aliphatiques :** la chaîne latérale est une chaîne carbonée aliphatique linéaire ou ramifiée. Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Met, et Pro.
- **Acides aminés à fonction alcool:** La chaîne latérale contient une fonction alcool. Ser, Tyr et Thr
- **Acides aminés à fonction soufre (soufrés) :** La chaîne latérale contient un atome de soufre. Cys et Met
- **Acides aminés à fonction amide:** La chaîne latérale contient une fonction amide. Asn, Gln
- **Acides aminés à fonction imine ou iminoacide:** La fonction amine de l'acide aminé est un amine secondaire (imine). Pro

- **Acides aminés à fonction acide ou dicarboxyliques:** La chaîne latérale contient un groupement carboxyle libre. Asp et Glu
- **Acides aminés dibasiques:** La chaîne latérale contient une fonction amine qui porte une charge positive. Lys, Arg et His

3. Autres Acides aminés: n'entrant pas dans la composition de protéines.

Plus de 150 acides aminés ont été identifiés dans le monde vivant soit sous forme libre, soit sous forme liée. Le plus souvent, ces acides aminés sous forme libre sont soit des intermédiaires métaboliques importants soit des médiateurs chimiques. Exemples : Ornithine et citrulline (cycle de l'urée) ; Acides α et γ aminobutyriques ; β -alanine ; Thyroxine, hormone thyroïdienne...etc.

Il existe d'autres acides aminés rares ou occasionnels comme l'hydroxyproline, l'hydroxylysine, ...etc.

4. Codes des Acides aminés:

Il existe des codes à trois ou une lettre extrêmement utilisés pour les séquences protéiques (voir planche).

5. Propriétés physicochimiques des Acides aminés:

1- Propriétés physiques

a) Solubilité :

Les acides aminés sont solubles dans l'eau et les solvants polaires (alcools) et insolubles dans les solvants apolaires ou organiques (benzène, éther, hexane, ..).

b) Isomère optique (série D et L) et Pouvoir rotatoire:

- Série D et L des acides aminés

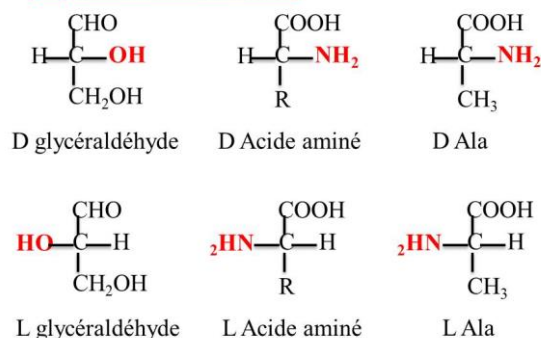
Les deux énantiomères sont définis de la même manière que pour les oses en prenant le glycéraldéhyde comme référence dans la représentation de Fischer :

- Si le groupement amine αNH_2 est sur la droite en parle de **série D**.

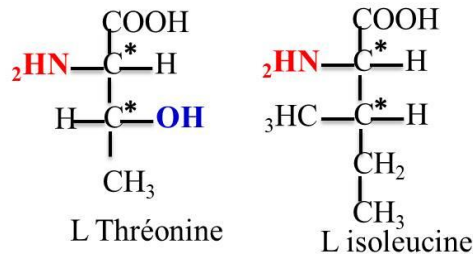
- Si le groupement amine αNH_2 est sur la gauche en parle de **série L**.

Ces deux isomères optiques (Stéréoisomères) sont non superposables car l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir. Leur propriétés physicochimiques sont identiques (sauf le pouvoir rotatoire).

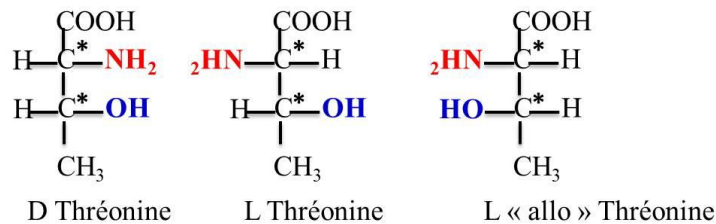
Représentation de Fischer



Il existe deux acides aminés possédant un 2^{ème} carbone asymétrique (Ile et Thr).



Le composé naturel est appelé L, les 2 autres stéréo-isomères dont les positions relatives des substituants sont différentes, sont appelés « **allo** ». Ils ne sont pas présents dans les protéines.



- **Pouvoir rotatoire (PR) des acides aminés**

En raison de leur carbone asymétrique, tous les acides aminés (sauf la glycine) dévient le plan de la lumière polarisée d'un angle de déviation α . On dit qu'ils sont doués **d'activité optique**.

- Si le plan de la lumière polarisée est dévié à droite, on dit que la molécule est Dextrogyre et le PR est (+).
- Si le plan de la lumière polarisée est dévié à gauche, on dit que la molécule est Lévoogyre et le PR est (-).

Remarque :

- L'appartenance à la série D ou L n'a rien avoir avec le PR.
- Les acides aminés constitutifs des protéines sont tous de la série L. Néanmoins, dans des peptides bactériens notamment ceux qui entrent dans la constitution de la paroi cellulaire ou encore certains peptides doués d'activité antibiotique on trouve des acides aminés de la série D.

Le pouvoir rotatoire ou activité optique est donné par la relation suivante :

Le pouvoir rotatoire : $R \times 100$

$$[\alpha] = \frac{R \times 100}{C \times L}$$

R : angle de déviation en degré

L : largeur de la cuve en dm

C : concentration de la solution d'AA a déterminé en g/100ml

c) Propriétés spectrales:

- **Absorption :**

Les solutions d'acides aminés sont incolores. Aucun des 20 aa trouvés dans les protéines n'absorbent la lumière dans le visible. Tous les autres acides aminés absorbent dans l'UV lointain à une longueur d'onde $< 220\text{nm}$.

Les acides aminés aromatiques absorbent dans l'UV entre 260 (Phe) et 280nm (Tyr et TRP). Cette propriété nous permet le dosage spectrophotométrique des protéines Applications au dosage.

- **Fluorescence :**

Certaines molécules, lorsqu'elles sont excitées par une lumière incidente à une longueur d'onde où elles absorbent ce rayonnement émettent une lumière de longueur d'onde plus grande : c'est le phénomène de fluorescence.

Parmi les acides aminés seul le tryptophane, grâce à la structure de son noyau indolique, est fluorescent. Ainsi soumis à un rayonnement à 278 nm il émet une fluorescence à 348 nm. Cette propriété permet de doser le tryptophane et de juger de l'influence de son environnement.

2- Propriétés acido-basiques ou ionisation des acides aminés :

En solution aqueuse (=dans tout système biologique), les acides aminés sont ionisés.

Les aa possèdent au moins 2 groupements ionisables le groupement COOH et NH2 primaire ils sont **amphotères** (peuvent agir comme des acides et comme des bases) et existent sous différentes formes ionisées selon le pH du milieu.

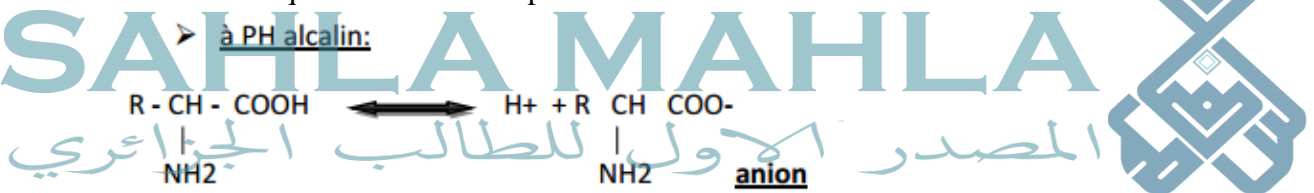
- En milieu acide ils acceptent les protons :

➤ à PH acide:

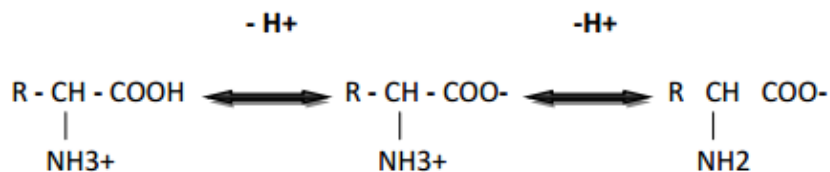


- En milieu basique ils donnent les protons :

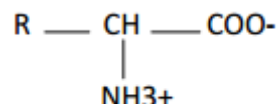
➤ à PH alcalin:



- En allant d'un pHm très acide à un pHm basique (alcalin) (ionisation)

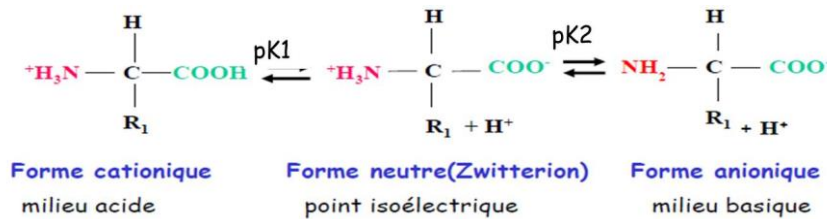


Les acides aminés peuvent être sous forme d'ion dipolaire: **Zwitterion (charge 0)** :



Ionisation d'acides aminés apolaires :

En allant d'un pH acide (pH=1) à un pH basique (pH=14), on peut schématiser l'évolution des charges d'un AA, ayant un radical apolaire dépourvu de groupements chargés comme suit:



On détermine les pKs des groupements ionisables:

- $\text{pK1} = \text{pK COOH}$: environ 2 à 3
- $\text{pK2} = \text{pK NH}_2$: environ 8 à 10
- $\text{pK3} = \text{pK R}$: dépend du Radical

Le pK est la constante de $\frac{1}{2}$ dissociation de COOH et de NH_2 et du Radical (AA polaires).

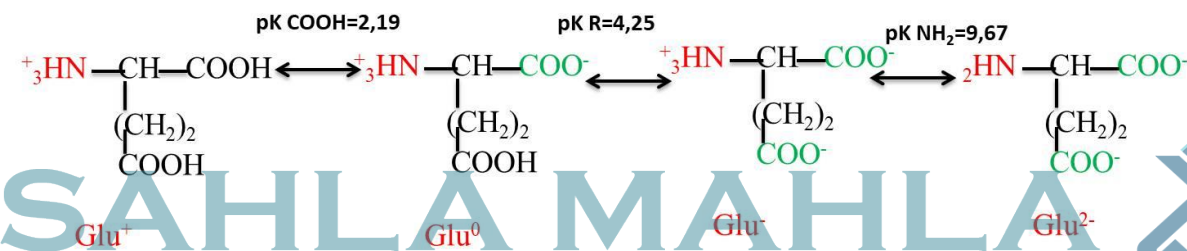
Un acide aminé est caractérisé par 2 constantes de dissociation (pKs, AA apolaires) voir 3 (AA polaires).

Le pH isoélectrique ou point isoélectrique = pHi

Le point isoélectrique correspond au pH du milieu qui donne la forme zwitterion des acides aminés. Il se calcule par la moyenne algébrique des pKs des fonctions ionisables de part et d'autre de la forme de charge nulle (zwitterion).

Ionisation d'acides aminés polaires acides :

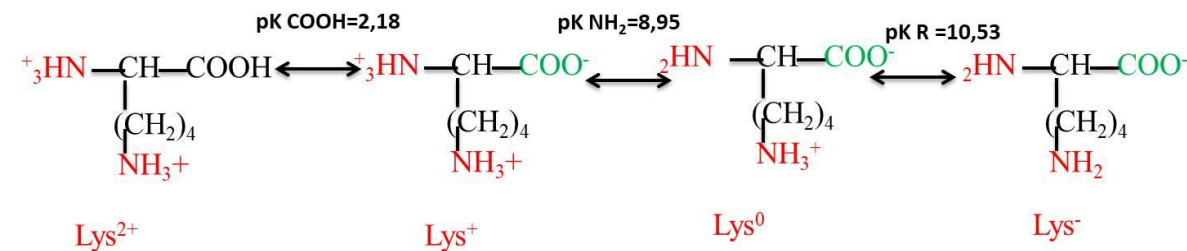
Exemple : Glutamate



Dans ce cas le $\text{pHi} = \frac{1}{2}(\text{pKCOOH} + \text{pK R})$ car la forme zwitterion est entre le pKCOOH et le pKR.

Ionisation d'acides aminés polaires basiques :

Exemple : Lysine



Dans ce cas le $\text{pHi} = \frac{1}{2}(\text{pKNH}_2 + \text{pKR})$ car la forme zwitterion est entre le pKNH₂ et le pKR.

Remarque:

- Le pHi des Acides aminés apolaire est la moyenne des deux PK COOH et PK NH₂
- Le pHi des acides aminés polaires chargés est la moyenne des PKs les plus proches en valeur :
- Le pHi des acides aminés neutres va de pH 4,8 à 6,3.
- Le pHi des acides aminés basiques, le pHi s'étend de 7,8 à 10,8
- Le pHi des acides aminés acides, le pHi va de 2,7 à 3,2.
- A un pH supérieur au point isoélectrique, les acides aminés forment des anions; au dessous de ce pHi critique, ils fixent des protons et existent à l'état de cations.

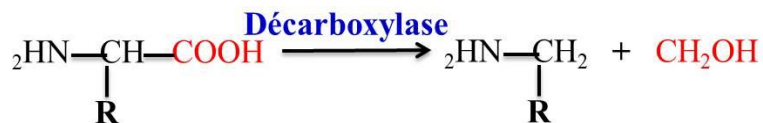
3- Propriétés chimique des acides aminés :

1-Propriétés de la fonction carboxyle (COOH)

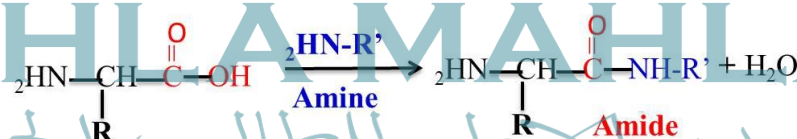
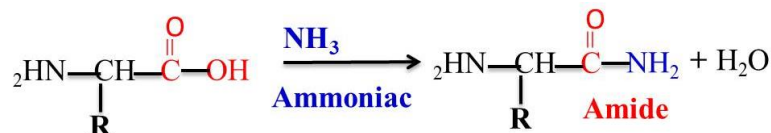
1.1-Réaction de Réduction : La fonction COOH peut être réduite en alcool en présence de borohydrure de sodium (NaBH₄) ou de lithium (LiBH₄). Cette réaction permet l'identification de l'acide aminé C terminal des protéines.



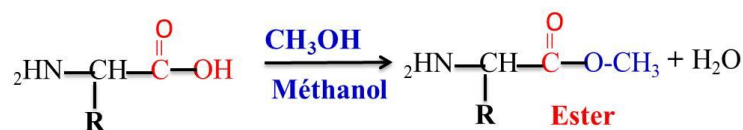
1.2-Réaction de Décarboxylation : la décarboxylation d'un acide aminé donne naissance à un **amine**. Cette réaction peut se faire par voie chimique ou enzymatique (décarboxylases).



1.3-Réaction d'Amidation et formation d'amide: elle résulte de la réaction avec la fonction amine d'un acide aminé, d'un amine ou de l'ammoniac.



1.4-Réaction d'estérification: en milieu acide, les acides aminés réagissent avec les alcools pour former des esters.



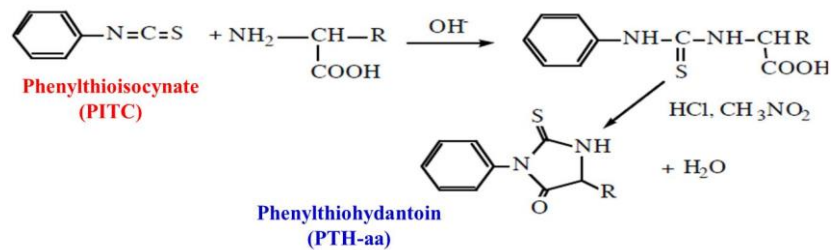
2-Propriétés de la fonction amine (NH₂)

2.1-Réaction de Désamination (Van slyke): cette réaction peut se faire par voie chimique (l'acide nitreux (HNO₂) ou enzymatique (désaminases). Elle est à la base du dosage des acides aminés par mesure du volume de N₂ libéré (méthode de Van slyke).

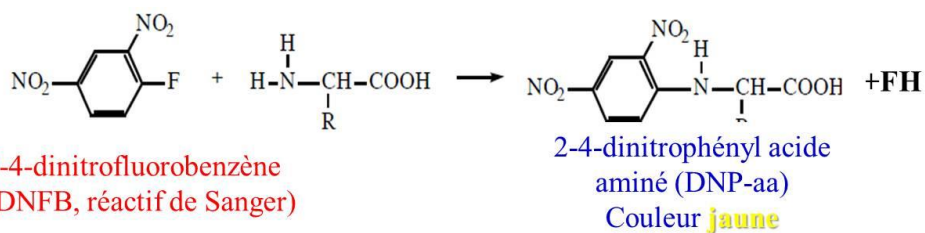


2.2-Réaction d'EDMAN ou Réaction au phényl-isothiocyanate (PITC) : les thiocyanates et isothiocyanates vont réagir avec la fonction amine pour donner en milieu alcalin un dérivé N

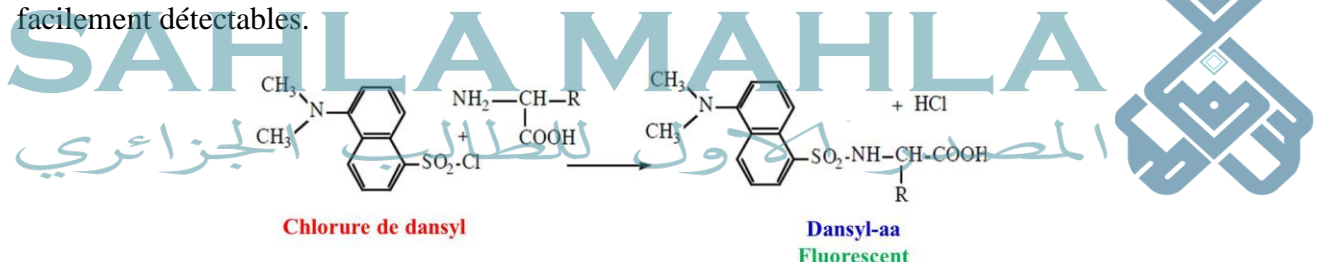
phényl thiocarbonylé, en milieu acide ce dernier se cyclise pour donner du phenylthiohydantoïne (PTH) facilement détectable dans l'UV et facile à identifier. Cette réaction est utilisée pour déterminer la séquence des protéines.



2.3-Réaction de Sanger (réaction d'arylation): le 2-4-dinitrofluorobenzène (DNFB) réagit avec la fonction amine des acides aminés pour former le 2-4-dinitrophényl-aa (DNP-aa).



2.4-Réaction de dansylation (réaction d'acylation): le chlorure de dansyl réagit avec la fonction amine des acides aminés pour former des dérivés sulfamides très fluorescents donc facilement détectables.

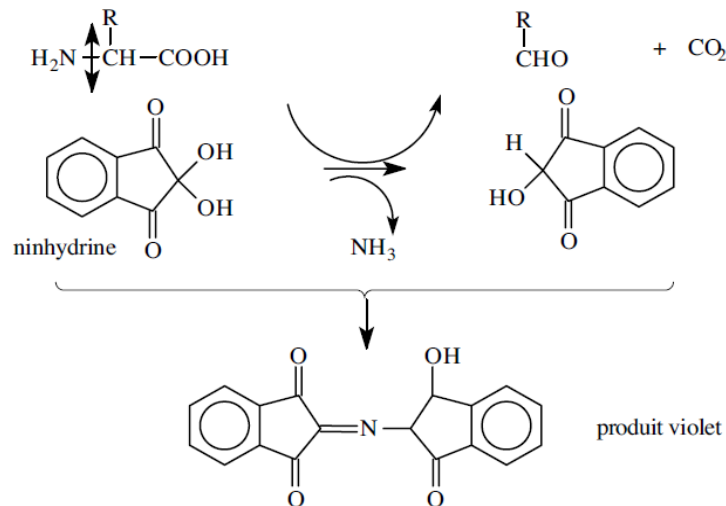


3-Propriétés simultanées de la fonction amine (NH₂) et carboxyle (COOH)

3.1-Réaction à la Ninhydrine : la ninhydrine est un agent oxydant puissant, par chauffage les acides aminés réagissent avec 2 molécules de ninhydrine pour donner :

- Un produit coloré en **violet** (amine primaire des 19 aa)
- Un produit coloré en **jaune** pour la **proline** (amine secondaire).

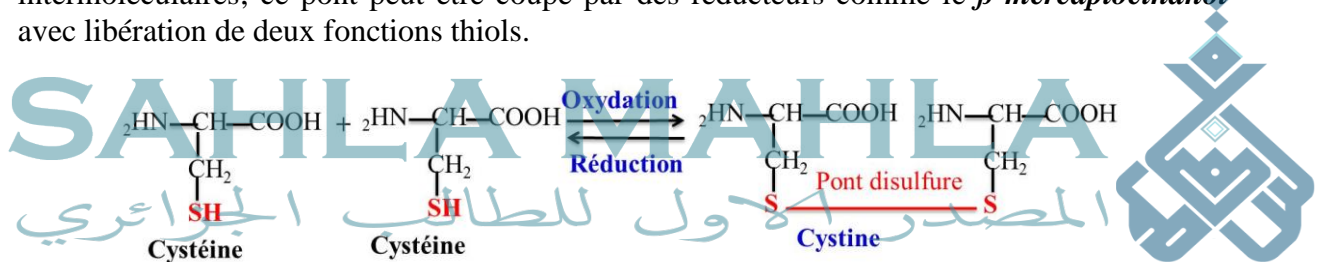
L'acide aminé est complètement dégradé par une réaction de désamination et de décarboxylation.



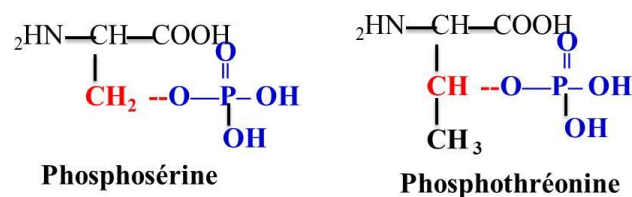
4-Propriétés de la chaîne latérale (radical)

4.1-Oxydation de la fonction thiol (SH) de la cystéine en cystine :

Les groupements thiols de la cystéine jouent un rôle fondamental dans la structure et donc l'activité biologique des protéines. Ce groupement peut s'oxyder en disulfure en présence d'oxygène atmosphérique, de sels de fer ou d'autres agents d'oxydation douce. La cystine ainsi obtenue résulte donc d'une liaison covalente entre deux molécules de cystéine. Le résidu cystine joue un rôle de pont disulfure entre chaînes polypeptidiques intra ou intermoléculaires; ce pont peut être coupé par des réducteurs comme le β mercaptoéthanol avec libération de deux fonctions thiols.



4.2-Fonction alcool : la fonction alcool primaire de la sérine et secondaire de la thréonine des chaînes latérales peut être estérifiée par l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour donner la phosphoSérine ou la phosphoThréonine.

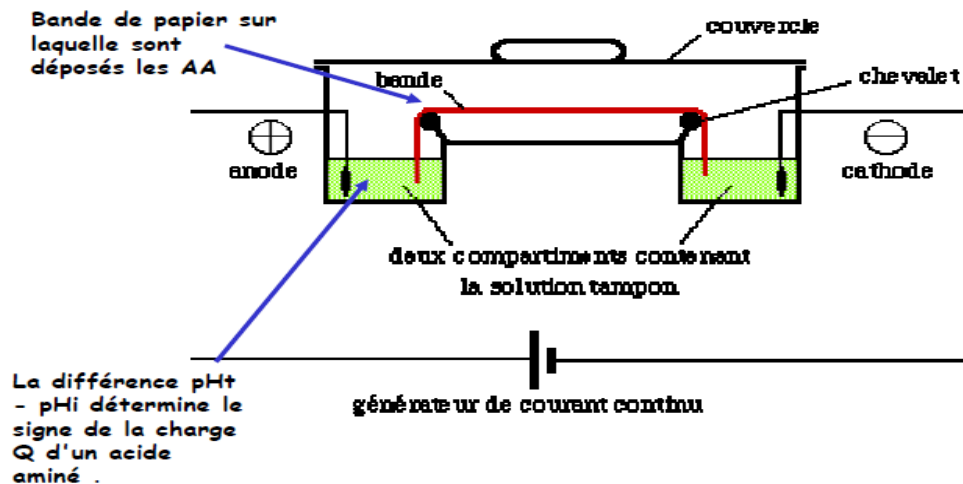


4- Méthodes de séparation des acides aminés :

L'analyse de la vingtaine d'acides aminés naturellement présents dans les protéines nécessite d'abord leur séparation puis leur dosage. Les techniques séparatives les plus utilisées sont soit de type chromatographique soit de type électrophorétique.

4.1- Méthode de séparation basée sur la charge des acides aminés

Electrophorèse sur papier : C'est une méthode de séparation de particules chargées électriquement par migration différentielle sous l'action d'un champ électrique. Les molécules se déplacent vers le pôle de charge opposée à leur charge.



Remarque : la charge des AA dépend de leur pHi et du pH du milieu (pHm)

- $\text{pHm} < \text{pHi} \text{ AA} \rightarrow \text{AA}^+ \rightarrow$ migre vers la cathode.
- $\text{pHm} = \text{pHi} \text{ AA} \rightarrow \text{AA}^0 \rightarrow$ pas de migration, l'AA reste au point de dépôt.
- $\text{pHm} > \text{pHi} \text{ AA} \rightarrow \text{AA}^- \rightarrow$ migre vers l'anode.

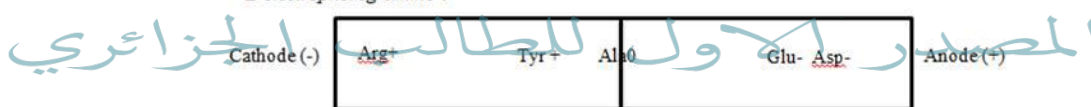
Exemple : on veut séparer un mélange d'acides aminés constitué de : Arg (pHi=10.7) ; Asp (pHi =3.1) ; Glu (pHi=3.2) ; Ala (pHi=6) ; Tyr (pHi=6.8) à un pHm=6.

- $\text{pHi Asp}=3.1 < \text{pHm}=6 \rightarrow \text{Asp}^- \rightarrow$ migre vers l'anode.
- $\text{pHi Glu}=3.2 < \text{pHm}=6 \rightarrow \text{Glu}^- \rightarrow$ migre vers l'anode.
- $\text{pHi Ala}=6 = \text{pHm}=6 \rightarrow \text{Ala}^0 \rightarrow$ reste au voisinage de point de dépôt .
- $\text{pHi Tyr}=6.8 > \text{pHm}=6 \rightarrow \text{Tyr}^+ \rightarrow$ migre vers la cathode.
- $\text{pHi Arg}=10.7 > \text{pHm}=6 \rightarrow \text{Arg}^+ \rightarrow$ migre vers la cathode.

SAHLA MAHLA

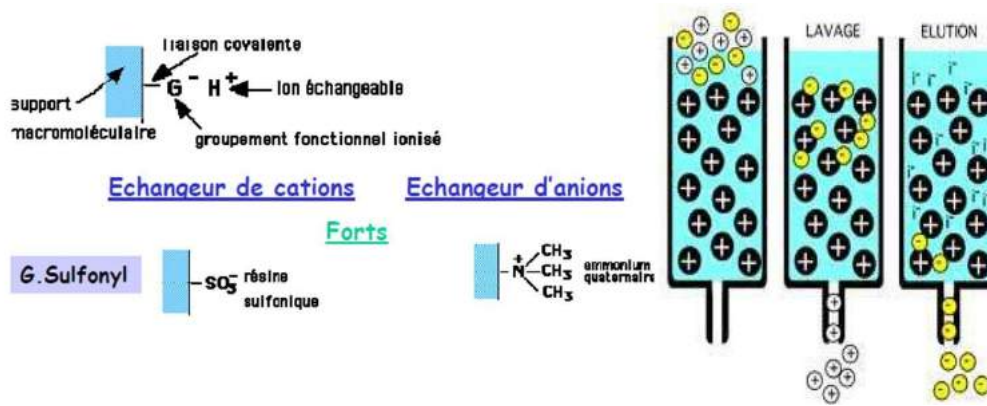
L'électrophorégramme :

Point de dépôt



Chromatographie échangeuse d'ions : Les résines à échange d'ions sont des polymères insolubles qui fixent des fonctions polaires ionisables. La colonne de chromatographie est constituée de résine. La résine fixe un groupement ionisable qui peut être chargé négativement comme le groupement sulfonyle SO_3^- ou positivement comme l'ammonium quaternaire. Ces groupes échangent les acides aminés contre les ions fixés.

- La résine échangeuse de cations est chargée négativement et fixe les acides aminés chargés positivement.
- La résine échangeuse d'anions est chargée positivement et fixe les acides aminés chargés négativement.



La séparation d'un mélange d'acides aminés se fait en 2 étapes :

- 1. Etape de fixation** : consiste à ioniser les acides aminés en les mettant dans un pH adéquat pour qu'ils soient fixés sur la résine.
- 2. Etape d'élution** : consiste à changer progressivement le pH pour éluer les acides aminés un par un.

Exemple : on veut séparer un mélange de Arg (pH_i=10.7) ; Asp (pH_i =3.1) ; Glu (pH_i=3.2) ; Ala (pH_i=6) ; Tyr (pH_i=6.8) sur résine échangeuse de cations et d'anions.

Chromatographie échangeuse d'anions :

1. Fixation : Il faut charger les AA **néativement** pour les fixer pour cela on choisit un pH_m qui est basique et supérieur au pH_i de l'AA le plus basique qui est dans ce cas >10.7 . on choisit 11 à ce pH_m tous les AA seront chargés- Arg- ; Asp-, Ala-, Glu-, Tyr-. Les AA- sont tous fixés.

2. Elution : Pour les éluer et les séparer on diminue le pH progressivement un **pH décroissant**. Lorsque :

- pH_m = pH_i 10.7 Arg → Arg⁰ → élution de l'Arg ;
- pH_m = pH_i Tyr 6.8 → Tyr⁰ → élution du Tyr ;
- pH_m = pH_i Ala 6 → Ala⁰ → élution de l'Ala ;
- pH_m = pH_i Glu 3.2 → Glu⁰ → élution de Glu ;
- pH_m = pH_i Asp 3.1 → Asp⁰ → élution de l'Asp.

L'ordre d'élution des AA sera : Arg ; Tyr, Ala, Glu, Asp.

Chromatographie échangeuse de cations :

1. Fixation : Il faut charger les AA **positivement** pour les fixer pour cela on choisit un pH_m qui est acide et inférieur au pH_i de l'AA le plus acide qui est dans ce cas <3.1 . on choisit 2 à ce pH_m tous les AA seront chargés+ Arg+ ; Asp+, Ala+, Glu+, Tyr+. Les AA- sont tous fixés.

2. Elution : Pour les éluer et les séparer on augmente le pH progressivement un **pH croissant**. Lorsque :

- pH_m = pH_i Asp 3.1 → Asp⁰ → élution de l'Asp.
- pH_m = pH_i Glu 3.2 → Glu⁰ → élution de Glu ;
- pH_m = pH_i Ala 6 → Ala⁰ → élution de l'Ala ;
- pH_m = pH_i Tyr 6.8 → Tyr⁰ → élution du Tyr ;
- pH_m = pH_i 10.7 Arg → Arg⁰ élution de l'Arg ;

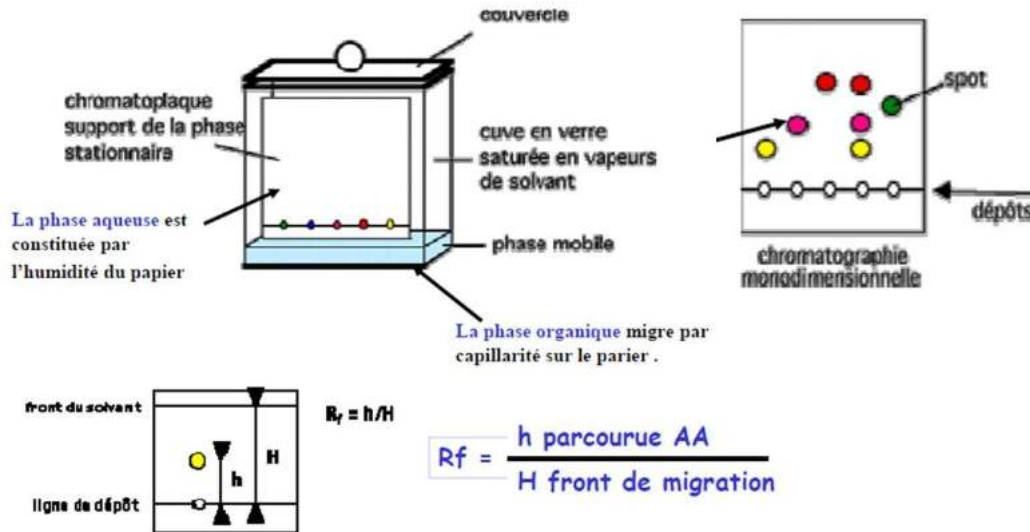
L'ordre d'élution des AA sera : Asp, Glu, Ala, Tyr, Arg.

4.2- Méthode de séparation basée sur la charge des acides aminés

Chromatographie de partage :

Elle est basée sur le partage d'une substance entre deux phases non miscibles, une phase stationnaire polaire (gel de silice ou papier) et une phase mobile apolaire (solvant organique).

Chromatographie sur couche mince de gel de silice CCM ou sur papier



Dans la **chromatographie sur papier**, la phase aqueuse est constituée par l'humidité du papier (Phase stationnaire), le solvant organique (Phase mobile) migre par **capillarité** sur le papier, entraînant les AA, ceux qui sont hydrophobes migrent plus rapidement que ceux qui sont hydrophiles.

Après développement du chromatogramme les AA seront identifiés par la **ninhydrine**. Les 19 acides aminés apparaissent comme spots bleu violacés (violet) et la proline en spot jaune.

Des acides aminés **standards** sont utilisés comme référence. L'identification des acides aminés se fait par comparaison des rapports frontaux entre les spots d'acides aminés inconnus et acides aminés standards.

SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطالب الجزائري



III.2. Peptides et protéines

1. Définition :

Un peptide est le produit de polymérisation covalente des acides aminés par une liaison peptidique (**Amide**).

Les peptides diffèrent par le nombre, la nature et l'ordre des acides aminés.

Peptide: enchainement d'un nombre de 2 à 50 AA, on distingue:

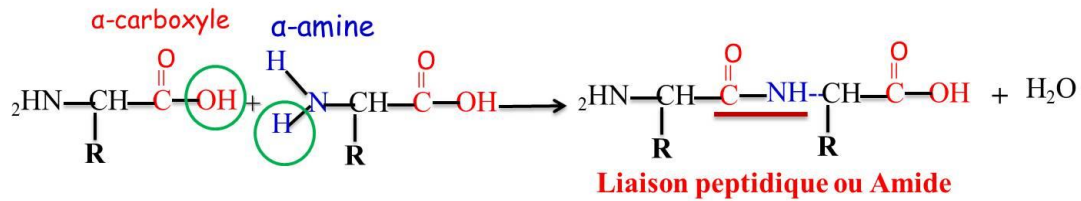
- Les oligopeptides: 2-10 AA:

2 AA: Dipeptide, 3AA: Tripeptide, 4AA: Tetrapeptide, 5AA: pentapeptide,.....etc

- Les polypeptides: >10

Protéine: enchainement d'un nombre d'AA >50.

2. **Liaison peptidique:** est une liaison covalente formée par condensation du groupement α -carboxyle (COOH, acide) d'un acide aminé avec le groupe α -aminé (NH₂, base) d'un autre acide aminé avec élimination d'une molécule d'eau.



3. **Nomenclature des peptides:**

- Les acides aminés liés sont dits « résidus d'acides aminés ».
- L'aa portant le groupement NH_2 terminal libre est dit 'N-terminal',
- L'aa portant le groupement COOH terminal libre est dit 'C-terminal',
- Par convention d'écriture, on met le N-terminal à gauche et le C-terminal à droite.

Exemple :



4. **Structure des peptides et protéines:**

Les peptides sont la base de la structure des protéines, ils se présentent selon le niveau d'organisation:

- 1- **Structure primaire:** les aa sont disposés de manière ordonnée le long de la chaîne polypeptidique.
- 2- **Structure secondaire:** repliement des aa en hélices α ou feuillets β .
- 3- **Structure tertiaire:** combinaison spatiale stable des hélices α et des feuillets β .
- 4- **Structure quaternaire:** agencement des sous-unités entre elles dans le cas où la protéine est composée de plusieurs sous-unités indépendantes (hémoglobine).

4.1. Détermination de la structure d'un peptide :

La détermination de la structure primaire d'un peptide est conduite en deux étapes :

- 1) détermination de la composition en aminoacides
- 2) détermination de l'ordre des enchaînements des résidus

Ces deux étapes ont comme point commun l'hydrolyse de la liaison peptidique.

1) détermination de la composition en aminoacides

Afin de déterminer la composition en acides aminés d'un peptide on suit les étapes suivantes :

- Hydrolyse des liaisons peptidiques.
- Séparation et identification des acides aminés.
- Dosage des acides aminés.

Hydrolyse de la liaison peptidique

La liaison peptidique est très stable, son hydrolyse spontanée est quasiment nulle. Les peptides peuvent être hydrolysés par des voies enzymatiques (grâce des enzymes bactériennes) ou par voies chimiques (hydrolyse acide ou basique).

a) Hydrolyse chimique complète

Hydrolyse acide :

L'action de l'acide chlorhydrique (HCl) 6M sur un peptide, à ébullition pendant au moins 24 heures, aboutit à un hydrolysats contenant les aminoacides avec toutefois les restrictions suivantes :

- Le **tryptophane** (TRP) est entièrement détruit
- Les aa amides (**Asn, Gln**) sont hydrolysés en ammoniac et acides correspondants (**Asp, Glu**).

- Certains aminoacides (*Tyr, Ser, Thr*) peuvent être partiellement détruits (un temps d'hydrolyse plus faible permet de résoudre le problème).

Hydrolyse basique :

L'hydrolyse basique se fait en présence de NaOH 4N pendant 6 heures.

L'avantage de ce type d'hydrolyse est que le **TRP** n'est pas détruit mais l'inconvénient est que certains acides aminés sont partiellement détruits tels que : *Ser, Cys, Thr et Arg*.

b) Hydrolyse chimique spécifique

Certains réactifs hydrolysent une liaison peptidique avec une spécificité sur un des aminoacides participant à la liaison :

- Le bromure de cyanogène (*BrCN*) hydrolyse la liaison peptidique du côté carboxyle de la **méthionine (Met)** : cette dernière devient alors un résidu C-terminal transformé en résidu homosérine lactone.

- Le 2-nitro-5-thiocyanobenzoate (**NTCB**) hydrolyse la liaison peptidique du côté amine de la cystéine.

Séparation et identification des acides aminés

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour *séparer* les acides aminés en se basant sur leurs polarités ou leurs charges :

- **Chromatographie de partage** : basée sur la polarité des AA (*voir méthodes de séparations*).
- **Electrophorèse** : basée sur la charge des AA qui s'ionisent en fonction du pHm et leur pHi (*voir méthodes de séparations*).
- **Chromatographie échangeuse d'ions** basée sur la charge des AA qui s'ionisent en fonction du pHm et leur pHi (*voir méthodes de séparations*).

L'identification des acides aminés est possible grâce à l'utilisation des acides aminés **standards** ou acides aminés **témoins** ou de **références** pour la chromatographie de partage et l'électrophorèse et par élution des acides aminés suivie de leur dosage pour la chromatographie échangeuse d'ions.

Dosage des acides aminés

Le dosage des acides aminés se fait grâce à des techniques colorimétriques qui permettent de mesurer l'intensité de coloration résultant d'une réaction entre l'acide aminé et un réactif chimique comme la ninhydrine (19 AA en bleu violet et la proline en jaune).

La concentration en acides aminés est déterminée par la **loi de Beer Lambert** : $D_o = \epsilon L C$.

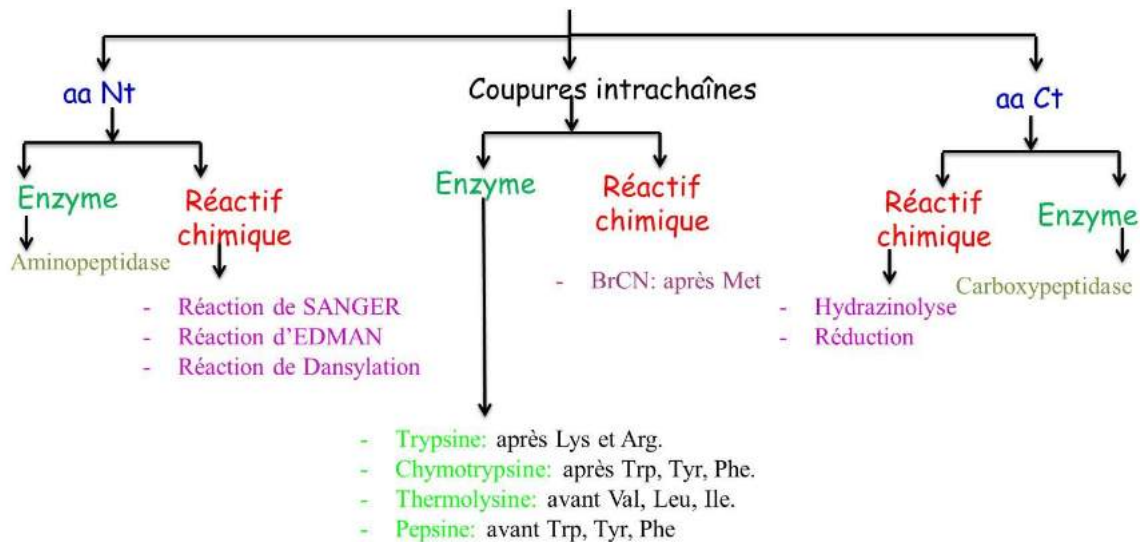
Où la D_o est la densité optique ou l'absorbance des acides aminés ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire de la substance ou d'AA ;

L : Largeur de la cuve = 1 cm ;

C : concentration d'AA à doser.

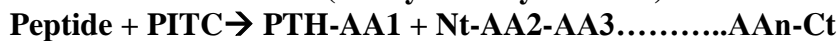
2) Détermination de l'ordre des enchaînements des résidus (séquençage)



1- Détermination du résidu N-terminal :

a- Les réactifs chimiques:

- **Réaction d'Edman (PITC, PhénylIsoThiocyanate)** : permet de libérer le **premier acide aminé** de l'extrémité Nt **sans** destruction de la chaîne peptidique. Cette réaction peut être répétée afin de déterminer la **séquence complète**. C'est une méthode récurrente. **PTH (PhénylThioHydantoine)**



- **Réaction de sanger (DNFB, DinitroFluoroBenzène)** : permet de libérer le **premier acide aminé** de l'extrémité Nt avec **hydrolyse complète** de la chaîne peptidique. **Seule le premier acide aminé est déterminé. DNP (DiNitroPhényl).**



- **Réaction de dansylation (chlorure de dansyl)**: permet de libérer le **premier acide aminé** de l'extrémité Nt **sans** destruction de la chaîne peptidique. Cette réaction peut être répétée afin de déterminer la **séquence complète**. C'est une méthode récurrente car le peptide n'est pas détruit. Le dansyl est fluorescent \rightarrow dosage possible

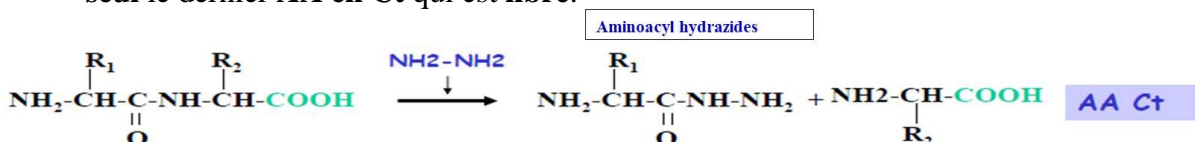


- b- **Les Méthode enzymatique** utilisant les **aminopeptidases** A et N (exopeptidase) qui sont spécifiques de l'AA N-terminal. Les aminopeptidase **libèrent l'AA1** présentant une fonction **amine primaire** et sont **bloqués** lorsque le peptide commence par la **proline** (amine secondaire ou imine). Ces dernières agissent en chaîne en libérant les acides aminés de la chaîne peptidique de l'extrémité Nt un par un.

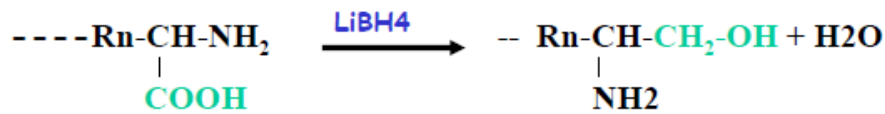
2- Détermination du résidu C-terminal

a- Les réactifs chimiques

- **L'hydrazinolyse** : l'hydrazine anhydre à chaud permet de couper ou **hydrolyser** toutes les liaisons peptidiques et **se fixe** sur le groupement **CO** formant la liaison peptidique **seul le dernier AA en Ct** qui est **libre**.



- **Réaction de Réduction (Borohydrure de Lithium) :**

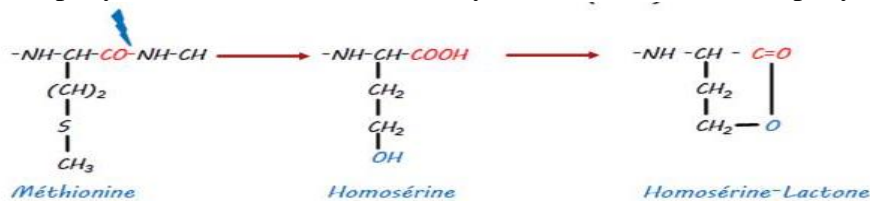


- b- **Les Méthode enzymatique** utilisant les **carboxypeptidases** qui sont spécifiques de l'**AA C-terminal**. Les carboxypeptidases libèrent l'**AA n**. Ces dernières agissent en chaîne en libérant les acides aminés de la chaîne peptidique de l'extrémité Ct un par un.

3- Coupures intrachaines des peptides :

- a- **Les réactifs chimiques :**

*Le **BrCN** (bromure de cyanogène) coupe **après la Met** et la transforme en **homosérine**.
 $\text{NH}_2\text{-Gly-Met-Asp-Tyr-COOH} + \text{BrCN} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Gly-HSL-COOH} + \text{NH}_2\text{-Asp-Tyr-COOH}$.



Remarque : Si sous l'action du BrCN il n'y a pas de coupure dans un peptide c'est qu'il n'y a pas de Met dans le peptide ou que la Met est en dernière position AA n.

- b- **Les Méthode enzymatique :** on utilise des endopeptidases spécifiques qui coupe des liaisons peptidiques à l'intérieur du peptide pour le fragmenter.

- 1- **Chymotrypsine :** coupe les liaisons peptidiques **après** les AA aromatiques: **Phe, Tyr, Trp**.

Exemple : $\text{NH}_2\text{-Gly-Tyr-Glu-Phe-Trp-COOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Gly-Tyr-COOH} + \text{NH}_2\text{-Glu-Phe-COOH} + \text{Trp}$. 2 dipeptides et 1 AA.

- 2- **Trypsine :** coupe les liaisons peptidiques **après** les AA basiques **Arg et Lys**.

Exemple : $\text{NH}_2\text{-Gly-Asp-Lys-Glu-Arg-Gly-COOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Gly-Asp-Lys-COOH} + \text{NH}_2\text{-Glu-Arg-COOH} + \text{Gly}$. Un tripeptide + un dipeptide et 1 AA.

- 3- **Thermolysine :** coupe les liaisons peptidiques **avant** les AA **Leu, Ile, Tyr, Ala, Val, Met**.

Exemple : $\text{NH}_2\text{-Gly-Asp-Leu-Arg-Ile-COOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Gly-Asp-Leu-COOH} + \text{NH}_2\text{-Arg-Ile-COOH}$. Un tripeptide et un dipeptide.

4.2. Structure secondaire (II^{aire}):

La structure secondaire correspond à un arrangement régulier des acides aminés selon un axe. Il existe deux types de structure secondaire grâce à l'établissement de liaisons non covalente, liaisons hydrogènes entre l'hydrogène d'un groupement aminé -NH et l'oxygène d'un groupement carboxylique -C=O. On distingue deux types de structure secondaire : l'hélice α et feuillet β .

- **Hélice alpha (état hélicoïdal):**

La chaîne peptidique prend la forme d'un tire-bouchon. Les différentes spires sont stabilisées par des liaisons hydrogènes. Cette forme hélicoïdale résulte de la formation de ponts hydrogène entre le groupement C=O du nième résidu d'aa et le groupement N-H de (n+4)ième résidu.

Chaque tour complet de la spirale est constitué d'environ 3.6 résidus d'acide aminé pour assurer l'alignement des groupements C=O (pointant vers le bas) et N-H (pointant vers le haut). Les groupements latéraux «R» sont orientés vers l'extérieur, perpendiculairement à l'axe de la spirale. Les liaisons hydrogènes sont des faibles liaisons mais leur nombre est important d'où la stabilité de l'hélice. L'hélice α peut être déstabilisée par des aa à R chargés, volumineux, R ayant des groupements susceptibles d'établir des ponts disulfures et Pro ou HydroxyPro (qui cassent la chaîne).

- **Feuillet plissé bêta**

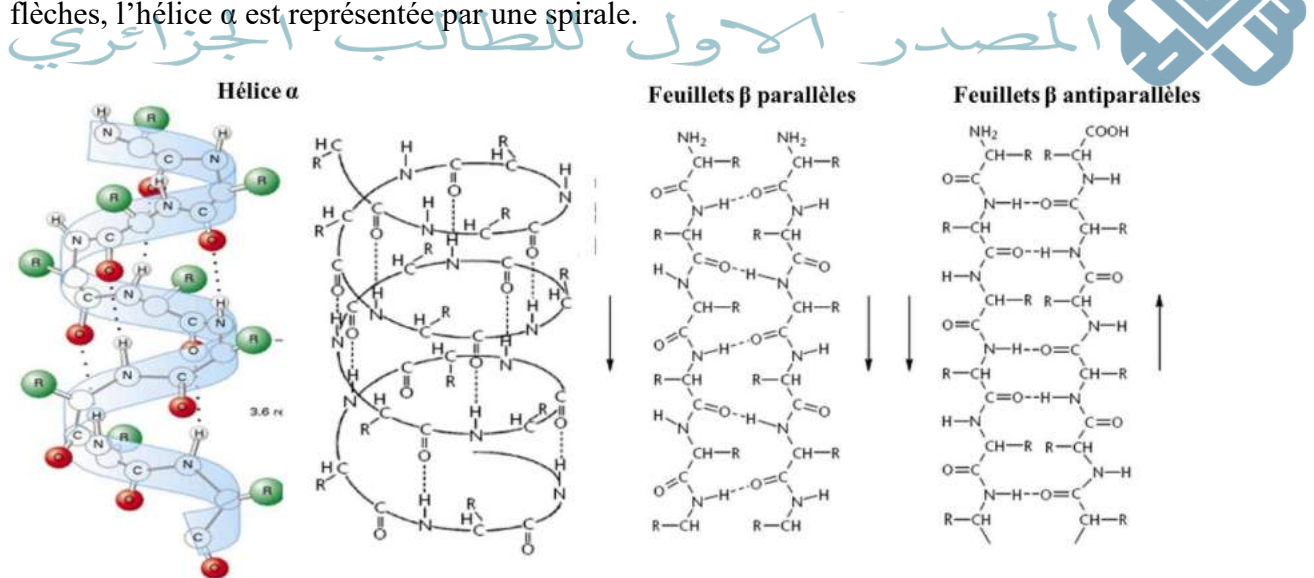
C'est une structure de grande stabilité où 2 chaînes peptidiques ou 2 parties de la même chaîne s'unissent par des liaisons hydrogènes (inter caténares et intra caténares respectivement). On parle de feuillets β parallèles quand les chaînes vont dans le même sens et d'antiparallèles quand elles vont dans des directions opposées.

Dans un feuillet β , il se forme des liaisons hydrogène entre certains segments de la chaîne disposés parallèlement les uns par rapport aux autres. L'ensemble forme comme une membrane plissée.

Dans un feuillet plissé β , deux chaînes peptidiques sont pliées et alignées l'une à côté de l'autre. Le repliement β des chaînes peptidiques est favorisé dans le cas d'acides aminés portant des petits groupements latéraux «R» non-chargés.

Les chaînes peptidiques sont maintenues par des ponts hydrogène. Les groupements latéraux «R» sont orientés vers l'extérieur, pointant vers le haut et le bas de chaque feuillet.

Cette structure concerne les protéines fibreuses. Les feuillets β sont représentés par des flèches, l'hélice α est représentée par une spirale.



4.3. Structure tertiaire (III^{aire}):

La structure tertiaire d'une protéine consiste en une organisation dans l'espace des structures secondaires entre elles (Hélice α et Feuillet β). La structure tridimensionnelle (3D) finale qu'adopte la chaîne d'acides aminés (hélice α et Feuillet β), constitue la structure tertiaire de la protéine native.

C'est une combinaison d'hélices et de feuillets reliées par des boucles de longueurs très variables : de 1 à 12 résidus (voire jusqu'à 22) avec fréquemment 1, 3, 4 ou 7 résidus.

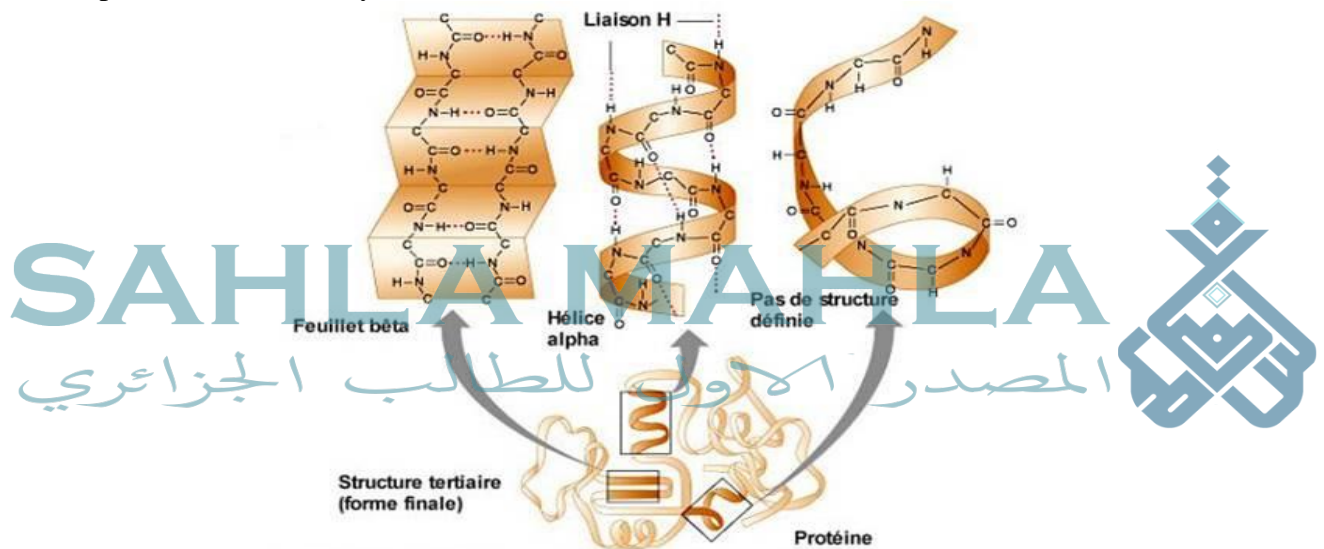
Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogène, ioniques, de forces hydrophobes et parfois de ponts disulfure.

Une protéine soluble (qui sera au contact de l'eau) va se replier de façon à ce que les résidus les plus polaires soient au contact avec l'eau ou le solvant tandis que les résidus apolaires, seront au cœur de la protéine de façon à ne pas interagir avec l'eau.

Néanmoins, une protéine hydrophobe (qui sera insérée dans des lipides) va se replier de façon à ce que les résidus les plus hydrophobes soient au contact des lipides qui l'entoure. Les résidus polaires, eux, seront au cœur de la protéine de façon à ne pas interagir avec ces lipides.

La structure III^{aire} est thermodynamiquement stable dans un domaine restreint de température, pH et force ionique. Au-delà de ce domaine une protéine peut se déplier et perdre son activité biologique (dénaturation).

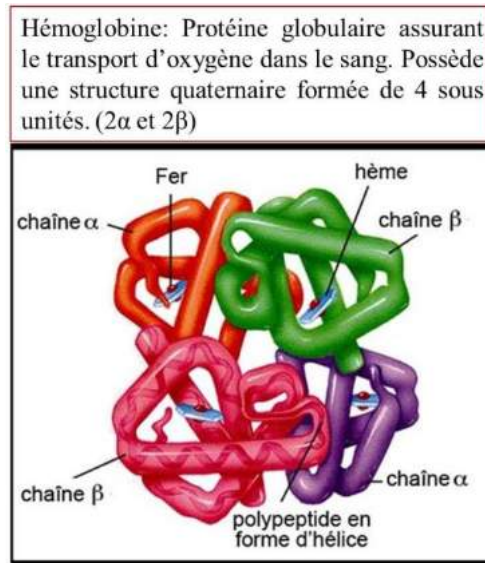
La structure III^{aire} des protéines a une importance capitale pour l'activité des protéines. En effet, les résidus d'aa très éloignés dans la séquence peuvent se trouver très proches après les divers repliements et former ainsi des régions indispensables au fonctionnement de la protéine (exemple site actif des enzymes).



4.4. Structure quaternaire (IV^{aire}):

C'est l'association de plusieurs chaînes peptidiques pour donner un complexe stable et actif (sous unité). Les chaînes qui constituent ce complexe sont appelées monomère, protomères ou sous-unités, chacune ayant une structure tertiaire définie.

Plusieurs sous-unités tridimensionnelles (structures tertiaires) s'assemblent pour former un oligomère (2-12 sous unités), des unités fonctionnelles beaucoup plus grandes (enzymes, des protéines globulaires). Cette association est stabilisée par des liaisons faibles (jamais de liaisons covalentes) via des liaisons hydrogènes, attraction électrostatique. Exemple : l'hémoglobine :



5- Méthodes de séparation des peptides et des protéines :

5.1-Techniques de séparation basées sur la charge

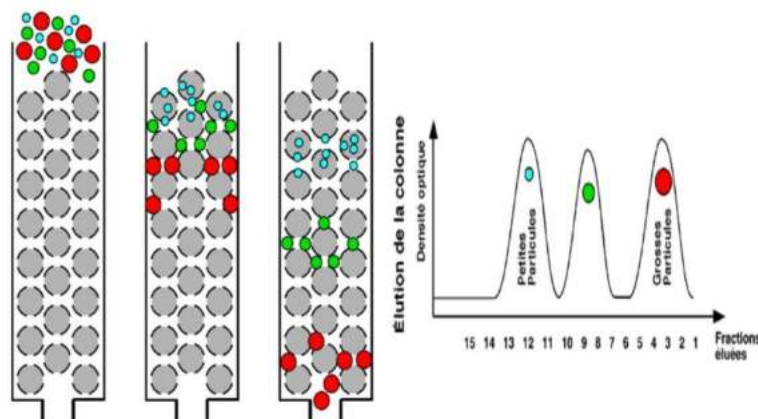
- **Chromatographie échangeuse d'ions** : basée sur la charge globale des peptides ou des protéines (*voir aa*).
- **Electrophorèse sur papier ou sur gel** : basée sur la charge globale des peptides ou des protéines (*voir aa*).

5.2-Techniques de séparation basées sur la masse moléculaire (PM)

- **Chromatographie d'exclusion moléculaire ou gel filtration** : basée sur le poids moléculaire et la taille des peptides ou des protéines. Il s'agit d'une colonne remplie de gel de sephadex (grains ou billes poreuses d'une façon à retenir les molécules peptidiques ou protéiques de petite taille à l'intérieur et retarder leur élution).

Si on veut séparer un mélange peptidique ou protéique on dépose le mélange sur le gel puis on commence à éluer les protéines ou peptides en utilisant une solution tampon.

Les molécules de grande taille ou de PM élevé sont les premières à être éluer car leur diamètre est supérieur à celui des pores, donc elles sont exclues (d'où le nom de la technique) en premier. Elles sont suivit des molécules de taille moyenne ou de PM intermédiaire (elles essayent d'entrer dans les pores de billes mais avec plus ou moins de succès) et en dernier les molécules de petite taille car elles sont retardées par les billes de gel (elles peuvent entrer et sortir dans les pores des billes de gel) donc elles mettent plus de temps puisque leur migration est freinée. Les molécules sont donc élués dans l'ordre inverse de masses moléculaires.

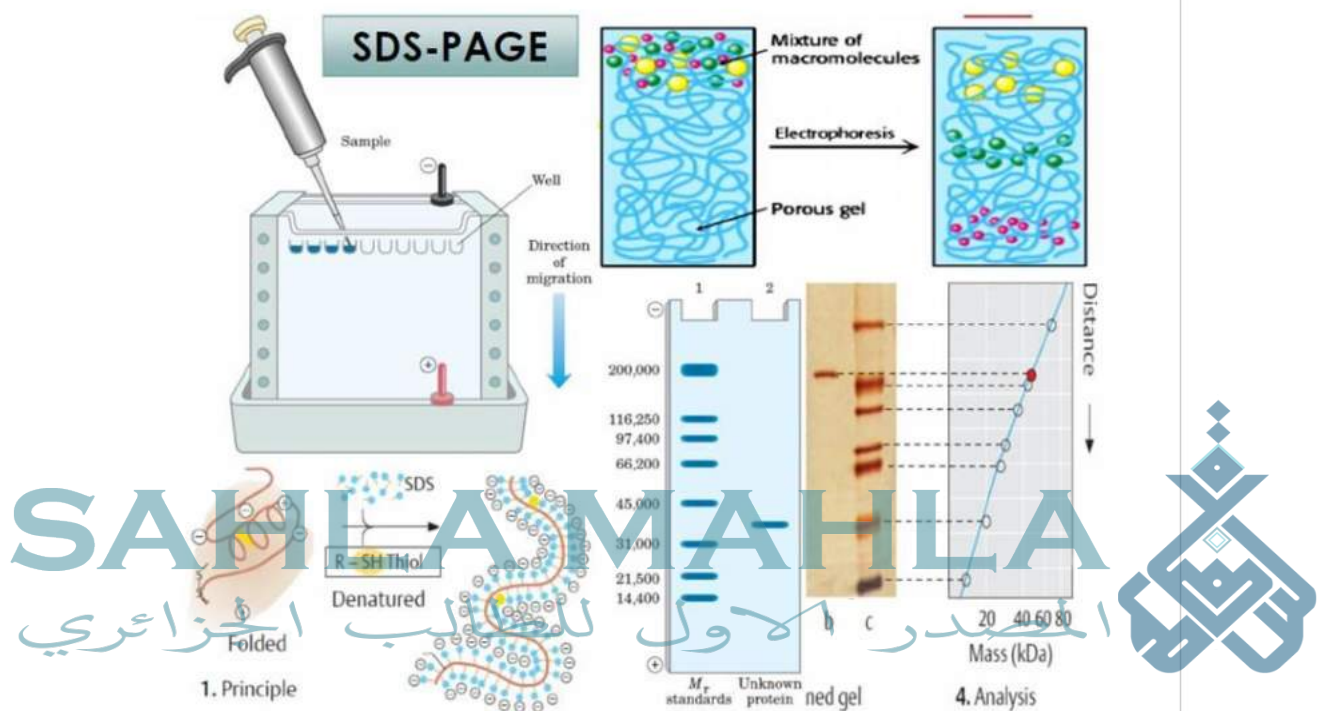


Electrophorèse sur gel de polyacrylamide(PAGE) en présence de SDS : SDS-PAGE (Sodium Dodecyl Sulfate PolyAcrylamide Gel Electrophoresis)

Le Sodium dodécylsulfate (SDS), dénature les protéines par coupure de liaison hydrogène et charge les protéines négativement (polyanion).

Par rapport à l'électrophorèse classique, la séparation dans le PAGE avec SDS est en fonction de la masse molaire (PM) car toutes les molécules sont chargées de la même façon. C'est une méthode dénaturante en raison de l'ajout du SDS qui se lie aux protéines, empêche leur repliement et leur confèrent une charge nette négative. Cela signifie que la séparation des protéines est basée sur le poids moléculaire seul.

Le β -Mercaptoéthanol réduit (coupe) les ponts disulfures des protéines.



5. Les protéines :

Les protéines, macromolécules complexes qualifiables de biopolymères, sont les plus abondantes des molécules organiques des cellules et constituent souvent plus de 50% du poids sec des êtres vivants. Elles jouent un rôle fondamental dans la structure et les fonctions cellulaires et c'est par elles que l'information génétique s'exprime. Elles sont intimement liées à tous les phénomènes physiologiques d'où leur nom substances venant en premier (en grec protos signifie premier).

5.1. Classification des protéines en fonction de la composition :

Les protéines sont classées selon leur composition en deux groupes principaux :

- 1- **les holoprotéines** qui ne sont constituées que d'acides aminés
- 2- **les hétéroprotéines** qui contiennent :
 - un groupe prosthétique minéral, métallique ou organique.
 - une partie glucidique liée de manière covalente : **glycoprotéines**.
 - une partie lipidique liée de manière covalente : **lipoprotéines**.

5.2. Classification des protéines en fonction de la forme :

Les protéines sont classées selon leur forme en deux groupes :

- **Potéines fibreuses** : ou scléroprotéines, elles forment des agrégats ordonnés de protéines qui sont en général sous une unique conformation principale, soit α -hélice (la kératine a est sous formes de torsades de dimères en α -hélice) ou feuilletts plissés β (les fibroïnes de la soie sont des empilements de protéines en feuilletts plissés β). Elles sont donc constituées de fibres et sont insolubles. Elles ont un rôle structurale.

Exemple :

- **Le collagène**: Le derme de la peau est formé d'un dense treillis de fibres de collagène ;
- **La kératine** : Les ongles, la couche cornée de la peau, la corne des animaux, les cheveux, les poils et les plumes sont toutes des structures essentiellement constituées de kératine ;
- **Le cytosquelette**: il forme l'armature de la cellule, il est constitué de trois types de fibres de protéines: les microtubules, les microfilaments et les filaments intermédiaires.

- **Potéines globulaire**: ou sphéroprotéines, leurs structures tertiaires sont très dépendantes des interactions. Elles peuvent comprendre des motifs de structure α -hélice ou feuilletts plissés β . Elles ont une forme sphérique et sont en général soluble tel que le lysozyme, l'albumine, la globuline et l'hémoglobine.

5.3. Propriétés physico-chimiques des protéines:

• **Solubilité:**

La plus part des protéines sont solubles en milieu aqueux, la solubilité dépend du pH.

La protéine est moins soluble au voisinage de son pHi.

Les solvants organiques miscibles à l'eau ont un effet précipitant sur les protéines, en diminuant leur solubilité, ex éthanol).

Les protéines solubles sont les protéines globulaires. Les protéines insolubles dans l'eau, sont les scléroprotéines (protéines fibreuses).

Le caractère amphotère des radicaux des aa ionisables qui constituent les protéines est très important pour la structure et les fonctions de ces radicaux dans les domaines de la protéine.

On peut déterminer la charge globale d'une protéine à n'importe quel pHm en calculant la charge de chaque aa ionisable qui la compose .

• **Dosage colorimétrique :**

La réaction au Biuret est obtenue par toutes les protéines et peut servir à leur dosage colorimétrique, la méthode de Lowry est beaucoup plus sensible.

La plus part des protéines absorbent la lumière UV à DO 280nm, Cette absorption est en relation avec la Tyrosine et le Tryptophane de la protéine. La mesure de la DO à 280 nm peut servir au dosage des protéines.

• **Dénaturation des protéines :**

Les liens protéiques peuvent se défaire, aboutissant à une structure désordonnée : C'est la dénaturation, elle est due :

- **La chaleur**: l'agitation thermique peut briser les liaisons hydrogène.
- **Un pH extrême**: milieu trop acide ou trop alcalin.
- **Un milieu très concentré en électrolytes**: ions.
- **Les solvants organiques**.

Certaines substances chimiques peuvent aussi réagir avec la protéine et briser les liaisons ioniques ou même les ponts disulfures. **Exemple** : l'urée et la guanidine.

- **Les enzymes protéolytiques** : peuvent détruire la structure III^{aire} et dénaturer les protéines.

5.5. Rôles biologiques des protéines:

Les protéines sont des biomolécules de première importance :

- Par leur présence universelle dans le monde vivant, seuls des viroïdes en sont dépourvus.
- Par leur abondance cellulaire : c'est le premier constituant après l'eau (10 fois plus que des glucides)
- Par leur extrême diversité : elles assurent des fonctions vitales tant structurales que dynamiques et de plus elles sont le support de la spécificité des "espèces".

Les protéines remplissent des fonctions très diverses dans l'organisme :

- Elles transportent d'autres molécules comme l'hémoglobine qui transporte l'oxygène des poumons aux organes.
- Elles jouent le rôle d'hormone et transmettent des messages à travers l'organisme, comme l'insuline.
- Elles donnent une forme aux cellules comme le cytosquelette.
- Elles permettent aux cellules de se mouvoir comme les flagelles.
- Certaines protéines sont des catalyseurs de réactions chimiques, ce sont les enzymes.
- Certaines protéines assurent l'identité d'un organisme et sa défense : les immunoglobulines qui permettent de reconnaître le soi du non-soi, elles sont appelées anticorps.
- Elles permettent la régulation de la machinerie métabolique : ce sont les activateurs ou les répresseurs.
- Les protéines peuvent être nuisibles : comme les toxines.

SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطالب الجزائري

