

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MOSTAGANEM ABDELHAMID IBN BADIS
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
F.S.E.I

Département de Chimie

Polycopié de cours de

Chimie bioorganique

Par: Dr. HAMIANI Abdelkader

Année universitaire 2023-2024

A l'usage des étudiants en Licence et Masters Chimie

Avant-propos

Le présent travail est le résultat de nos expériences d'enseignement avec les étudiants de la troisième année licence chimie fondamentale (L3) de la faculté des sciences exactes et de l'informatique FSEI Université de Mostaganem Abdelhamid Ibn Badis.

Ce document est destiné à fournir des bases solides en bio organique aux étudiants (L3), ainsi qu'à tous ceux qui dans d'autres disciplines, s'intéressent à cette science.

Ce polycopié est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre décrit les structures et les classes des acides aminés. Ainsi que les propriétés de base de ces molécules.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des différentes classes des protéines et les peptides et les méthodes de séparation les plus utilisés, leurs structures, leurs classification et leurs propriétés physico-chimiques.

Le troisième chapitre décrit les glucides, leurs classifications et la structure des oses et les osides ainsi que les polysaccharides.

Dans le quatrième chapitre on parle des lipides et les différentes méthodes de détermination de la structure d'un peptide voir les acides gras saturés et insaturés.

Quelques exercices d'application sont présentés à la fin de chaque chapitre.

Vous trouverez à la fin de ce manuscrit une liste de références bibliographique

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I	7
LES ACIDES AMINES	7
1. Définition	8
2. Nomenclature	8
3. Les différents acides α –aminés	8
4. La structure des acides aminés naturels	9
5. Propriétés physico-chimiques	10
6. Ionisations des acides aminés	12
7. Point isoélectrique (PI)	12
8. Constantes caractéristiques des différents AA	14
9. Séparation des acides aminés	14
9.1 Par électrophorèse	15
9.2 Par chromatographie sur résine échangeuse d'ions	15
10. Rôles des acides aminés	16
Exercices	17
CORRIGÉS	18
CHAPITRE II	21
LES PROTEINES ET LES PEPTIDES	21
I - LES PROTEINES	22
1 Définition	22
2 Structure des protéines	22
2.1- Structure primaire	22
2.2- Structure secondaire	22
2.3- Structure tertiaire	23
2.4- Structure quaternaire	24
3 Quelques techniques de purification et d'étude des protéines	25
3.1- Electrophorèse sur gel	25
3.2- l'électrophorèse sur gel de polyacrylamide-SDS	25
3.3- Chromatographie d'exclusion moléculaire ou gel de filtration ou tamisage moléculaire	25

4	Quelques protéines d'intérêt biologique	26
4.1-	Kératines	26
4.2-	Collagène	27
4.3-	Soies.....	27
4.4-	Protéines de transport	27
II -	LES PEPTIDES	27
1	Définition.....	27
2	Les chaînes peptidiques et leur nomenclature	28
3	Caractéristiques de la liaison peptidique	29
4	Quelques propriétés physiques des peptides	29
5	Quelques propriétés chimiques des peptides.....	29
6	Quelques propriétés biologiques des peptides.....	30
	EXERCICES.....	31
	CORRIGÉS	33
CHAPITRE III	35
LES GLUCIDES	35
1	Définition.....	36
2	Classification des glucides	36
1.	LES OSES	37
1	Structure linéaire des oses (la représentation de Fischer).....	37
2	La série D et L des oses.....	38
3	Les isomères	39
4	Les énantiomères	39
5	Diastéréo-isomères	39
6	Les épimères.....	40
7	Les isomères de fonctions	40
8	Structure cyclique des oses : structure de Haworth	40
9	Quelques propriétés physiques des oses	40
9.1-	Solubilité.....	40
9.2-	Propriétés optiques	41
9.3-	Thermosensibilité	41
9.4-	Propriétés spectrales.....	41
10.	Quelques propriétés chimiques des oses.....	41
2.	LES OSIDES.....	42

1.	Définition	42
2.	Diholoside non réducteur.....	42
3	Diholoside réducteur	42
4	La nomenclature des diholosides.....	43
5	Polysaccharide	43
	EXERCICES.....	44
	CORRIGÉS	47
	CHAPITRE IV.....	50
	LES LIPIDES.....	50
1	Définition.....	51
2	Classification des lipides.....	51
2.1-	Lipides simples	51
2.2-	Lipides complexes	51
3	La structure des lipides.....	52
4	Quelques propriétés physicochimiques	53
5	La fonction des lipides	53
6	Les acide gras.....	53
7	Nomenclature.....	54
7.1-	Nomenclature simple, ancienne	54
7.2-	Nomenclature oméga	55
7.3-	Nomenclature n	55
8.	Les acides gras saturés	56
9.	Les acides gras insaturés	56
9.1--	Acide linoléique C18.....	56
9.2--	Acide arachidonique C20	57
9.3--	Acide α -linoléique C18.....	57
9.4--	Acide eicosapentaénoïque (EPA) C20	57
	EXERCICES	58
	CORRIGÉS	60
	Références bibliographiques	64

INTRODUCTION GENERALE

La bio organique est l'étude des substances et des procédés chimiques qui se déroulent dans les organismes vivants.

La bio organique ou encore la biochimie est l'étude de corrélation entre la structure des molécules biologiques et les conséquences sur leur activité. Elle permet de comprendre selon quels "processus chimiques" fonctionnent les organismes vivants, des plus simples jusqu'aux plus complexes.

La bio organique s'intéresse en particulier aux structures, aux fonctions et aux interactions des macromolécules biologiques. La biochimie est une science expérimentale et a recourt à l'utilisation de nombreuses techniques instrumentales propres et d'autres domaines, mais la base de son développement, du fait que l'étude se passe en temps réel au niveau subcellulaire.

Particulièrement la biochimie étudie la composition atomique précise des molécules biologiques, les quatre classes principales de ces molécules, sont : les acides aminés, les protéines et les peptides, les glucides et les lipides.

Les structures et les propriétés de ces molécules sont abordées dans des chapitres distingués, ce qui devrait permettre d'intégrer de façon plus aisée la diversité des molécules du vivant.

CHAPITRE I

LES ACIDES AMINES

1. Définition

Les acides aminés ou aminoacides (AA) sont des molécules organique possédant un squelette carboné et deux groupes fonctionnels (bi fonctionnelles): une amine (-NH₂)(base) et un acide carboxylique (-COOH). Seulement 20 acides aminés sont les unités structurales de base des protéines. L'atome de carbone directement lié au groupe carboxyle est le carbone α .

Si le groupe amine est aussi sur ce carbone, on a affaire à un acide carboxylique aminé en position α , autrement dit un acide α -aminé. Par exemple, la lysine est un acide α -aminé portant un deuxième groupe aminé en position ϵ . Il existe plus de 100 acides α -aminés présents dans la nature, certains on été découverts sur des météorites, notamment les chondrites carbonées. Dans une cellule, les acides aminés peuvent exister à l'état libre ou de biopolymères (peptides ou protéines). On peut ainsi distinguer différentes catégories d'acides aminés

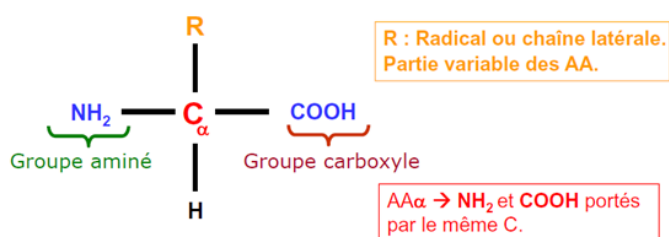


Figure 1 : la structure de l'acide α -aminé

2. Nomenclature

La nomenclature des carbones d'une chaîne est comme suite :

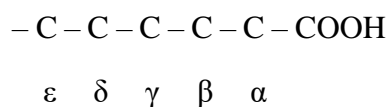


Figure 2 : la nomenclature de l'acide aminé

3. Les différents acides α -aminés

Plus de 300 acides aminés ont été inventoriés. On dénombre 20 acides aminés naturels (standard) importants, 12 sont synthétisés par l'organisme et 8 AA essentiels sont issus de l'alimentation.

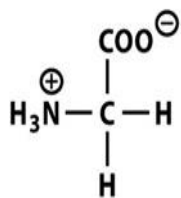
Les 8 acides aminés essentiels sont : la valine, la Lysine, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine, le tryptophane, la méthionine et la thréonine.

- Chez l'enfant, l'arginine et l'histidine s'ajoutent à la liste des AA essentiels.

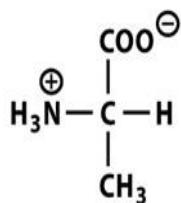
21 acides aminés sont incorporés dans les protéines lors de la traduction

Alanine	Arginine	Asparagine
Acide Aspartique	Cystéine	Glutamine
Acide Glutamique	Glycine	Histidine
Isoleucine	Leucine	Lysine
Méthionine	Phénylalanine	Proline
Sélénocystéine	Sérine	Thréonine
Tryptophane	Tyrosine	Valine

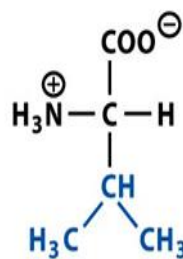
4. La structure des acides aminés naturels



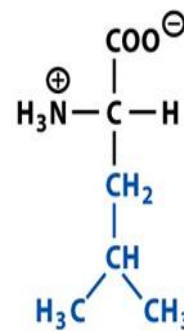
Glycine [G]
(Gly)



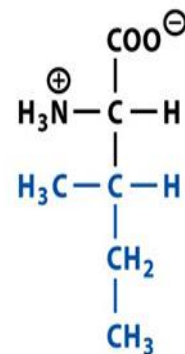
Alanine [A]
(Ala)



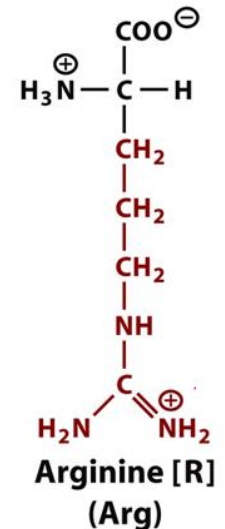
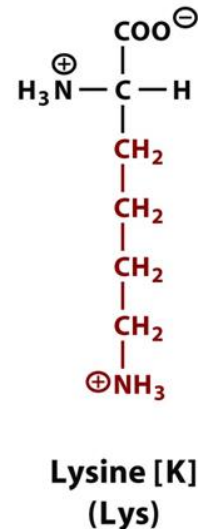
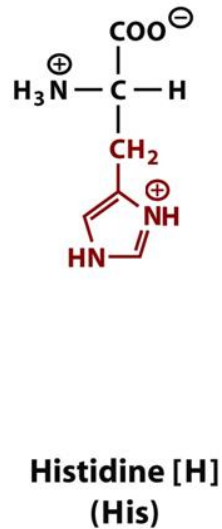
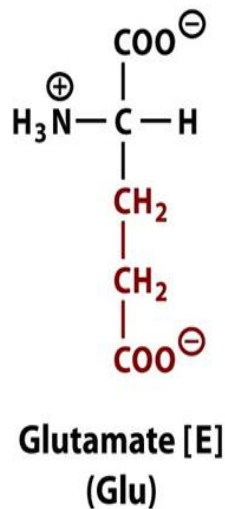
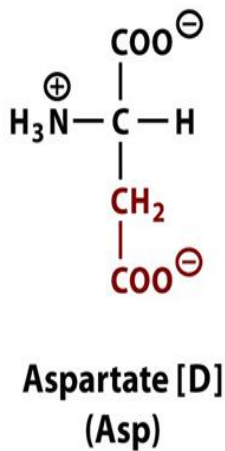
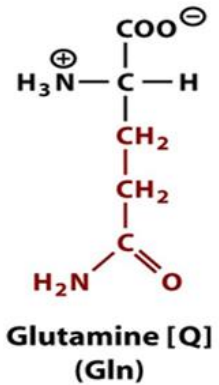
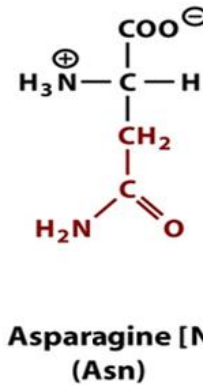
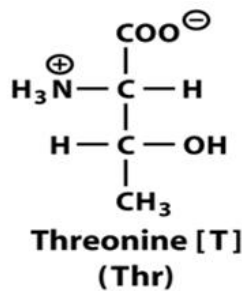
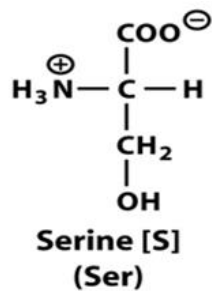
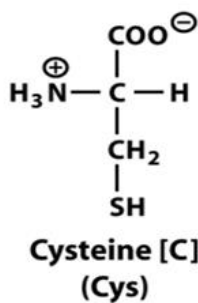
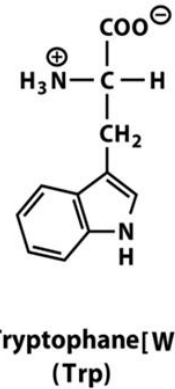
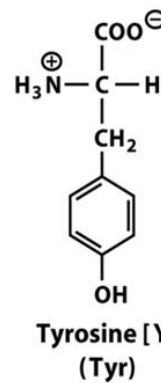
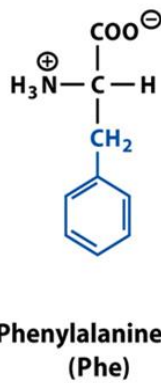
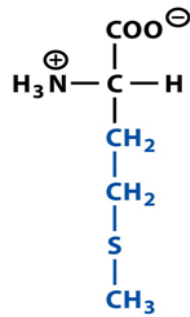
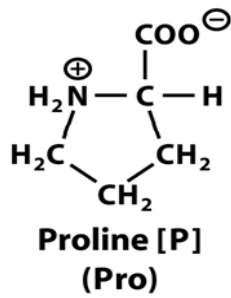
Valine [V]
(Val)



Leucine [L]
(Leu)



Isoleucine [I]
(Iso)



5. Propriétés physico-chimiques

- Les acides aminés sont des molécules solubles dans l'eau donc dans les liquides physiologiques par leurs diverses propriétés.
- Les acides aminés comprennent tous, 1 ou 2 carbones asymétriques. Ce sont des molécules chirales, à l'exception de la glycine.

L'atome de carbone asymétrique appelé centre de la chiralité est lié à quatre substituant différents donc substitué asymétriquement.

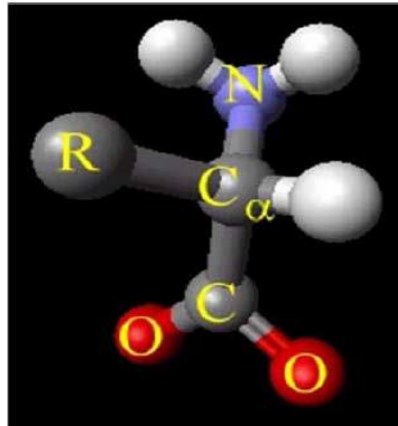
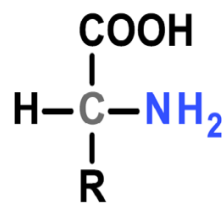


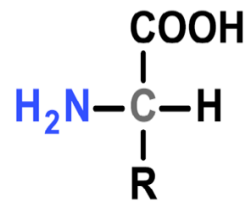
Figure 3 : la structure de l'acide α -aminé

- Il existe 2 stéréo-isomères de configurations différentes D-acide aminé et L-acide aminé. Ces stéréo-isomères sont appelés "énantiomères".

Ils sont appelés "énantiomères" (non superposables; images l'un de l'autre dans un miroir)



D-Acide aminé



L-Acide aminé

Exemple : D- et L- Alanine

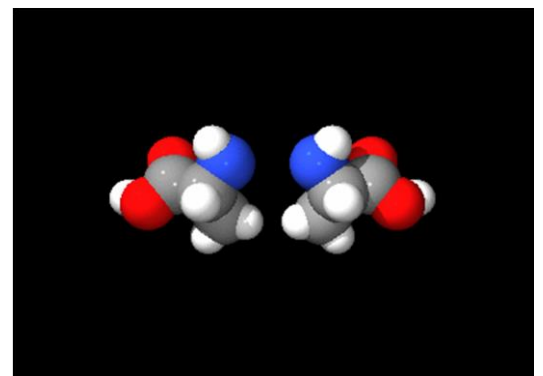
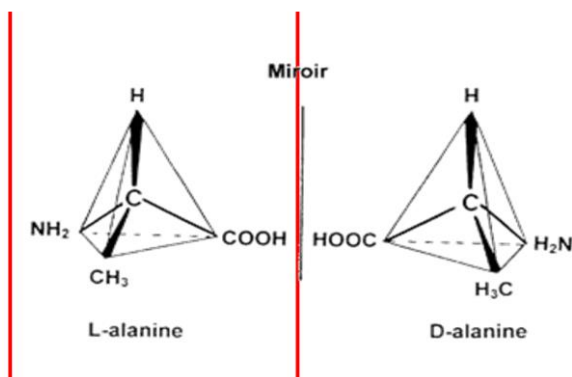


Figure 4 : D-acide aminé et L-acide aminé

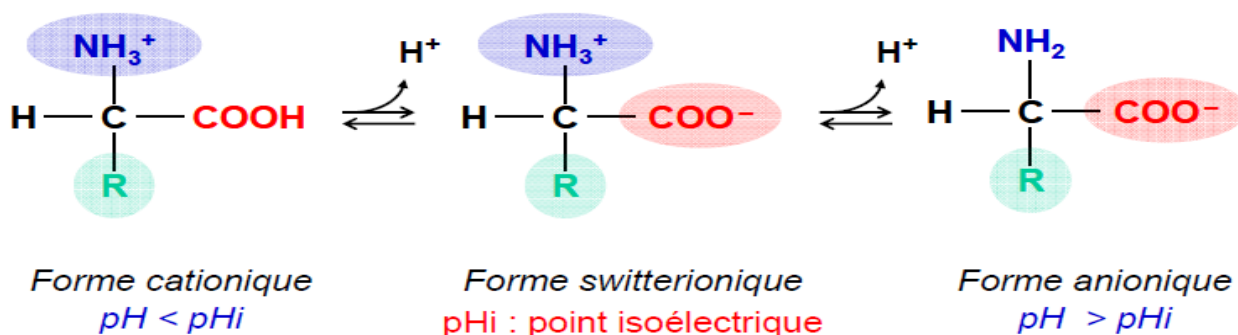
En règle générale les acides aminés présents dans les protéines naturelles appartiennent à la série L.

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

- Les solutions d'acides aminés sont incolores (invisible).
- La plupart des AA absorbent à une $\lambda < 230$ nm
- Les AA aromatiques absorbent vers 280 nm (UV).

6. Ionisations des acides aminés

2 fonctions ionisables sont portées par le $C\alpha$, conférant aux acides aminés leur caractère amphotère. Un acide aminé peut donc se comporter comme une base (accepteur de proton) ou comme un acide (donneur de proton). Tous les acides aminés sont identiques sauf pour leur troisième groupe, appelé radical R. Chaque acide aminé doit son comportement chimique particulier ainsi que son acidité ou son alcalinité relative aux particularités de l'arrangement des atomes de son groupe R.



À pH acide (saturation en H^+), les formes protonées, acides dominant. L'acide aminé est alors un cation (aminoacide chargé positivement) portant un groupement $COOH$ et un groupement NH_3^+ .

À pH basique (départ maximal des H^+), les formes déprotonées dominant. L'acide aminé est alors un anion (aminoacide chargé négativement) portant un groupement COO^- et un groupement NH_2 .

7. Point isoélectrique (PI)

$PI = [PKa (\text{groupement carboxyl}) + PKb (\text{groupement amine})]/2$.

$pK = pH$ de demie-dissociation = 50% du groupement est dissocié.

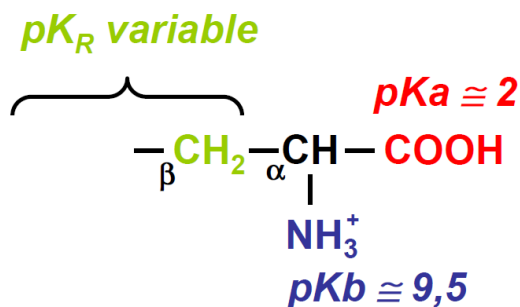


Figure 5 : point isoélectrique

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

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

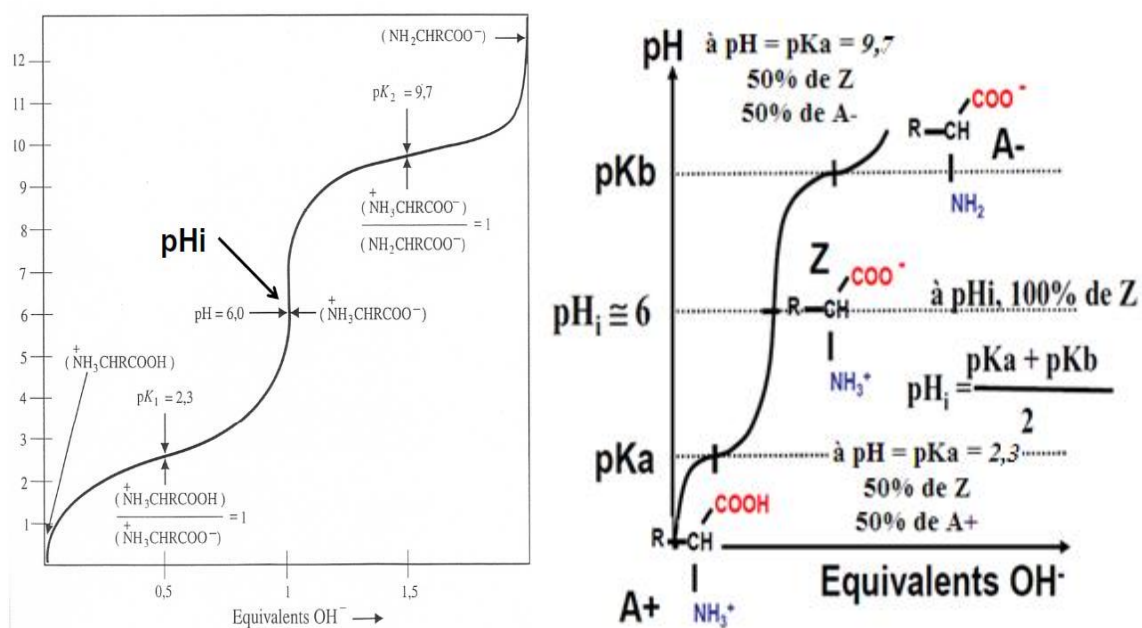


Figure 6 : Courbe de titration d'un acide aminé monoaminé et monocarboxylique

8. Constantes caractéristiques des différents AA

Code	Abrév.	Acide aminé	$pK_a (\alpha\text{-COOH})$	$pK_b (\alpha\text{-NH}_3)$	pK_c (chaîne latérale)	pI	Masse molaire	(% protéines humaines)
A	Ala	Alanine	2,35	9,87	-	6,01	89	7,8
C	Cys	Cystéine	1,92	10,70	8,18	5,05	121	1,9
D	Asp	Acide aspartique	1,99	9,90	3,90	2,85	133	5,3
E	Glu	Acide glutamique	2,10	9,47	4,07	3,15	147	6,3
F	Phe	Phénylalanine	2,20	9,31	-	5,49	165	3,9
G	Gly	Glycine	2,35	9,78	-	6,06	75	7,2
H	His	Histidine	1,80	9,33	6,04	7,60	155	2,3
I	Ile	Isoleucine	2,32	9,76	-	6,05	131	5,3
K	Lys	Lysine	2,16	9,06	10,54	9,60	146	5,9
L	Leu	Leucine	2,33	9,74	-	6,01	131	9,1
M	Met	Méthionine	2,13	9,28	-	5,74	149	2,3
N	Asn	Asparagine	2,14	8,72	-	5,41	132	4,3
P	Pro	Proline	1,95	10,64	-	6,30	115	5,2
Q	Gln	Glutamine	2,17	9,13	-	5,65	146	4,2
R	Arg	Arginine	1,82	8,99	12,48	10,76	174	5,1
S	Ser	Sérine	2,19	9,21	-	5,68	105	6,8
T	Thr	Thréonine	2,09	9,10	-	5,60	119	5,9
U	Sec	Sélénocystéine			5,73		168	-
V	Val	Valine	2,39	9,74	-	6,00	117	6,6
W	Trp	Tryptophane	2,46	9,41	-	5,89	204	1,4
Y	Tyr	Tyrosine	2,20	9,21	10,46	5,64	181	3,2

Remarque

Le point isoélectrique (pHi) est le pH où un acide aminés se trouve dans sa forme neutre .

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

9. Séparation des acides aminés

Les acides aminés peuvent être séparés et analysés par différentes techniques:

9.1 Par électrophorèse

Dans un milieu liquide ou semi-liquide sont plongés deux électrodes : Une cathode (chargée négativement) et une anode (chargée positivement). Puis il aura un courant électrique qui s'applique sur ces deux électrodes. Les molécules vont migrer en fonction de leurs charges.

- Les acides aminés chargés négativement appelés les anions vont migrer vers l'anode chargée positivement.
- Les acides aminés chargés positivement appelés les cations vont migrer vers la cathode chargée négativement.

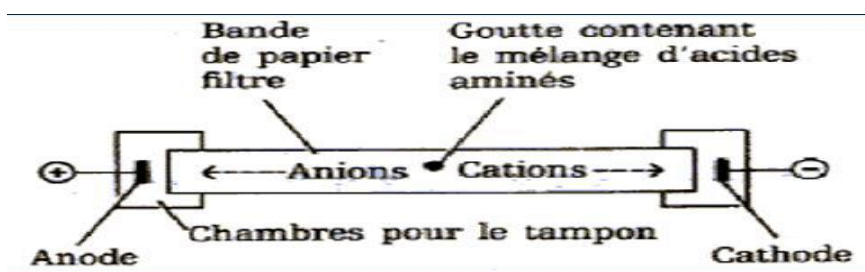


Figure 7 : Séparation par électrophorèse

9.2 Par chromatographie sur résine échangeuse d'ions

Différentes résines sont modifiées par un ajout de groupement chargés, il peut s'agir de groupements chargés **négativement** donc échange de **cations**. Il peut aussi s'agir des groupements chargés **positivement**, donc c'est la chromatographie par échange **d'anions**. Le support chargé forme la phase stationnaire dans la colonne.

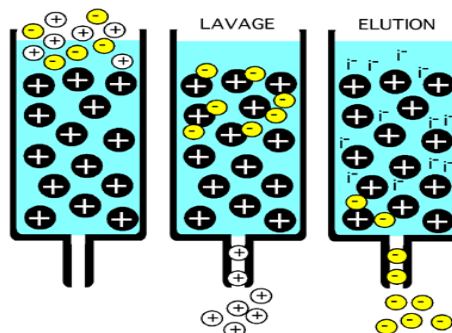


Figure 8 : Séparation par chromatographie

10. Rôles des acides aminés

Le rôle des acides aminés est multiple:

Structurale : monomères des protéines.

Energétique : substrats énergétiques.

Métabolique : précurseurs de molécules d'intérêt biologique ou intermédiaires métaboliques.

- Dans le corps : Les AA, molécules à l'origine de vie sont essentiels, au bon fonctionnement de nos organes : les acides aminés favorisent la production d'hémoglobine et son maintien en concentration de fer (l'histidine) , les AA permettent le développement de nos muscles (la phénylalanine) , ils aident aussi à la réparation des tissus musculaires (*la leucine*) ,à la formation de la peau et des os, la croissance des cheveux etc...
- Dans l'alimentation : Les AA sont indispensables à l'ensemble des processus vitaux du corps humain.

Exercices

Exercice N° 01 :

Une électrophorèse sur papier est effectuée à $\text{pH} = 6$ sur un mélange d'acides aminés (Gly, Ala, Glu, Lys, Arg et ser).

- Quels composés migrent le plus rapidement vers l'anode ?
- Quels composés migrent le plus rapidement vers la cathode ?
- Quels composés restent au voisinage du point de dépôt.

Exercice N° 02 :

Répondre par vrai ou faux

1. La forme zwitterion d'un acide aminé est majoritaire à un pH acide au pHi .
2. Le glutamate migre vers la cathode lors d'une électrophorèse à $\text{pH} = 12$.
3. La tyrosine fait partie des acides aminés apolaire.
4. Les acides aminés des protéines appartiennent tous à la série D.
5. La méthionine est un acide aminé à radical hydroxylé.
6. Tous les acides aminés sont actifs à la lumière polarisée sauf la glycine.
7. À $\text{pH} = 4$ la Lysine ($\text{pK} = 2,2 - 9 - 10,5$) porte une charge $= -2$
8. À $\text{pH} = 8$ l'Histidine ($\text{pK} = 1,8 - 9,2 - 6$) porte une charge $= 0$

Exercice N°03 :

On veut séparer l'Acide glutamique ($\text{pHi} = 3,22$), la Glycine ($\text{pHi} = 5,95$) et l'Arginine ($\text{pHi} = 10,75$) par chromatographie échangeuse d'anions. On dépose ces 3 acides α aminés sur une colonne à $\text{pH} = 12$ puis on ramène progressivement le $\text{pH} = 2$. Quel est l'ordre d'élution (de sortie) de ces acides α aminés ?

Exercice N°04:

Écrire les formes d'ionisation prédominantes de la Lysine aux pH suivants : 1 , 5 , 10 et 11.

Calculer le point isoélectrique (pHi) de la Lysine : $\text{pK}_1 = 2,2$ $\text{pK}_2 = 8,9$ et $\text{pK}_3 = 10,5$.

Exercice N°05 :

D'après les valeurs de pKa des groupements α -carboxyle, α -aminé et chaînes latérales du tableau ci-dessous. Calculer le point isoélectrique des acides aminés

	pK ₁ (α -COOH)	pK ₂ (α -NH ₃)	pK _R (chaînes latérales)
Histidine	1,82	9,17	6,00
Cystéine	1,71	10,78	8,33
Tyrosine	2,20	9,11	10,07

CORRIGÉS

Exercice N°01:

- L'acide glutamique migre le plus rapidement vers l'anode.
- L'Arginine et le Lysine migrent le plus rapidement vers la cathode.
- L'Alanine, Glycine et la serine restent au voisinage du point de dépôt.

Exercice N° 02 :

1	Faux : La forme zwitterion d'un acide aminé possède une charge globale nulle
2	Faux : Le glutamate migre vers l'anode lors d'une électrophorèse à pH =12.
3	Faux : La tyrosine fait partie des acides aminés cyclique.
4	Faux : Les acides aminés des protéines appartiennent tous à la série L.
5	Faux : La méthionine est un acide aminé qui possède un atome de soufre
6	Vrai
7	Faux :
8	Vrai

Exercice N° 03:

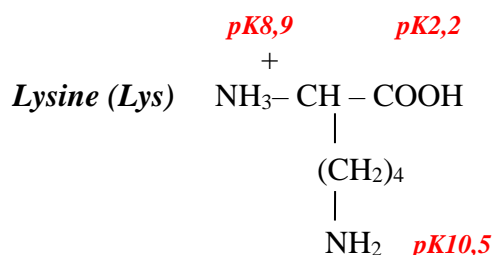
Acides aminés	pHi	Charge à pH=12	Charge à pH=2
l'Acide glutamique	3,22	-	+
Glycine	5,95	-	+
Arginine	10,75	-	+

Sur colonne échangeuse d'anions (-), la phase stationnaire est chargée positivement. Le mélange des 3 acides aminés doit passer à travers la colonne.

D'abord à un pH =12, les 3 acides aminés sont chargés négativement, ces acides aminés seront donc fixés par des liaisons ioniques sur la phase stationnaire dans la colonne.

Puis avec la diminution graduelle du pH d'un pH basique à un pH acide=2, les acides aminés commenceront à éluer, c'est-à-dire à sortir de la colonne, avec l'ordre suivant : Glycine, Arginine, acide glutamique.

Exercice N°04 :



Fonctions ionisables	1	pK1=2,2	5	pK2=8,9	10	pK3=10,5	11
α -COOH	0	-1/2	-	-	-	-	-
α -NH ₂	+	+	+	+1/2	0	0	0
ϵ -NH ₂	+	+	+	+	+	+1/2	0
Charge nette	+2	+3/2	+1	+1/2	0	-1/2	-1
Formes prédominantes	Lys+2		Lys+1		Lys0		Lys-1

$$\text{pHi} = \frac{1}{2} (8,9 + 10,5) = 9,7$$

Pour calculer le pHi d'un acide aminé basique, on choisit les deux pK basiques.

Exercice N°05:

	pK1 (α -COOH)	pK2 (α -NH ₃)	pKR (chaines latérales)	pHi
Histidine	1,82	9,17	6,00	$(pK_R + pK_2) / 2 = 7,58$
Cystéine	1,71	10,78	8,33	$(pK_R + pK_1) / 2 = 5,02$
Tyrosine	2,20	9,11	10,07	$pHi = (pK_2 + pK_1) / 2 = 5,65$

Justification

- L'Histidine est acide aminé basique, c'est pour cette raison que le pHi est calculé à partir du pK des deux groupement NH₃⁺.
- La tyrosine à 3 pK mais nous utilisons le pK 1 et le pK 2. Le radicale de la tyrosine porte un groupement OH qui est un acide très faible donc le pHi dépend des pK des autres groupements
- La Cystéine à un groupement SH qui est plus acide que le groupement OH donc il influence le pHi et ce dernier va être calculé à partir du pK1 et pKR.

CHAPITRE II

LES PROTEINES ET LES

PEPTIDES

I - LES PROTEINES

1 Définition

Les protéines constituent le principal matériau de construction des êtres vivants. Elles jouent un rôle actif et vital dans le fonctionnement des cellules (enzymes, anticorps, antigènes, toxines ...).

Les protéines (ou les protides) sont des polymères (macromolécules) composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés (chaînes polypeptidiques). Toutes les protéines contiennent du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote. Plusieurs contiennent aussi du soufre et du phosphore.

2 Structure des protéines

Les protéines peuvent être décrites comme une séquence linéaire d'acides aminés, formant une chaîne polypeptidique, constitue la structure primaire de la protéine.. Ce squelette se tord et se replie sur lui-même (structures secondaire, tertiaire et quaternaire).

La structure des protéines est définie selon quatre niveaux d'organisation structurale.

2.1- Structure primaire

C'est une structure qui est représentée par la séquence d'acides aminés qui se lient de manière à former une chaîne polypeptidique Cette structure qui ressemble à un chapelet de « perles » d'acides aminés.

2.2- Structure secondaire

Les protéines n'existent pas sous forme de chaînes linéaires d'acides aminés : elles se tordent et se replient sur elles-mêmes pour donner des niveaux d'organisation moléculaires plus complexes

2.2.1-Hélice α

Cette structure est favorisée par les résidus dont les chaînes latérales ne portent pas de charges. Mais certains résidus déstabilisent l'hélice par la présence de charge dans leurs chaînes latérales (Asp, Glu, Arg et Lys).

La proline est un point de rupture d'une hélice.

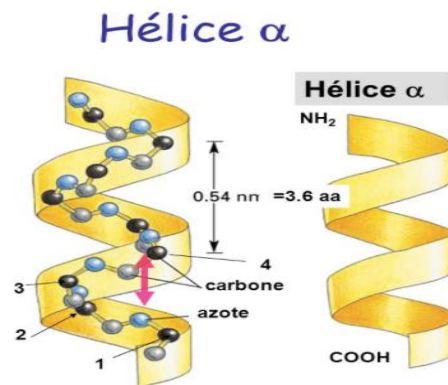


Figure 9 : Hélice α .

2.2.2-Feuillet β

Cette structure est une structure à plat, étirée et étalée. Les feuillets sont respectivement dit parallèles ou anti-parallèles. Les chaînes latérales des résidus se distribuent alternativement de part et d'autre du plan moyen.

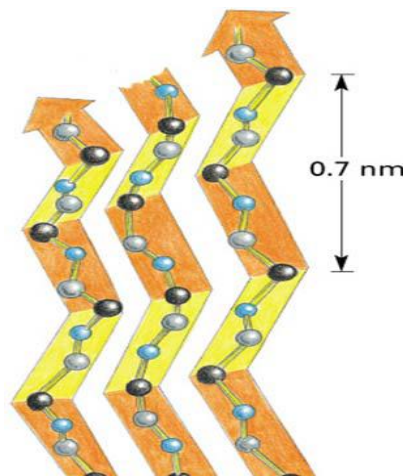


Figure 10 : Hélice β .

2.3- Structure tertiaire

L'arrangement spatial des structures secondaires locales aboutit à une forme globale spécifique de la protéine maintenue par des interactions de nature différente. La conformation native de la protéine est la structure tertiaire qui correspond à celle qui exprime sa fonction biologique. Cette structure est très influencés par le milieu dans lequel elles se trouvent (solvant, température, pH, force ionique, agents détruisant ces interactions...).

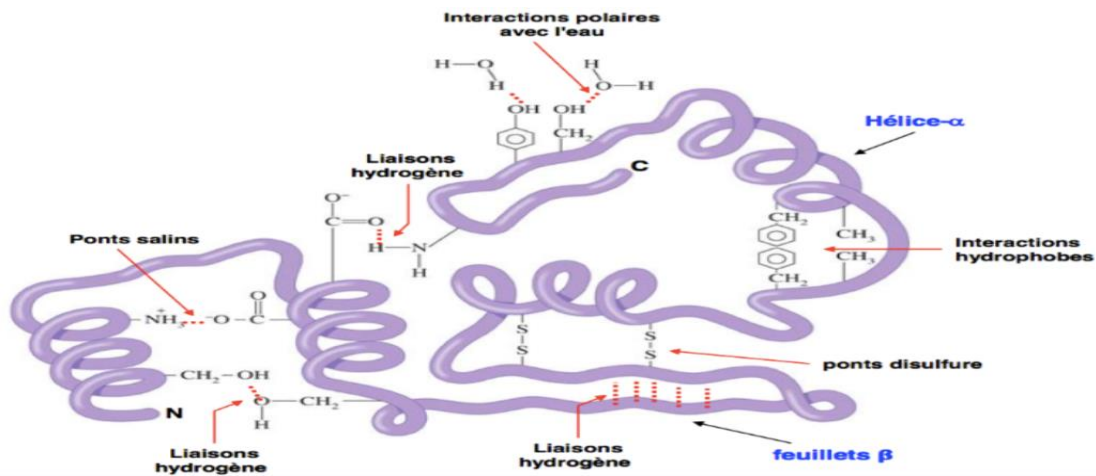


Figure 11 : Structure tertiaire.

2.4- Structure quaternaire

La structure quaternaire est le résultat de liaisons diverses (hydrogène, hydrophobes, électrovalentes, covalentes,...) entre des acides aminés de chaînes peptidiques différentes mais qui sont unies en une seule molécule. Les liaisons de la structure quaternaire sont les mêmes que celles de la structure tertiaire.

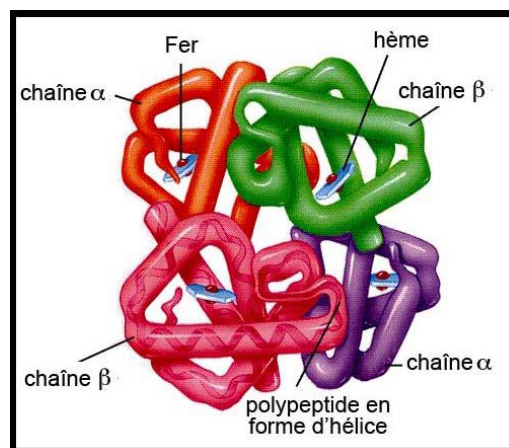


Figure 12 : Structure quaternaire.

3 Quelques techniques de purification et d'étude des protéines

3.1- Electrophorèse sur gel

Permet de conjuguer la mobilité électrophorétique à un effet de filtration sur gel, la taille des pores limitant la vitesse de migration. On utilise généralement des gels d'agarose ou de polyacrylamide qui se solidifient.

3.2- l'électrophorèse sur gel de polyacrylamide-SDS

C'est une technique qui permet la séparation des protéines uniquement en fonction de leur poids moléculaire "PM". Le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) est un agent dissociant qui rompt les liaisons de faible énergie existant entre les différentes sous unités de la protéine et les charge négativement :

- Protéines oligomériques (plusieurs sous unités)+ SDS monomères tous chargés (-) qui migrent vers l'anode +.
- Le SDS provoque donc la dissociation des structures quaternaires des protéines et permet la détermination de la masse moléculaire des sous unités qui composent la protéine.

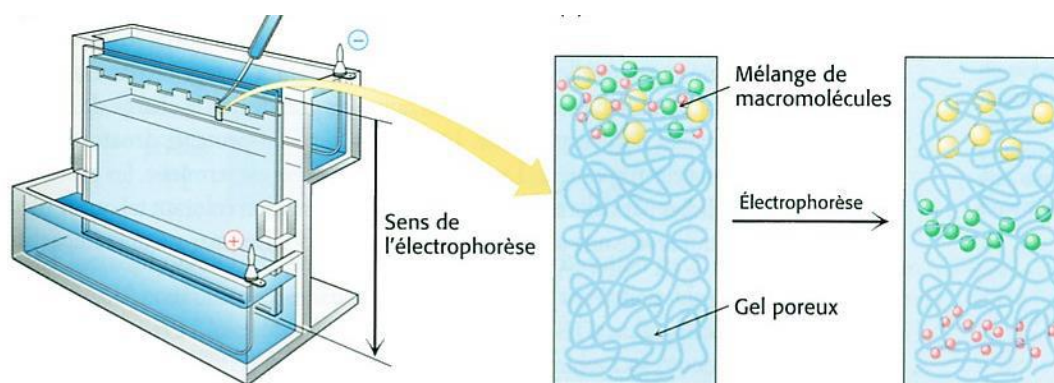


Figure 13 : techniques de purification SDS.

3.3- Chromatographie d'exclusion moléculaire ou gel de filtration ou tamisage moléculaire

C'est une méthode de séparation basée sur la taille des molécules (par un tamisage moléculaire) : Les molécules de taille supérieure au plus gros pore des granules du gel ne peuvent pas y pénétrer ; elles passeront entre les mailles et seront exclues (éluées) en premier.

Les molécules les plus petites (de taille inférieure aux pores du gel) y pénétreront et seront freinées : elles seront éluées dans l'ordre des masses moléculaires décroissantes.

La taille des pores déterminera la limite d'exclusion du gel.

Dans la chromatographie d'exclusion moléculaire. On a : $tr = Ve/d$

tr: est le temps de rétention au cours d'une chromatographie ; c'est le temps durant lequel les molécules sont retenues à l'intérieur des billes du gel.

Ve: est le volume d'éluion ; volume de l'éluant qui permet la **sortie (éluion totale)** d'une molécule.

d: est le débit de la colonne : c'est un débit réglable (unité de temps qui permet la sortie d'un volume donné de l'éluat).

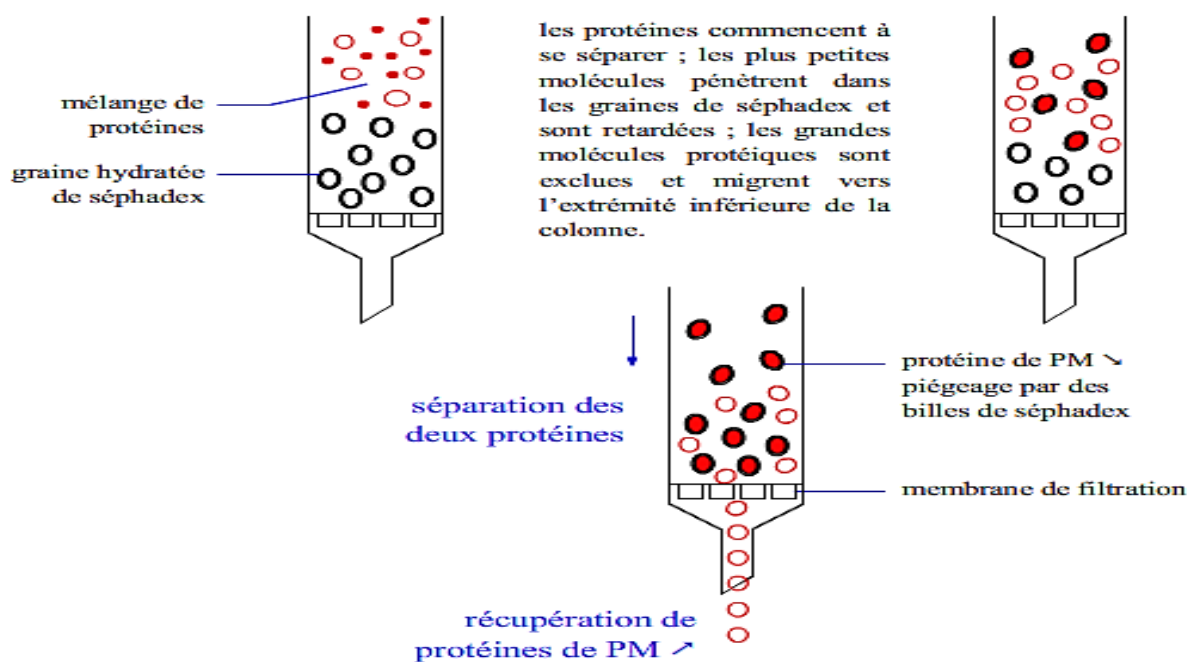


Figure 14 : techniques de purification par chromatographie

4 Quelques protéines d'intérêt biologique

4.1- Kératines

(peau, cheveux , griffes). La kératine du cheveu est constituée de 3 hélices α juxtaposées et unies par des ponts disulfures.

La kératine des ongles a la même structure mais est plus riche en cystéine dans les hélices, donc avec plus de liens S-S et de rigidité.

4.2- Collagène

Tissus conjonctifs (cartilages, tendons, veines). Le collagène est constitué de 3 hélices entrelacées.

4.3- Soies

(Fibroïne des cocons). La soie est un empilement de feuillets plissés.

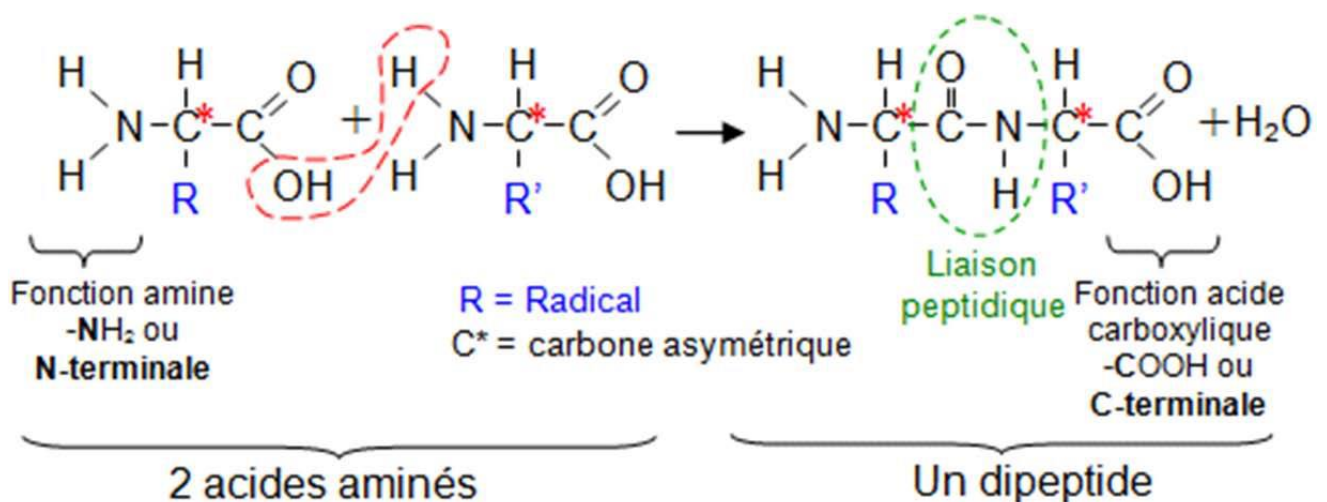
4.4- Protéines de transport

Comme l'hémoglobine ou la myoglobine.

II - LES PEPTIDES

1 Définition

Un peptide est une molécule constituée d'acides aminés enchaînés par un lien peptidique. La réaction d'un groupe COOH d'un acide aminé avec un groupe NH₂ d'un autre acide aminé donne un **amide**. La liaison formée est une **liaison peptidique**, cette liaison, une fois formée, est très stable.



2 Les chaînes peptidiques et leur nomenclature

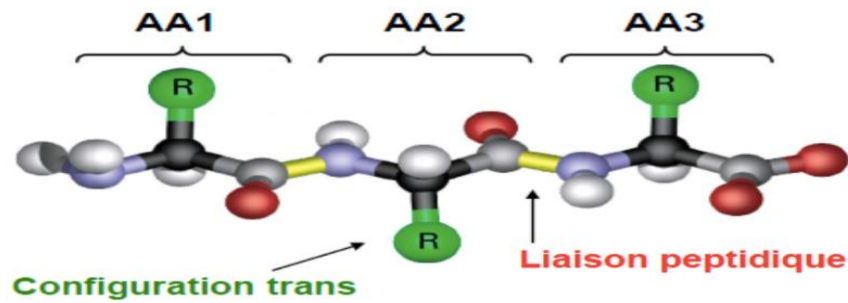


Figure 15 : chaîne peptidique

- Les chaînes peptidiques sont vectorisées : les liaisons peptidiques attachent les acides aminés dans un ordre spécifique.
- Les aminoacides engagés dans une chaîne peptidique sont appelés **résidus**. Leur nom est celui de l'acide aminé auquel on ajoute le suffixe « **yl** ».
- Les deux aminoacides aux extrémités de la chaîne sont appelés : **N-terminal** pour celui qui a sa fonction aminée libre et **C-terminal** pour celui qui a sa fonction COOH libre.
- On numérote les aminoacides en écrivant l'enchaînement de gauche à droite à partir de l'extrémité N-terminal.

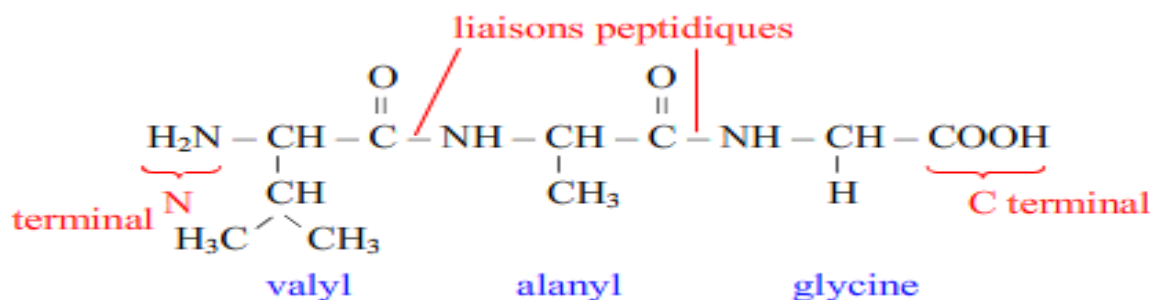


Figure 16 : N et C terminal

3 Caractéristiques de la liaison peptidique

La liaison peptidique est une liaison qui a les caractéristiques d'une double liaison partielle, ce qui a trois conséquences (stable, rigide et plane). La distance entre les atomes de C et de N sont plus petite que dans une liaison simple, mais plus grande que dans une vraie double liaison.

La libre rotation autour de la liaison C-N est impossible (importance pour la conformation des protéines).

Les atomes qui participent à cette liaison (les 6 atomes C α , C, O, N, H et C α) se trouvent dans un même plan avec une disposition trans.

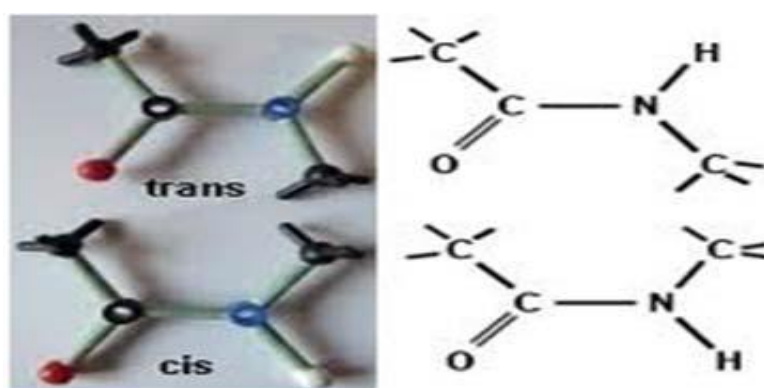


Figure 17: chaîne peptidique cis et trans.

4 Quelques Propriétés physiques des peptides

Les peptides sont d'autant plus solubles dans l'eau qu'ils sont plus petits et contiennent d'avantage d'acide aminé hydrophile. (Sérine, acide aspartique ...)

- Ils sont dialysable
- Ils sont chargés : ils contiennent un groupement NH₃⁺ (aminoterminal) et un groupement COO⁻ (C-terminal) et des groupements ionisables sur les chaînes latérales des résidus acides aminés
- Ils se comportent comme un ion dipolaire et peuvent migrer dans un champ électrique.
- Ils absorbent la lumière dans l'ultraviolet (λ : 220 à 230 nm ou à 280 nm s'ils contiennent un acide aminé aromatique).

5 Quelques Propriétés chimiques des peptides

Les peptides présentent les réactions chimiques de radicaux portés par les chaînes latérales des résidus d'acides aminés (les fonctions alcool peuvent être estérifiée par un phosphate ou un sulfate)

Si le peptide contient un résidu de cystéine il peut former une liaison S-S : pont disulfure.

Le plus petit peptide donne la même réaction que les acides aminés avec la ninhydrine.

Le réactif de coloration biuret réagit avec les peptides contenant plus de 4 acides aminés.

Hydrolyse de la liaison peptidique en présence d'HCl.

6 Quelques Propriétés biologiques des peptides

La plus part des peptides sont formés comme les protéines par le système de synthèse protéique.

Certains peptides de petite taille se forment par réaction directe entre acides aminés grâce à la peptidyltransférase.

Hydrolyse enzymatique des peptides se fait par les peptidases (digestives).

Les rôles sont nombreux, mais on peut citer :

- Les peptides hormonaux
- Les peptides de structure
- Les peptides antibiotiques.
- Tous les pénicillines contiennent la D penicillamine qui est le dérivé du diéthyle de la D-cystéine.
- Beaucoup d'antibiotiques utilisés en thérapeutique sont des peptides synthétisés en laboratoire.

EXERCICES

Exercice N°01

Quel est le temps de rétention d'une protéine, séparer par chromatographie sur séphadex ; sachant que le débit d de la colonne est de 4mL/min et le volume d'élution est de 68mL.

Exercice N°02

Les 5 protéines dont les masses moléculaires et les points isoélectriques sont donnés ci-dessous, sont séparées par électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence de SDS. Donner l'ordre de leur migration du sommet (le point de dépôt des échantillons) à la partie inférieure du gel.

a : alpha-Antitrypsine	PM: 45000	pI: 5,4
b: Cytochrom c	PM: 13400	pI: 10,6
c: Myoglobine	PM: 17000	pI: 7,0
d: Albumine sérique	PM: 69000	pI: 4,8
e: Transferrine	PM: 90000	pI: 5,9

Exercice N°03

Dans quel ordre apparaîtront les protéines suivantes après filtration d'un mélange sur gel de séphadex dont la limite d'exclusion est de 200 000 : myoglobine (MM = 16 000), catalase (MM = 500 000), cytochrome C (MM = 12 000), chymotrypsinogène (MM = 26 000) et sérumalbumine (MM = 65 000).

Exercice N°04

On détermine les temps de rétention (t_r) au cours d'une chromatographie sur séphadex, des protéines suivantes dont on connaît la masse moléculaire (MM) (le débit d de la colonne est de 5mL/min)

	MM	t_r (min)
Aldolase	145 000	10,4
Lactate déshydrogénase	135 000	11,4
Phosphatase alcaline	80 000	18,4
Ovalbumine	45 000	26,2
Lactoglobuline	37 100	28,6

1- Calculer les volumes d'élution (V_e) correspondants.

2- porter le log MM en fonction de V_e . Que remarquez-vous ?

3-Pour la glucokinase, $t_r = 21$ min ; déterminer sa masse moléculaire à l'aide du graphique précédent.

Exercice N°05

Donner les noms des peptides suivants :

1. Lys-Met-Ala-Gly.
2. Val-Ser-Gly.

Exercice N°06

- 1- Écrire la formule développée plane du térapeptide: Asp-Gly- Glu-Arg.
- 2- Quelle est l'enzyme qui peut libérer l'Arg de ce peptide ?

CORRIGÉS

Exercice N°01

Calcule de temps de rétention t_r :

$$t_r = V_e/d$$

t_r : est le temps de rétention au cours d'une chromatographie ; c'est le temps durant lequel les molécules sont retenues à l'intérieur des billes du gel.

V_e : est le volume d'élution ; volume de l'éluant qui permet la **sortie (élution totale)** d'une molécule.

d : est le débit de la colonne : c'est un débit réglable (unité de temps qui permet la sortie d'un volume donné de l'éluat).

$$t_r = V_e/d = 68/4 = 17 \text{ min .}$$

Exercice N°02

L'ordre de migration des protéines du sommet à la partie inférieure: e, d, a, c, b.

La séparation est réalisée en fonction de la taille des molécules (PM).

Exercice N°03

Il s'agit d'une chromatographie d'exclusion moléculaire (gel filtration).

La limite d'exclusion du gel = 200 000.

L'ordre d'élution des protéines sera :

Catalase 500 000 est totalement exclue du tamis moléculaire

SAB 65 000, puis Chymotrypsine 26 000 ensuite myoglobine 16 000 et enfin CytC 12 000.

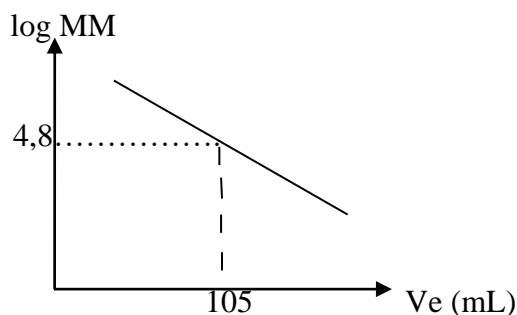
Exercice N°04

1. Il s'agit d'une chromatographie d'exclusion moléculaire. On a $t_r = V_e/d$; d'où $V_e = d \times t_r$

Protéines	$V_e = d \times t_r$
Aldolase	$5 \times 10,4 = 52 \text{ mL}$
LDH	$5 \times 11,4 = 57 \text{ mL}$
PAL	$5 \times 18,4 = 92 \text{ mL}$
Ovalbumine	$5 \times 26,2 = 131 \text{ mL}$
Lactoglobuline	$5 \times 28,6 = 143 \text{ mL}$

2. La représentation graphique de $\text{Log MM} = f(V_e)$ donne une droite qui fournit un moyen rapide et relativement précis pour évaluer les MM des protéines inconnues.

MM	Log MM
145 000	5,16
135 000	5,13
80 000	4,96
45 000	4,65
37 100	4,57



3. t_r Glucokinase = 21 mn, donc $V_e = 5 \times 21 = 105$ mL.

Par extrapolation sur le graphe, on aura $\text{Log MM} = 4,8$.

La masse moléculaire de la Glucokinase est de **66 000**.

Exercice N°05

1. Lys-Met-Ala-Gly

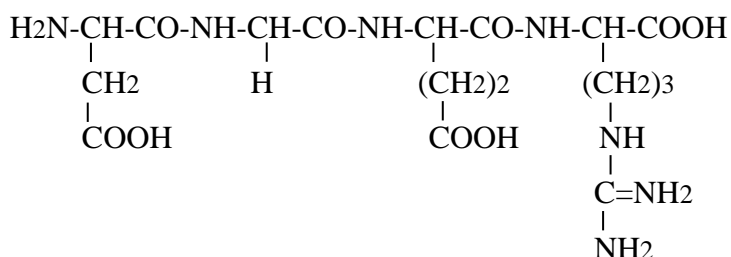
Lysyl-methionyl-alanyl-glycine

2. Val-Ser-Gly.

Valyl-seryl-glycine

Exercice N°06

1. La structure térapeptide: Asp-Gly- Glu-Arg



3- L'enzyme qui peut libérer l'Arg de ce peptide: c'est la **Carboxypeptidase**

Carboxypeptidase : c'est une exopeptidase qui catalyse le clivage (de façon séquentielle) des LP à partir de l'extrémité C-terminale.

CHAPITRE III

LES GLUCIDES

1 Définition

Ce sont des molécules organiques dont les carbones sont porteurs :

- de fonctions alcools
- d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle)
- parfois d'une fonction acide ou amine.

2 Classification des glucides

En se basant sur les critères de classification des glucides, on peut distinguer deux principales classes: les oses et les osides.

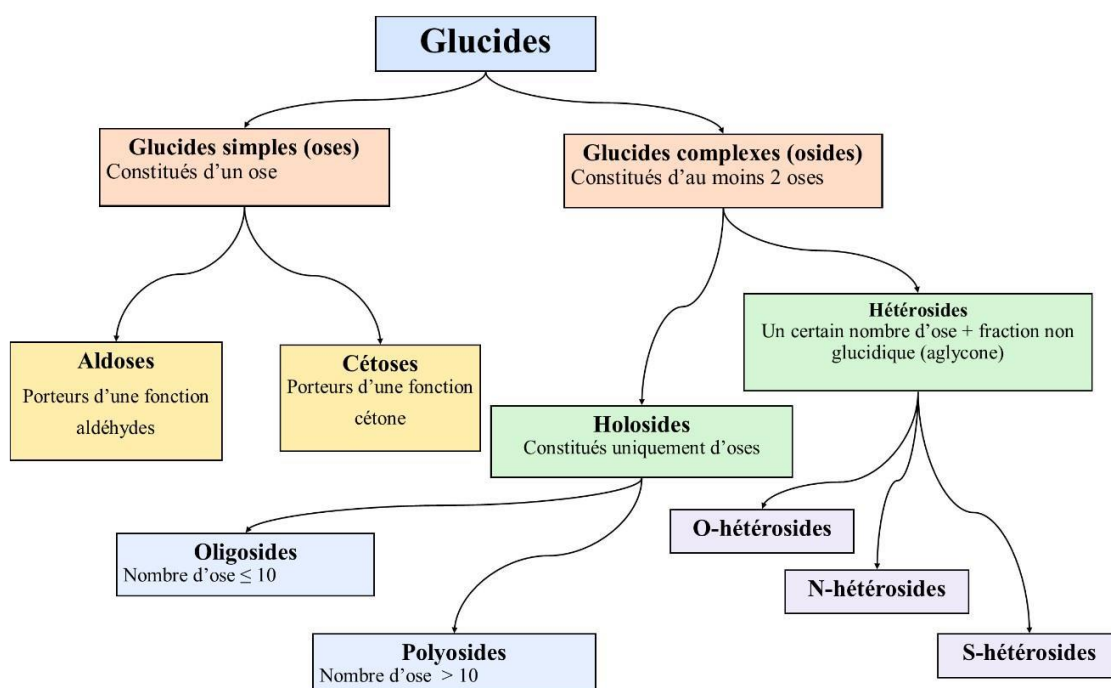


Figure 18: Classification des glucides

Remarque

Il existe une écriture simplifiée de Reichstein qui repose sur le fait de ne pas écrire les atomes de C, O et H qui se situent entre les deux extrémités de la molécule et ceux qui ne forment pas la fonction cétone des cétooses. Le tiret horizontale représente un groupement OH.

1. LES OSES

Vu que les oses portent la même formule chimique, la distinction entre les différents oses va donc porter sur le nombre d'atomes de carbone (3 à 6 carbones et parfois 7, voire 8 carbones), la nature de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et la position des fonctions alcool.

Aldéhyde ou Cétone + nombre d'atomes de carbone + ose.

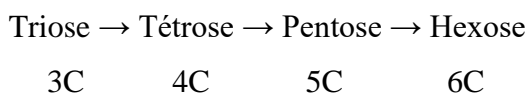
Aldo ou Céto N=3 => Tri ose.

Aldo ou Céto N=4 => Tetr ose.

1 Structure linéaire des oses (la représentation de Fischer)

C'est une représentation en deux dimensions dont les liaisons sont projetées sur un même plan. Le C* se situe dans le plan de la feuille, la chaîne carbonée la plus longue est verticale et les liaisons sont orientées en dessous du plan de la feuille, les autres substituants non carbonés du C* sont placés à l'horizontale et les liaisons sont orientés vers le dessus du plan de la feuille.

Cette représentation est formée à partir du D-Glycéraldéhyde, par l'addition successive des atomes de carbones.



Il existe une écriture simplifiée de Reichstein qui repose sur le fait de ne pas écrire les atomes de C, O et H qui se situent entre les deux extrémités de la molécule et ceux qui ne forment pas la fonction cétone des cétooses. Le tiret horizontale représente un groupement OH.

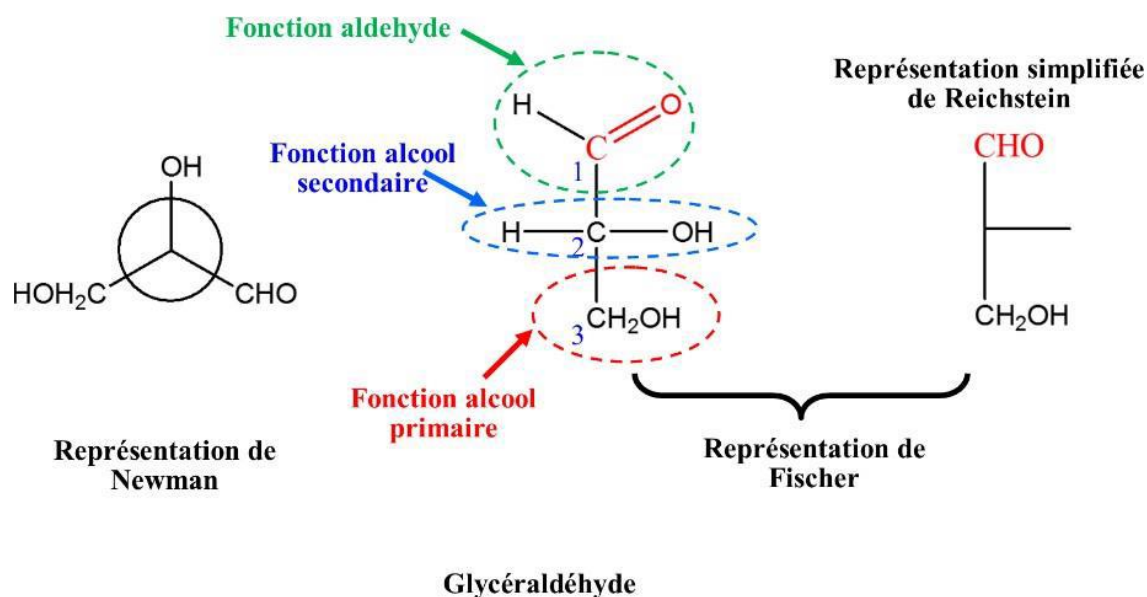
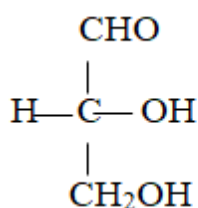


Figure 19: les différentes représentations des Oses.

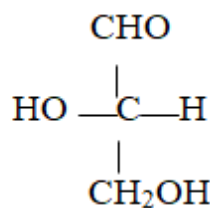
2 La série D et L des oses

En général, on parle de la configuration du OH porté par le C* le plus éloigné de la fonction réductrice (aldéhyde ou cétone) qui détermine la configuration D ou L. Si l'hydroxyle (OH) est situé **à droite** du plan de la chaîne carbonée, c'est la configuration **D**, s'il est **à gauche** on parle donc de la configuration **L**.

La majorité des oses naturels sont de la série D.



D- glycéraldéhyde



L- glycéraldéhyde

3 Les isomères

Deux molécules sont dite isomères si elles ont la même formule brute, mais la formule développée, semi- développée et la représentation spatiale différente.

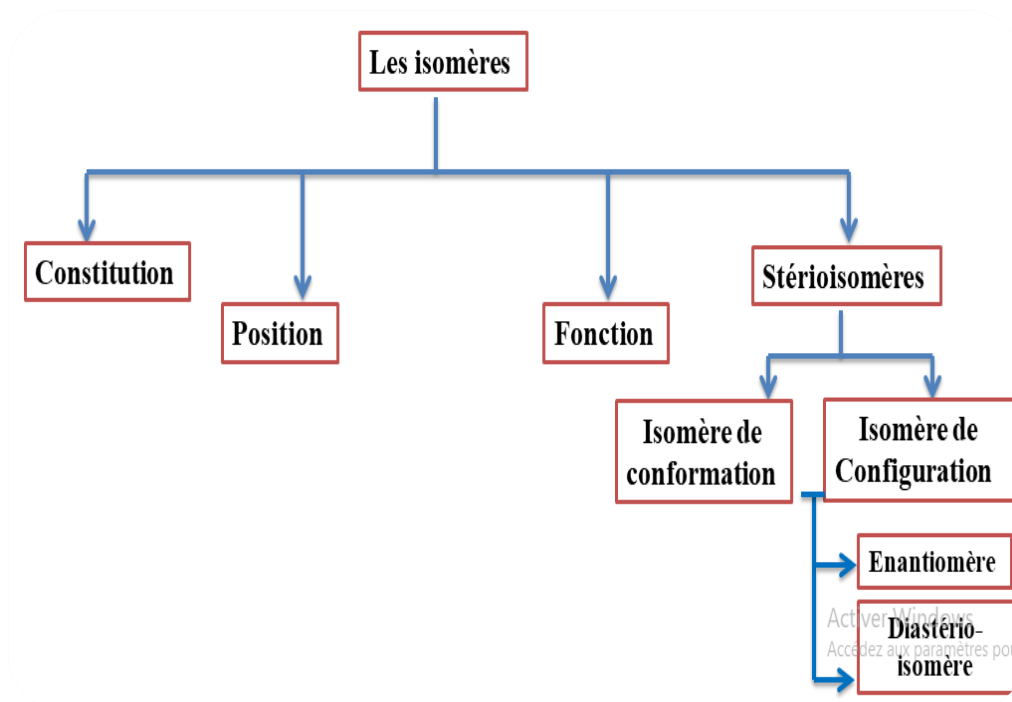


Figure 20:les isomères des ose

4 Les enantiomères

Sont deux molécules qui sont images en miroir l'une de l'autre, comme le sont les deux mains, on parle de la série D et L.

5 Diastéro-isomères

Représentent le cas des composés qui ont au moins 2 carbones asymétriques, ils sont des stéréo-isomères qui ne sont pas énantiomères. Exemple : le D-glucose et le D-gulose (car ils diffèrent par la configuration de 2 sur 4 de leurs C*).

6 Les épimères

Deux épimères sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul et même C*. Exemple le D-glucose et le D-mannose (épimères en C2)

7 Les isomères de fonctions

Ont la même formule brute, mais des propriétés physiques et chimiques différentes. Exemple : le D-Glucose et le D-fructose.

8 Structure cyclique des oses : structure de Haworth

- Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un OH alcoolique = liaison hémiacétalique.
- La fonction aldéhyde ou cétonique de l'ose, partiellement dissimulée, est appelée pseudoaldéhydrique ou pseudocétonique.
- L'anomère α : a un OH hémiacétalique du même côté que le OH porté par le C subterminal qui détermine la série. Il a le pouvoir rotatoire le plus élevé.
- L'anomère β : a les propriétés inverses.

Deux structures cycliques sont possibles.

- La forme pyranique : correspond à un hétérocycle à 6 sommets (5 C et 1 O).
- La forme furanique : correspond à un hétérocycle à 5 sommets (4 C et 1 O).

9 Quelques propriétés physiques des oses

9.1- Solubilité

La présence de plusieurs groupements hydroxyles (OH) confère à la molécule d'ose une solubilité très importante dans l'eau atteignant les 3 M.

Exemple : la solubilité des molécules de glucose (masse molaire = 180g/L) dans l'eau = 3M
 $\Rightarrow 3 \times 180 = 540$ g par litre.

La solubilisation des molécules d'oses dans l'eau augmente sa viscosité et transforme la solution en sirops (solution très visqueuse).

Les oses sont peu solubles dans le méthanol ou l'éthanol (formation de cristaux) et insolubles dans l'éther.

9.2- Propriétés optiques

A l'exception de la dihydroxyacétone, tous les autres oses ont un pouvoir rotatoire qui permet leur identification par le polarimètre.

9.3- Thermosensibilité

La chaleur peut conduire à la dégradation des oses réducteurs. Le résultat de la dégradation des oses est la formation de composés aromatiques (après une condensation d'oses et formation de polymères complexes) et un brunissement accompagné d'une odeur caractéristique du caramel.

9.4- Propriétés spectrales

Les oses absorbent les rayonnements du spectre infrarouge, mais n'absorbent pas ceux du spectre UV ni ceux du spectre visible. C'est pour cette raison qu'ils se présentent généralement sous la forme de cristaux blancs.

10. Quelques propriétés chimiques des oses

On peut classer les propriétés chimiques des oses selon le groupement chimique impliqué dans la réaction en :

- Propriétés dues à la fonction carbonylée .
- Propriétés dues aux fonctions alcools .
- Propriétés dues à la fonction carbonylée et aux fonctions alcools.

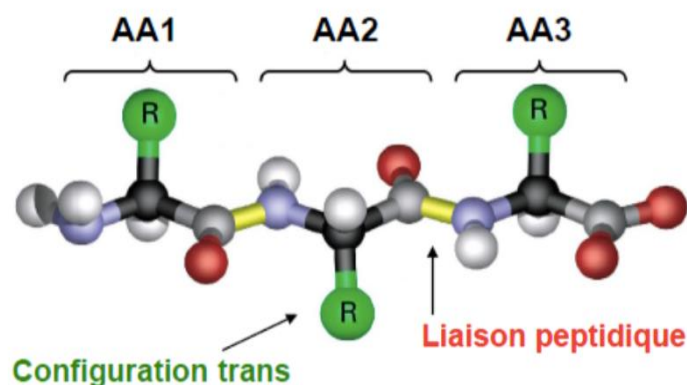


Figure 21:Liaison peptidique avec configuration trans.

Permet un éloignement dans l'espace des groupements a fort encombrement sterique → **Stabilité**

2. LES OSIDES

1. Définition

Les osides sont des molécules qui donnent par hydrolyse 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses peuvent être identiques ou différents.

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

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

2. Diholoside non réducteur

C'est une liaison osido-oside

Il y a condensation de la fonction hémiacétalique de chaque ose par une liaison osido-oside.

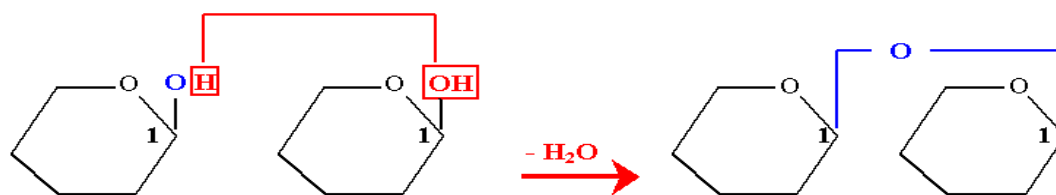


Figure 22:Liaison osido-oside

3 Diholoside réducteur

C'est une liaison osido-ose

Il y a condensation d'une fonction hémiacétalique d'un ose avec une fonction alcoolique d'un second ose par une liaison osido-ose.

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

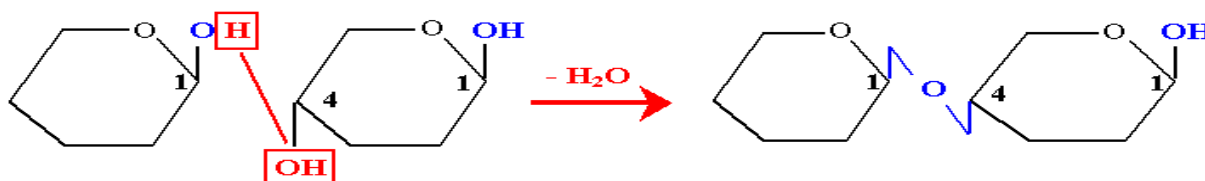


Figure 23:Liaison osido-ose

4 La nomenclature des diholosides

Osyl: le 1er ose dont à la fonction hémiacétalique engagée dans la liaison osidique,

Oside: le dernier ose dont la fonction hémiacétalique engagée à la liaison osidique,

Ose: le dernier ose dont sa fonction hémiacétalique est libre.

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

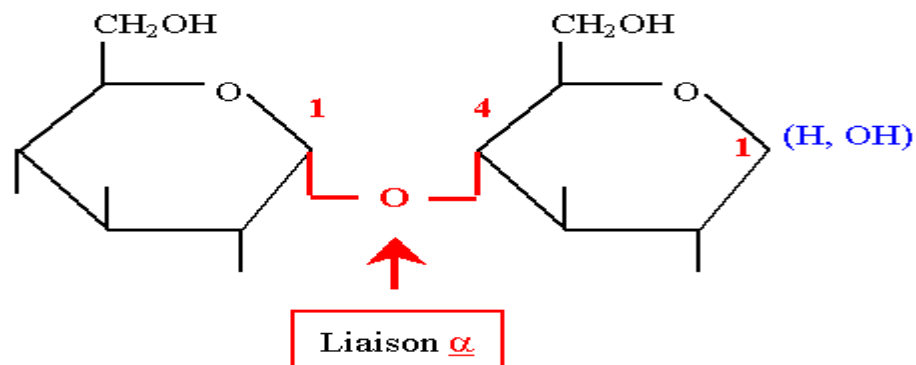


Figure 24:Liaison α

5 Polysaccharides

Sont des polymères de la famille des glucides constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons osidiques. On distingue deux catégories de polysaccharides :

- **Les homopolysaccharides :**

constitués du même monosaccharide. Tel que : l'amidon, le glycogène, cellulose...

- **Les hétéropolysaccharides :**

formés de différents monosaccharides. On a comme exemple : Les pectines, L'agar-agar...

EXERCICES

Exercice N°01

1. Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s)?
 - a. La plupart des oses naturels appartiennent à la série D.
 - b. Le glycéraldéhyde possède deux fonctions alcool.
 - c. Le L-ribose est un aldopentose.
 - d. Le D-glucose et le D-galactose sont des isomères de fonction.

2. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes?
 - a. Un cétohexose est composé de cinq carbones hydroxylés et d'une fonction cétone.
 - b. Un aldohexose est composé de quatre carbones hydroxylés et d'une fonction cétone.
 - c. Un aldopentose est composé de cinq carbones hydroxylés et d'une fonction aldéhyde.
 - d. Un cétotriase est composé de quatre carbones hydroxylés et d'une fonction cétone.

3. Laquelle (lesquelles) des affirmations suivantes relatives au glucose est (sont) exacte(s)?
 - a. C'est un cétohexose.
 - b. Il est le carburant essentiel des cellules animales.
 - c. Il possède trois carbones asymétriques.
 - d. Il existe naturellement sous la forme d'un isomère de la série D.

4. Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont exactes?
 - a. Le D-fructose est un isomère de fonction du D-mannose.
 - b. Un aldohexose est constitué de cinq fonctions hydroxyles et d'une fonction réductrice.
 - c. Le glucose et le galactose sont épimères en C2.
 - d. Le glucose et le mannose sont des épimères en C2.

5. Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s)?
 - a. Le D-Gulose est un aldopentose.
 - b. Le D-Talose est un cétohexose.
 - c. Le D-Sorbose est un cétohexose.

d. Le D-Ribose est un aldopentose.

e. Le D-Allose est un aldohexose.

6. Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s)?

a. Le glycéraldéhyde possède deux fonctions alcools.

b. Le fructose et le sorbose sont deux épimères.

c. Les oses sont des molécules hydrophobes.

d. Les oses possèdent toujours une fonction hémiacétalique.

e. Les oses peuvent être classés en fonction du nombre d'atomes de carbone qui les constituent.

Exercice N°02

Indiquer si chacune des paires suivantes de sucres est formée d'une paire d'anomères, d'épimères, de diastéréoisomères, d'énantiomères ou d'une paire d'aldose-cétose

D-Glycéraldéhyde et Dihydroxyacétone	
D-Glucose et D-Mannose	
D-Glucose et D-Fructose	
α -D-Glucose et β -D-Glucose	
D-Ribose et D-Ribulose	
D-Galactose et D-Glucose	
D-Mannose et D-Galactose	

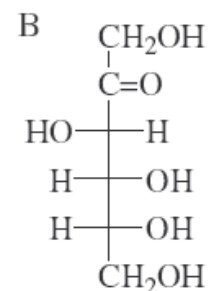
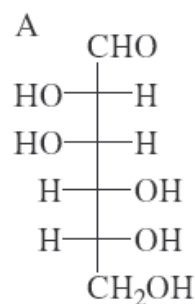
Exercice N°03

Observer les oses A et B, pour chaque ose donner :

1-A quelle série d'oses appartiennent-ils ?

Lequel est un aldose ? Un cétose ?

2- Nombre de C* ?



Exercice N°04

On considère les glucides suivants.

A : α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside.

B : β -Dgalactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose.

C : α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose.

1. Quels sont ces trois glucides ?
2. Écrire les formules de A, B et C dans la représentation cyclique de Haworth.

	A	B	C
Structure cyclique			
Est-il réducteur ?pourquoi			

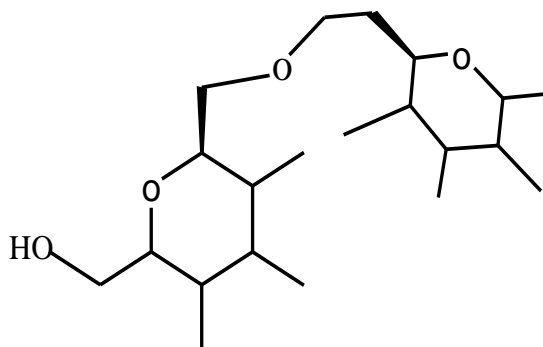
Exercice N°05

1. Représenter le α -D-galactopyranosyl (1 6) α -D-glucopyranosyl (1 2) β - fructofuranoside.
2. Ce composé a-t-il un pouvoir réducteur ?
3. Une solution fraîche de ce composé présente-elle le phénomène de mutarotation ?

Exercice N°06

Soit le diholoside ci-dessous :

- 1- Quel est le nom de ce composé suivant la nomenclature officielle ?
- 2- Ce diholoside est-il réducteur ? Pourquoi ?



CORRIGÉS

Exercice N°01 :

	a	b	c	d	e
1	X	X	X		
2	X				
3		X		X	
4	X	X		X	
5			X	X	X
6	X				

Exercice n°2 :

D-Glycéraldéhyde et Dihydroxyacétone	Isomères de fonction aldose-cétose
D-Glucose et D-Mannose	Epimères en C2
D-Glucose et D-Fructose	Isomères de fonction aldose-cétose
α -D-Glucose et β -D-Glucose	Anomères
D-Ribose et D-Ribulose	Isomères de fonction aldose-cétose
D-Galactose et D-Glucose	Epimères en C4
D-Mannose et D-Galactose	Diastéréoisomères

Exercice N°03

1. Les deux oses appartiennent à la série **D**.

A : Aldose, B : Cétose

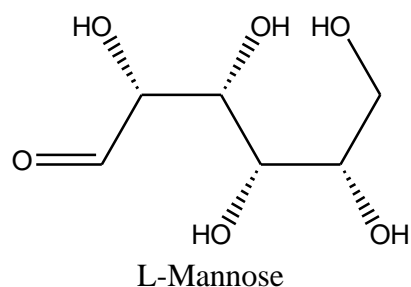
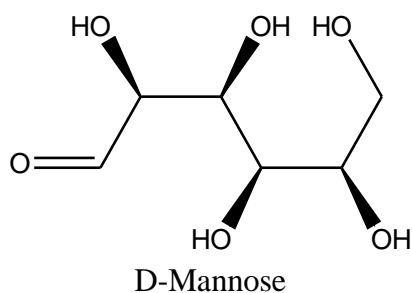
2. Nombre de C* : pour l'ose A c'est **4 C***. Pour l'ose B c'est **3 C***

Nombre de stéréoisomères: A : $2^{n-2} = 2^4 = 16$

B : $2^{n-3} = 2^3 = 8$

3. A : D-Mannose. Epimères : le D Glucose en C2, D-altrose en C3 et D-Talose en C4.

L'énantiomère de A c'est le L- Mannose

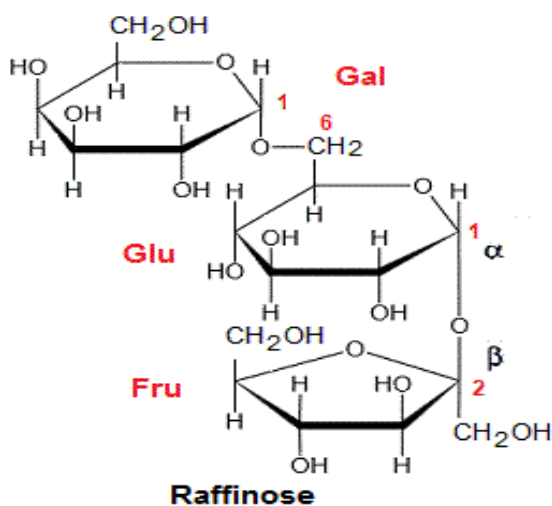


Exercice N°04

	A (saccharose)	B (lactose)	C (maltose)
Structure cyclique			
Est-il réducteur ? et pourquoi ?	le diholoside formé n'est pas réducteur car il ne possède plus un OH hémiacétalique libre.	le diholoside formé est réducteur car il possède un OH hémiacétalique libre.	le diholoside formé est réducteur car il possède un OH hémiacétalique libre.

Exercice N°05

1. la représentation du : α -D-galactopyranosyl (1 6) α -D-glucopyranosyl (1 2) β -fructofuranoside :



2. Le raffinose est un triholoside **non réducteur**. Il ne donne pas de réaction positive avec la liqueur de Fehling (précipité rouge). Ce résultat s'explique par le fait que chaque ose constitutif engage sa fonction réductrice dans une liaison glycosidique.

3. Phénomène de mutarotation d'une solution fraîche de raffinose. Une solution fraîche de raffinose ne présente pas de mutarotation, car les fonctions réductrices sont engagées dans les liaisons osidiques.

Exercice N°06

- Le nom de diholoside : β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 6) α -D-glucopyranose.

- Oui, ce diholoside est réducteur. Car, il porte une fonction carbonyle en C1 du α -D-glucopyranose est libre.

CHAPITRE IV

LES LIPIDES

1 Définition

Ce sont des molécules organiques hétérogène constitués principalement de(C, H, O).

Il sont définies par leur caractère plus ou moins hydrophobe .

Les lipides résultent de la condensation d'acides gras avec des alcools par mise en place d'une liaison ester.

- Ce sont des molécules 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 d'au moins un acide gras ou chaîne grasse.

2 Classification des lipides

La classification est basée sur la structure chimique : Deux types de lipides :

Lipides simples : composés uniquement de C, de H et de O

Lipide complexes : composés de C, de H et de O avec en plus du P, du N ou des oses

2.1- Lipides simples

Classe	Exemples	Caractéristiques-structure
Acides gras	Palmitate, oléate	Chaîne aliphatique saturée ou non se terminant par COOH et CH ₃
Glycérides	Diglycéride, triglycéride	Esters d'AG saturés ou non avec du glycérol
Non glycérides	Céride Stéroïde	Esters d'AG et d'alcool à longues chaines (jamais du glycérol) Esters de stérol/ polycycliques

2.2- Lipides complexes

Classe	Exemples	Caractéristiques-structure
Eicosanoides		Dérivés d'un AG insaturé : acide arachidonique, et de l'EPA
Glycérophospholipides	Phosphatidyl-inositol	2 AG + glycérol + P + résidu estérifiant
Sphingolipides phosphatés	Sphingomyéline	Céramide (N) + P + résidu estérifiant
Sphingolipides non phosphatés	Cérébrosides	Céramide (N) + glucose/galactose

3 La structure des lipides

Apolaire-hydrophobe: lipide neutre



Figure 25:Lipide neutre

Bipolaire-amphiphile: tête polaire + chaîne apolaire

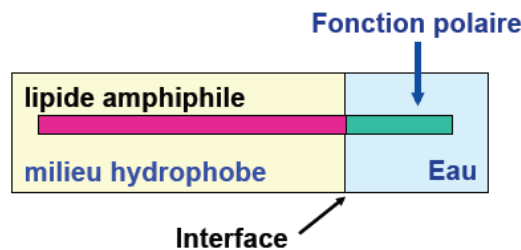
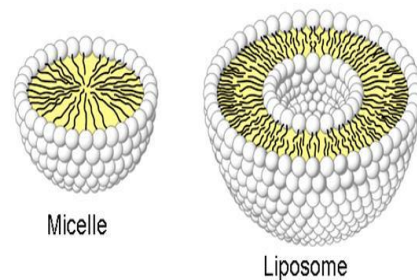


Figure 26:Lipide amphiphile

En milieu aqueux :

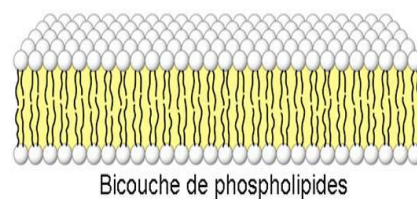
les lipides s'agrègent pour former

- Micelles (globules pleins)
- Liposomes (globules vides)



En milieu biologique :

une organisation **membranaire**
(bicouche lipidique) s'opère suite
aux contraintes environnantes.



4 Quelques propriétés physicochimiques

- Insolubles dans l'eau
- Solubles dans les solvants organiques

5 La fonction des lipides

- Réserve énergétique
- Structure
- Rôles biologiques spécifiques

6 Les acides gras

Acides monocarboxyliques de forme [R-COOH] où R correspond à une chaîne aliphatique hydrocarbonée de longueur variable et responsable du caractère hydrophobe, (COOH du caractère hydrophile).

$R \geq 4$ carbones, les AG les plus fréquents ont 14 à 22 carbones.

L'essentiel des acides gras naturels présentent une chaîne aliphatique possédant un nombre pair de carbones. Cette chaîne saturée ou non présente un nombre maximum de 6 liaisons doubles, le plus souvent en configuration cis.

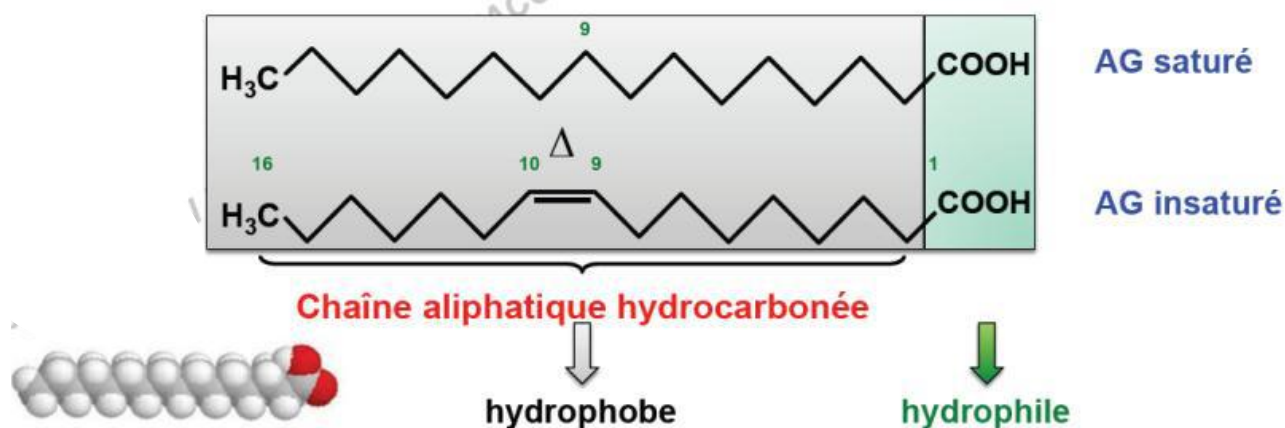


Figure 27:Acide gras

7- La nomenclature

Les Acides Gras sont nommés à partir de l'alcane correspondant (ayant le même nombre de C). Le préfixe « acide » et suffixe « oïque » indiquent la présence de la fonction carboxylique, le terme « an » précise le caractère saturé et « én » la double liaison de l'AG, « n » soulignant le caractère linéaire de l'AG.

Elle informe sur :

- Le nombre de carbones, à partir du carboxylate
- Le nombre de doubles liaisons
- La position et configuration des doubles liaisons (cis/trans)



Figure 28:Nomenclature des acides gras

La nomenclature permet de préciser :

1. La longueur de la chaîne
2. La localisation de la fonction carboxylique
3. Le nombre et la position des insaturations
4. La stéréochimie (cis ou trans)

7.1- Nomenclature simple, ancienne

elle indique le nombre de carbones, de doubles liaisons (après les « : ») avec leur position à partir du 1er carbone du groupement COOH, la configuration cis-trans étant non précisée

Exemples :

acide palmitique : C16 :0 ; acide oléique (dénomination officielle : acide cis-9-octadécénoïque) : C18 :1(9C/Δ⁹) où 18 correspond au nombre de carbones, 1 le nombre de double liaisons et 9C/Δ⁹ indique une double liaison entre C9 et C10.

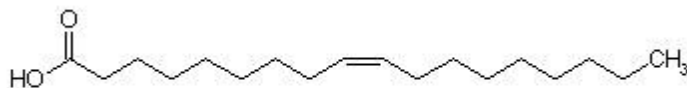


Figure 29:Nomenclature simple des acides gras

7.2- Nomenclature oméga

Utilisée en nutrition, elle numérote les C à partir du carbone terminal ; on note ω_x où x correspond au carbone portant la première insaturation (la plus éloignée de COOH). Pour déterminer la position des autres doubles liaisons, on se réfère à la structure malonique (voir plus loin). Les ω₃ et les ω₆ sont forcément des AG polyinsaturés.

Exemples :

Acide oléique : Acide cis-9-octadécénoïque C18 : ω₉

Acide linoléique (C18 :2(9C,12C) en nomenclature simple) : C18 :2 ω₆ : 1ère double liaison sur C13-C12 et la 2ème 3 carbones plus loin.

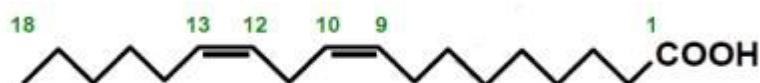


Figure 30:Nomenclature oméga des acides gras

7.3- Nomenclature n

n = nombre de C de l'AG - numéro du C de la double liaison la plus éloignée de C1 en numérotant à partir du COOH : n = ω

8. Les acides gras saturés

- Acide gras(AG) à courte chaîne : $C \leq 6$.
- Acide gras(AG) à chaîne moyenne : $8 \leq C \leq 12$.
- Acide gras(AG) à chaîne longue : $14 \leq C \leq 20$.
- Acide gras(AG) à chaîne très longue : $C \geq 22$.

Longueur de la chaîne influe sur localisation de l'Acide gras dans l'organisme : dans le SNC (système nerveux central) on retrouve principalement des Acide Gras longs ou très longs.

En l'absence de double liaison, les carbones sont dits saturés.

- 4 Acides gras à connaître :
 - acide caproïque (C6 :0).
 - acide palmitique (C16 :0).
 - acide stéarique (C18 :0).
 - acide arachidique (C20 :0)

9. Les acides gras insaturés

Deux types : mono-insaturé et poly-insaturé .

Chez les mammifères, les doubles liaisons sont toujours en position malonique, il y a toujours 3 carbones entre 2 doubles liaisons de stéréoisomérisation cis.

Chez l'Homme, 2 principales familles d'AGPI : ω_3 et ω_6 .

2 membres de la famille des ω_6 :

9.1-- Acide linoléique C18

$2(\Delta^{9,12})$ c'est à dire Acide gras indispensable

9.2-- Acide arachidonique C20

4($\Delta^{5,8,11,14}$) c'est à dire Acide gras non indispensable car généré dans notre organisme à partir de l'acide linoléique, précurseur des eicosanoïdes.

2 membres de la famille des ω_3 :

9.3-- Acide α -linoléique C18

3($\Delta^{9,12,15}$) c'est-à-dire acide gras indispensable

9.4-- Acide eicosapentaénoïque (EPA) C20

5($\Delta^{5,8,11,14,17}$) c'est-à-dire acide gras non indispensable à partir de l'acide α -linoléique, précurseur des eicosanoïdes.

EXERCICES

Exercice N°01 :

On considère les lipides suivants :

- trioléylglycérol
- 2-stéaryl-dipalmitylglycérol
- 1-palmityl-2-linoléyl-3-laurylglycérol
- galctosyl-dilinolénylglycérol
- 1-palmityl-2-oleyl-phosphatidylcholine

Écrire leurs formules. À quelle classe de lipides appartiennent ces composés ?

Exercice N°02 :

Soient les acides gras suivants : C16 : 0 ; C18 : 0 ; C18 : 1 (w9); C18 : 2 (w6) ; C20 : 4 (w6)

On a les points de fusion suivants: -43,5°C ; -5°C ; 13°C ; 63°C ; 70°C.

1. Donnez le nom des différents acides gras.
3. Apparié acides gras et points de fusion.

Exercice N°03 :

Soit un triglycéride avec un indice à saponification est égal à 196mg.

Ce triglycéride est estérifié avec l'acide palmitique dans le carbone α du glycérol, estérifié avec l'acide oléique dans le carbone β et α' du glycérol.

- 1.Écrire la formule développée de ce lipide.
2. Quelle est la dénomination chimique de ce lipide
3. Déterminer la masse molaire de ce triglycéride.
4. Calculer l'indice d'iode pour ce triglycéride.

PM de l'iode = 127g/mol

Exercice N°04 :

La structure d'un lipide est la suivante :

*Le carbone α du glycérol est estérifié avec l'acide stéarique

*Le carbone β du glycérol est estérifié avec l'acide linoléique.

*Le carbone α' du glycérol est liée à une molécule d'acide phosphorique, laquelle est liée à une molécule d'ethanolamine.

- 1.Écrire la formule développée de ce lipide.

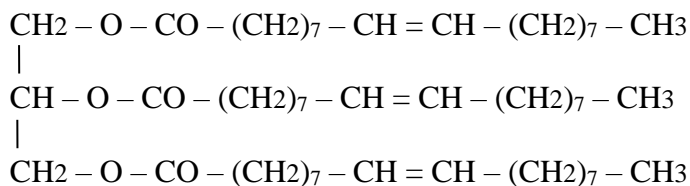
2. Quelle est la dénomination chimique de ce lipide
3. Calculer son indice d'iode.
4. Calculer son indice de saponification.

PM glycérol = 92 g/mol ; PM acide stéarique : 284g/mol ; PM acide linoléique= 280g/mol ; PM d'acide phosphorique= 98g/mol ; PM d'ethanolamine= 61g/mol ; PM d'iode= 127g/mol.

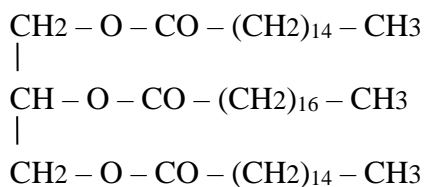
CORRIGÉS

Exercice N°01 :

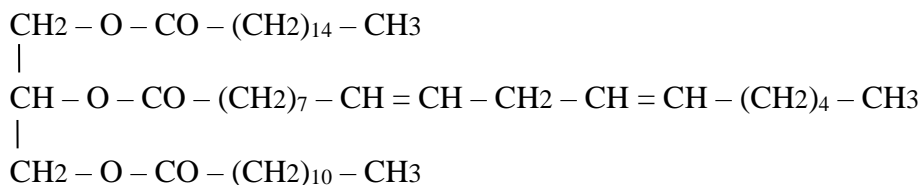
1. Trioléylglycérol : lipide simple



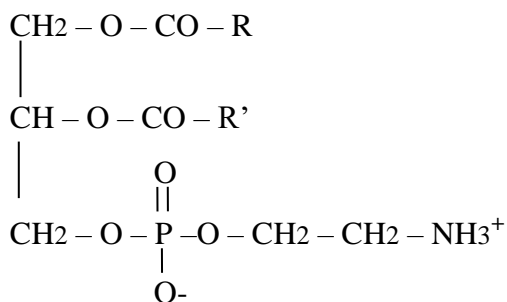
2. 2-stéaryl-dipalmitylglycérol: lipide simple



3. 1-palmityl-2-linoléyl-3-laurylglycérol: lipide simple



4. 1-palmityl-2-oleyl-phosphatidylcholine : lipide complexe



Exercice N°02 :

1. Nomination des différents acides gras :

Acide gras	Noms d'acides gras
C16 : 0	Acide Palmitique
C18 : 0	Acide Stéarique
C18 : 1 Δ^9	Acide Oléique
C18 : 2 $\Delta^{9,12}$	Acide Linoléique
C20 : 4 $\Delta^{5,8,11,14}$	Acide Arachidonique

1. Point de fusion :

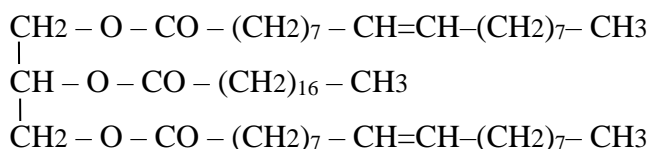
C'est la température à laquelle l'acide gras passe de l'état solide à l'état liquide ou inversement. Il dépend de deux facteurs :

- 1 La longueur de la chaîne hydrocarbonée : plus la longueur de chaîne hydrocarbonée augmente, plus le point de fusion augmente.
- 2 Le nombre d'insaturations : plus le nombre de doubles liaisons augmente, plus le point de fusion diminue.

Acide gras	Point de fusion
C16 : 0	63°C
C18 : 0	70°C
C18 : 1 Δ^9	13°C
C18 : 2 $\Delta^{9,12}$	-5°C
C20 : 4 $\Delta^{5,8,11,14}$	-43.5°C

Exercice N°03 :

1. Formule développée de lipide :



2. La dénomination chimique de ce lipide :

1-palmitoyl-2,3di-oleoyl glycérol

3. Calcule de la masse molaire de triglycéride :

Indice de Saponification :

C'est la quantité en mg de potasse KOH (MM=56 g/mole) nécessaire pour neutraliser 1g de matière grasse.

0.196 \longrightarrow 1g de matière grasse

3x56 \longrightarrow la masse molaire de triglycéride

La masse molaire de triglycéride= 857.14g

4. Calcule d'indice d'iode de triglycéride :

L'indice d'iode :

C'est la quantité d'iode en g fixées par addition par 100g de lipide. Une molécule d'iode (2 atomes d'iode) se fixe par double liaison.

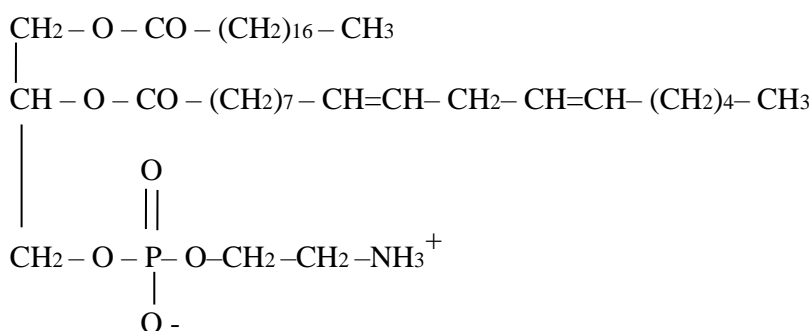
4x127 \longrightarrow 857.14g

L'indice d'iode \longrightarrow 100g

L'indice d'iode = 59.26g

Exercice N°04 :

1. La formule développée de lipide :



2. La dénomination chimique de lipide :

1-stéaryl-2-linoléyl-phosphatidylethanolamine

2. Calculer l'indice d'iode de lipide :

Masse moléculaire de lipide= la somme des masse moléculaire des AG et le glycérol

$$M = 92 + 284 + 280 + 98 + 61 - 4(18) = 743 \text{g}$$

$$743 \text{g} \longrightarrow 4 \times 127$$

$$100 \text{g} \longrightarrow x$$

$$\text{I.I} = 68.37 \text{g}$$

4. Calcul de l'indice de saponification :

$$2 \times 56 \longrightarrow 743 \text{g}$$

$$X \longrightarrow 1 \text{g}$$

$$\text{I.S} = 0.150 \text{g} = 150.74 \text{mg}$$

Références bibliographiques

- [1]. **Simon Beaumont**. Biochimie-UE1, 1re année sante. 4e édition. Dunod, Paris, 2015. 4-
Touitou.Y. Biochimie : structure des glucides et lipides. Université Paris-VI. PCEM1. 2005 – 2006.
- [2]. **Serge Weinman, Pierre Méhul**. Toute la biochimie. Dunod, Paris, 2004.
- [3]. **Jean Charles Renversez**. Biochimie structurale – biochimie des acides aminés et protéines. Médecine P1 Multimédia, 2006-2007. Faculté de Médecine de Grenoble. Université Joseph Fourier.
- [4].**Christian Moussard**. En bref Biochimie Stucturale et métabolique. 2e édition. De Boeck et Larcier s.a., 2002.
- [5].**Françoise Quentin, Paul-françois Gallet, Michel Guilloton, Bernadette Quintard**. Biochimie en 84 fiches. 2e édition. Dunod, Paris, 2011, 2015.
- [6].**Bernard Sablonnière**. Chimie, Biochimie et biologie moléculaire. 2e édition.Omniscience, Montreuil, 2010.
- [7].**Olivier Masson**. Biochimie ; bases biochimiques de la diététique. Lavoisier. 2e édition. Paris, 2007.
- [8].**Florian Horn, Gerd Lindenmeier, Christian Grillhös, Isabelle Moc et al**. Biochimie humaine.Flammarion, Paris, 2002, 2003.
- [9]**Cathérine Baratti-Elbaz et Pierre Le Maréchal**, 2015- Biochimie. Ed. Dunod, Paris, 160p.