

PLAN DU COURS:

Chapitre	Sous Chapitre
<i>Chapitre 1:</i> GLUCIDES	<ul style="list-style-type: none">• Généralités• Classification des Glucides: Nomenclature des oses• Structure cyclique des oses• Conformation spatiale des oses• Propriétés physico-chimiques des oses: Oses d'intérêt biologique et leurs dérivés• Polyosides
<i>Chapitre 2:</i> LIPIDES	<ul style="list-style-type: none">• Généralités• Acides gras (Acides gras saturés, Acides gras insaturés)• Classification des Lipides (Glycérides, Phosphoglycérides, Sphingolipides, Terpènes, Stéroïdes)• Propriétés physico-chimiques• Lipides complexes
<i>Chapitre 3:</i> PROTÉINES	<ul style="list-style-type: none">• Généralités• Acides aminés : structure et classification• Propriétés physico-chimiques des acides aminés• Purification et dosage des acides aminés <p><u>Les Peptides :</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Généralités• Structure et nomenclature• Propriétés physico-chimiques• Etude des séquences peptidiques <p><u>Les Protéines :</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Définition• Structures des Protéines• Méthodes d'étude des Protéines
<i>Chapitre 4:</i> ACIDES NUCLEIQUES	<ul style="list-style-type: none">• Bases puriques et pyrimidiques• Nucléosides et Nucléotides• Acides nucléiques

Introduction



- 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 d'au moins un acide gras ou chaîne grasse.

Ils sont subdivisés en 2 catégories:

- **Lipides simples:** Composés d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.
 - **Lipides complexes:** Contiennent en plus des atomes de phosphore et d'azote.
-
- Ils sont soit hydrophobes (avec groupements non polaires), soit amphiphiles (avec mélange de groupements non polaires et polaires).

Introduction



Rôle biologique:

- Les lipides représentent environ 20 % du poids du corps.
- Rôle structural dans les membranes biologiques:
 - Phospholipides et sphingolipides, molécules amphiphiles, sont les composants essentiels des membranes cellulaires.
- Ils sont une réserve énergétique mobilisable: 1g lipides → 9 Kcal
- Transport de l'information (hormones)
- Ils ont un rôle de précurseurs: stéroïdes, vitamines (A, D, E et K), prostaglandines.
- *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: **acide linoléique et acide linoléique.***

Classification:

La classification des lipides se fait en tenant compte de leurs caractéristiques structurales:

Acides Gras: Ils sont monoacides, linéaires, à nombre pair de carbone, soit saturés, soit insaturés.

Cérides: Ce sont des esters d'un acide gras et d'un alcool à longue chaîne aliphatique.

Triglycérides: Ce sont des esters d'acides gras et d'un trialcool, le glycérol.

Glycérophospholipides: Ce sont des esters d'acides gras et de glycérol, ce dernier étant uni par un phosphate à un autre alcool.

Sphingolipides: Ce sont des amides de sphingosine et un acide gras.

Isoprénoïdes: Ce sont des polymères d'isoprène.

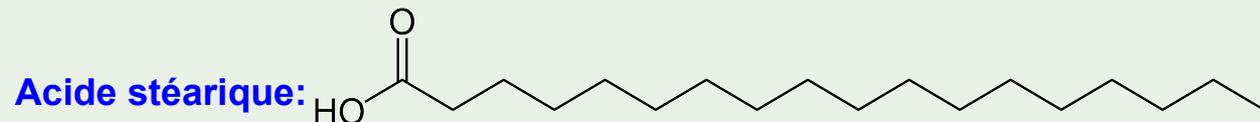
Acides gras:

Ce sont des acides monocarboxyliques de formule $R-COOH$, où R représente une queue hydrocarbonée.

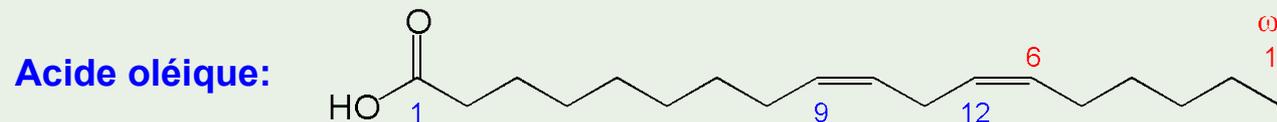
Formule générale : $CH_3-(CH_2)_n-COOH$. Le premier carbone est le carboxyle.

Selon la présence de double liaison, les acides gras sont subdivisés en deux catégories :

- **Acides gras saturés:** Sans double liaison, molécules sont à la fois souple et étirée.



- **Acides gras insaturés:** possèdent une ou plusieurs doubles liaisons et sont dits monoinsaturés ou polyinsaturés



Nomenclature des acides gras :

Nomenclature simplifiée:



C : carbone

n : nombre de carbone

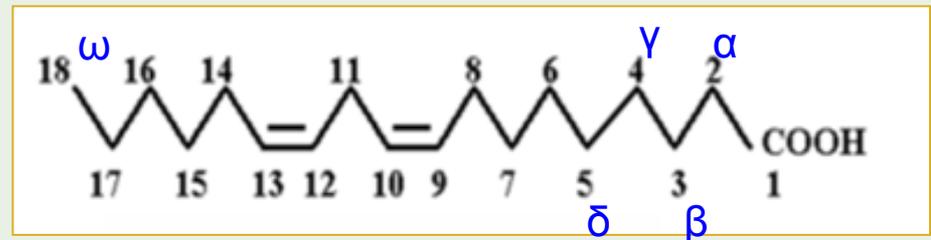
x : nombre de doubles liaisons

Δ : double liaison

m,n,o: positions des doubles liaisons à partir du carbone 1

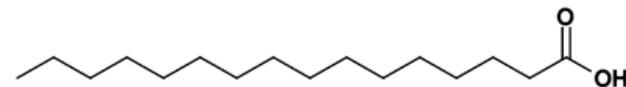
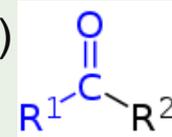
Exemple:

Acide linoléique: $C_{18}:2^{\Delta 9,12}$ ($\omega 6$)



Acides gras saturés:

- Les acides gras saturés ne possèdent aucune double liaison.
- La désignation de l'acide gras fait intervenir un nom générique correspondant à l'écriture courante de cet acide gras et une écriture systématique.
- L'écriture systématique désigne un acide suivi du nom de l'hydrocarbure apparenté et se termine par un suffixe correspondant à l'état chimique dans lequel il se trouve:
 - **oïque** sous sa forme carboxylique (**R-COOH**)
 - **oate** sous sa forme carboxylate (**R-COO-**, forme ionisée)
 - **oyl** lorsqu'il est sous une forme estérifiée (**radical acyle**)
- Exemple: **Acide palmitique** $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$
(acide n-hexadécanoïque)



Palmitic Acid



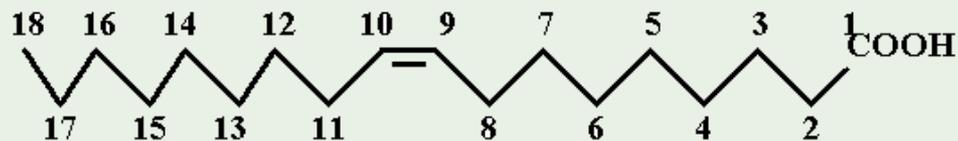
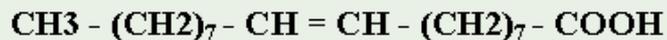
Acides gras insaturés:

Acides gras monoinsaturés:

L'acide oléique est l'acide gras monoinsaturé le plus répandu.

Il contient une seule double liaison entre les carbones et représente jusqu'à 83% de tous les acides gras de l'huile d'olive.

Acide oléique: C18:1 Δ^9
(ω 9)

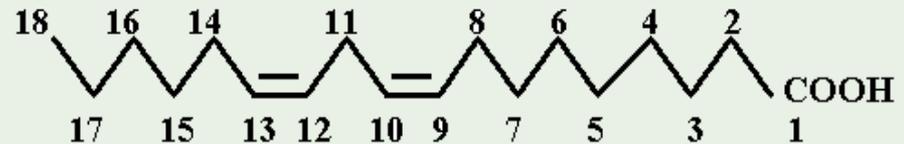


Acides gras insaturés:

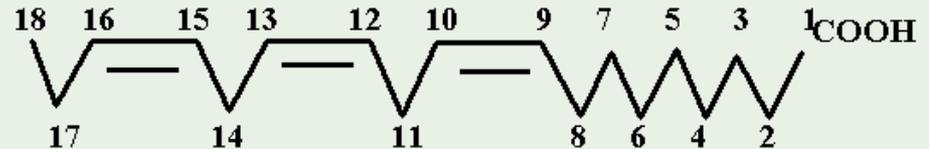
Acides gras polyinsaturés:

Les acides linoléique et α -linoléique sont deux acides gras dits essentiels. ils doivent être apportés par l'alimentation.

Acide linoléique: $C_{18}:2^{\Delta 9,12}$ ($\omega 6$)



Acide α -linoléique: $C_{18}:3^{\Delta 9,12,15}$ ($\omega 3$)



Propriétés des acides gras:

Propriétés physiques des acides gras:

Point de fusion: la température de passage de l'état solide à l'état liquide:

- Plus l'acide gras est insaturé, plus son point de fusion est bas:

C18:0 → 70°C

C18:1 → 13°C

C18:2 → -5°C ...

- Plus l'acide gras est long, plus son point de fusion augmente:

C12:0 → 44°C

C14:0 → 53,9°C ...

Exemple: le beurre d'origine animale riche en acide gras saturés (acide palmitique) est solide alors que les huiles d'origine végétale riche en acides gras insaturés (acides oléique et linoléique) sont liquides à la température ambiante.

Propriétés des acides gras:

Propriétés chimiques des acides gras:

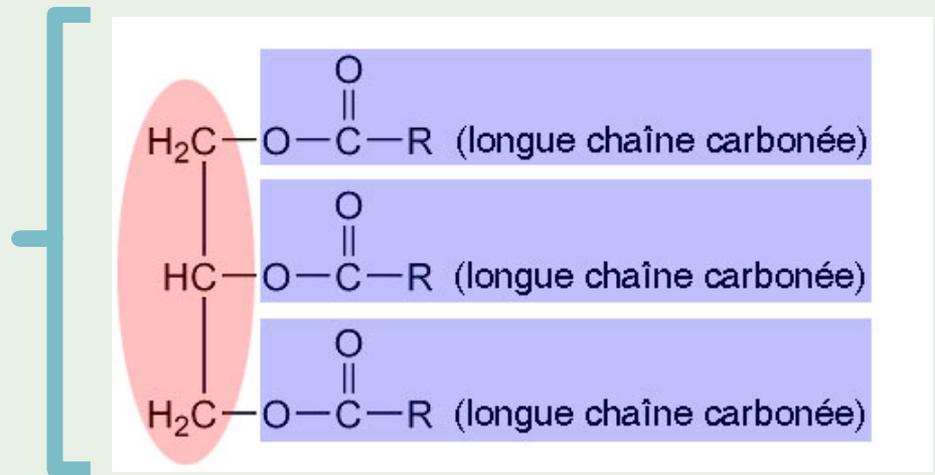
Hydrogénation des doubles liaisons:

- L'addition d'hydrogène au niveau des doubles liaisons est une réaction importante pour l'industrie alimentaire.
- Elle est utilisée pour transformer les huiles végétales riches en acides gras insaturés en margarine.

Les triglycérides:

Les triglycérides ou triacylglycérols sont des esters d'acides gras et d'un glycérol.

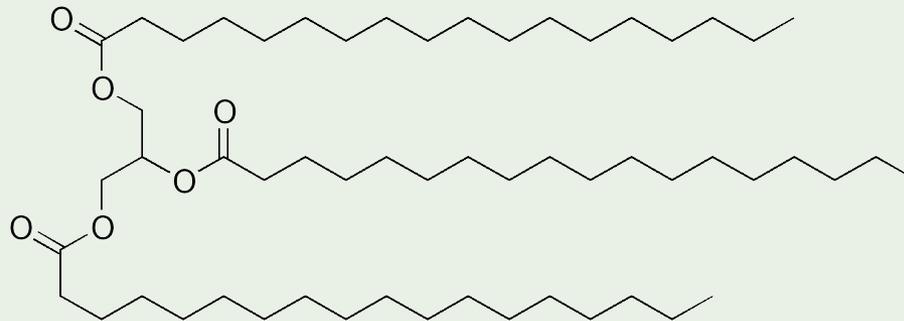
Triglycéride = Glycérol + 3 AG



Les triglycérides:

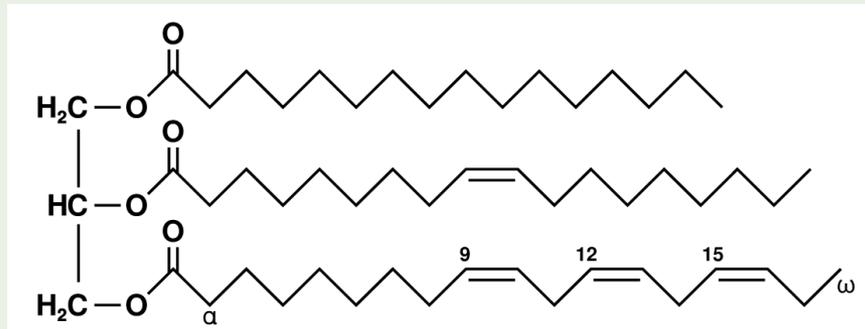
- **Les triglycérides simples (homotriglycérides):** contiennent le même acide gras.

Exemple: Tristéarine: 3 x acide stéarique



Les triglycérides:

- **Les triglycérides mixtes:** contiennent deux ou trois acides gras différents.

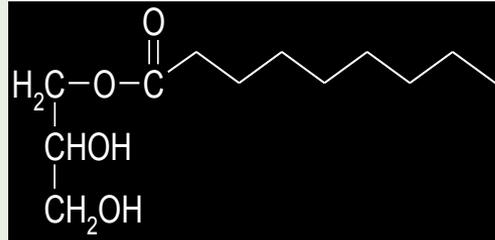


Triglyceride mixte

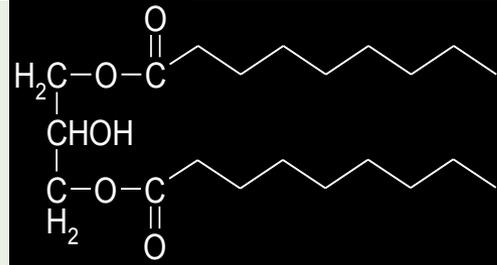
Les glycérides:

- **Les glycérides:** Lorsque le glycérol subit une réaction d'estérification avec des acides gras, on obtient:

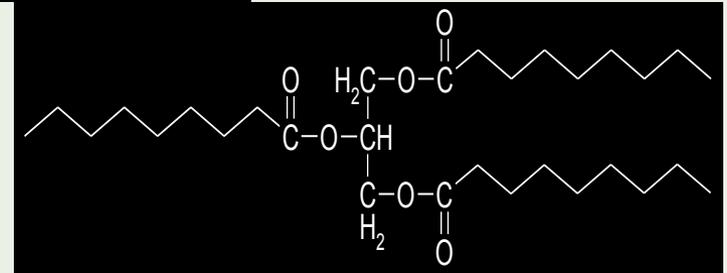
Monoglycéride
(amphiphile)



Diglycéride
(amphiphile)

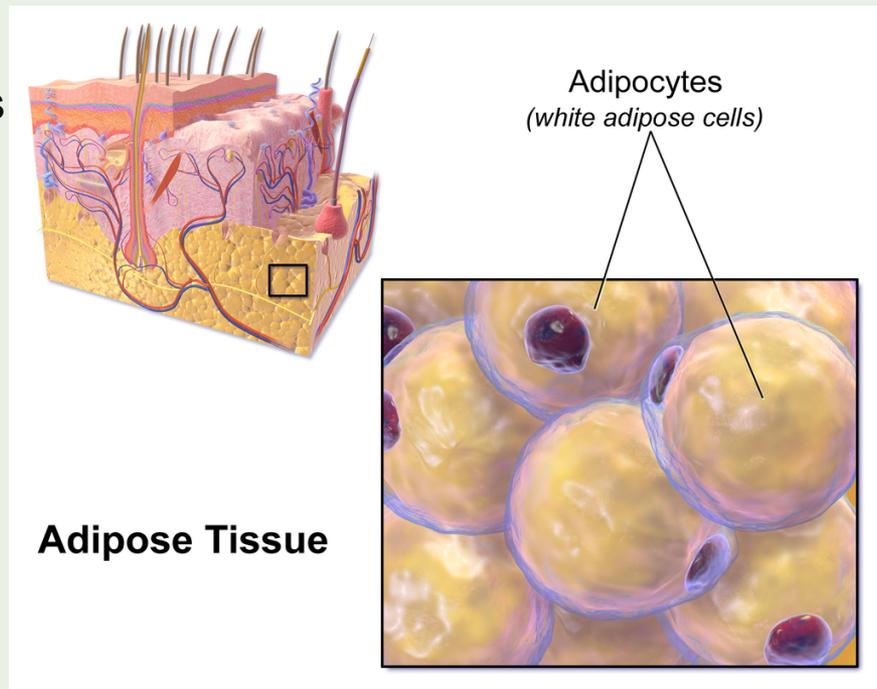


Triglycéride
(hydrophobe)



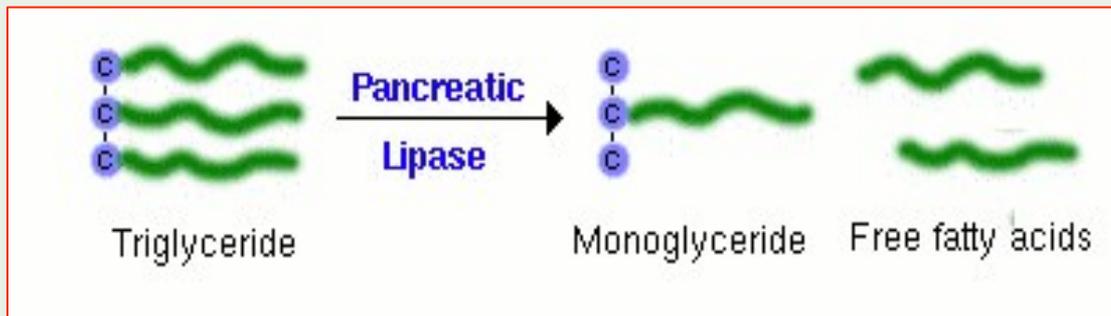
Les triglycérides:

- Les triglycérides sont les lipides naturels les plus répandus.
- ils sont présents dans de nombreuses huiles végétales et représentent la principale source alimentaire en acides gras.
- Les triglycérides constituent la forme de stockage intracellulaire des acides gras chez l'homme.



Les triglycérides:

- La molécule de triglycéride ne peut être absorbée directement à travers la barrière intestinale.
- L'hydrolyse de la molécule de triglycéride alimentaire est assurée par une enzyme appelée lipase pancréatique.

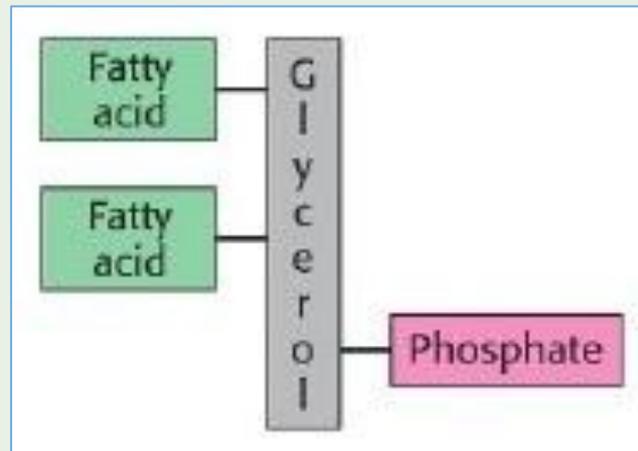


- La lipase pancréatique est nécessaire pour assurer l'hydrolyse de la molécule de triglycéride alimentaire en monoglycéride et deux acides gras.

Les glycérophospholipides:

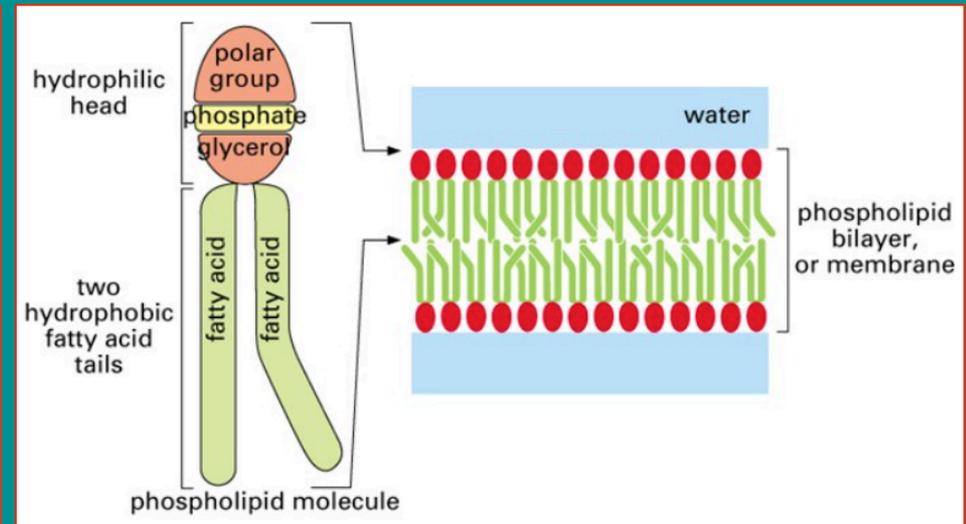
- **L'acide phosphatidique:** c'est l'élément de base des glycérophospholipides.

Acide phosphatidique = Glycérol + 2 Acides Gras + H_3PO_4

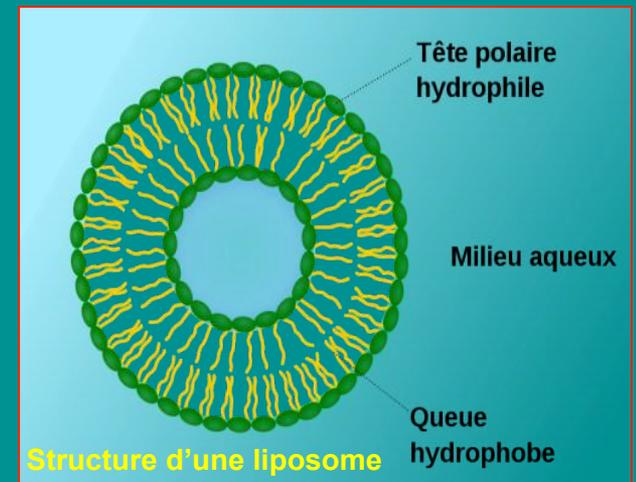


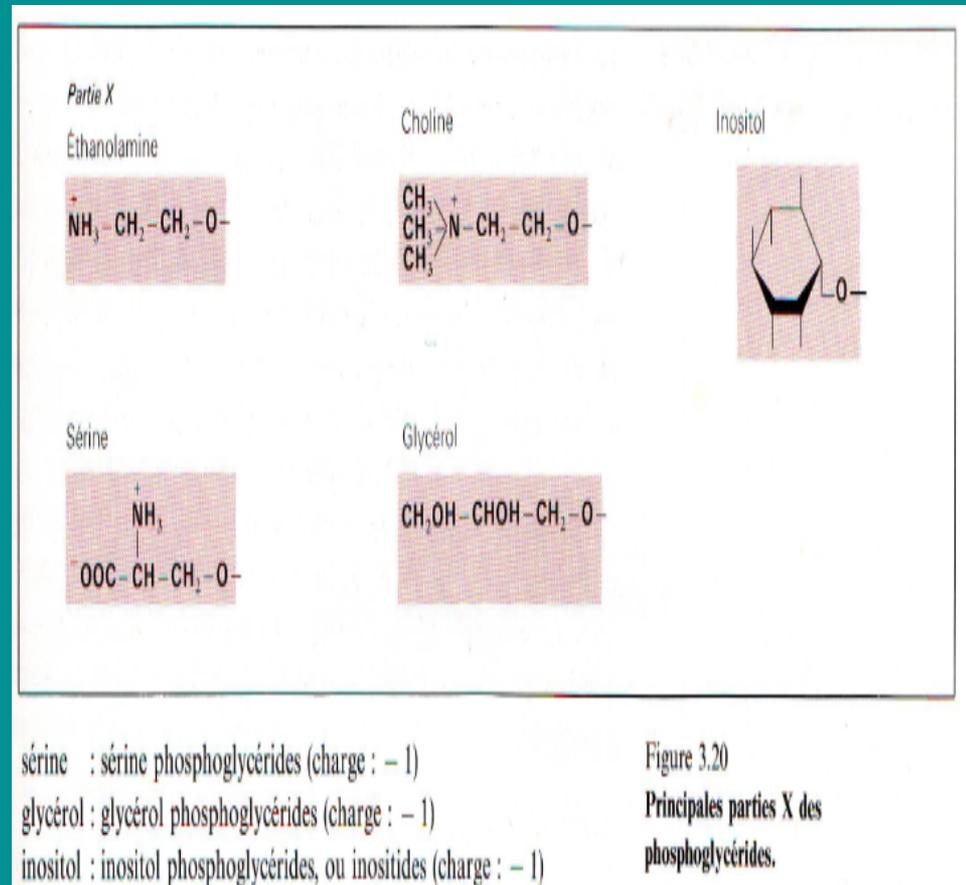
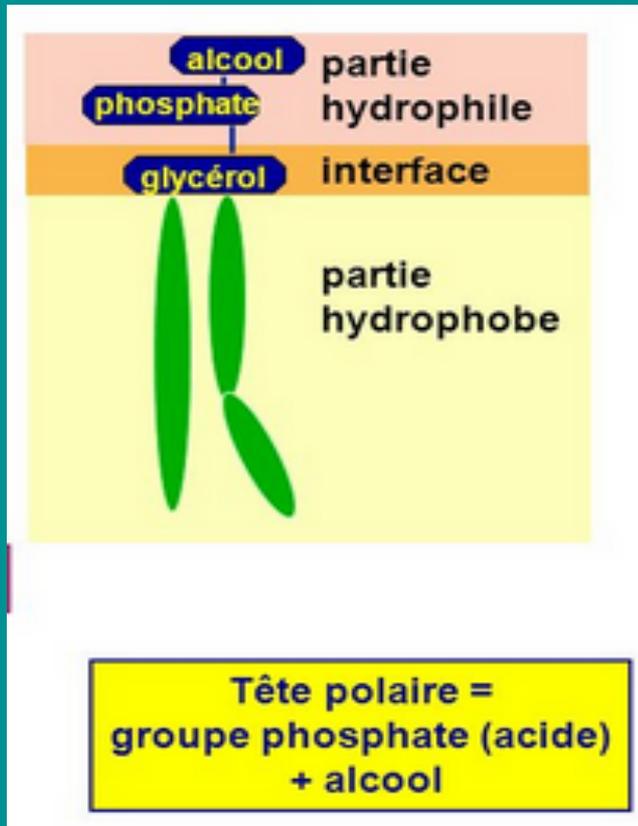
Les glycérophospholipides:

- La molécule de glycérophospholipides est dite amphiphile:
- Tête polaire hydrophile (phospho-alcool) + double queue non polaire hydrophobe (deux groupements acyles).



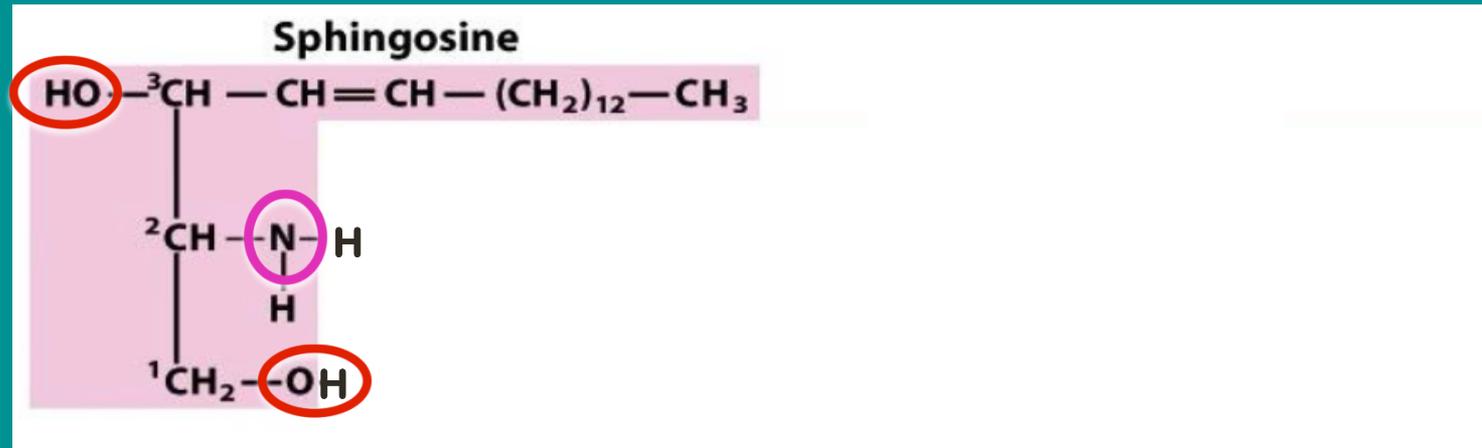
- En milieu aqueux, les molécules de phospholipides s'organisent en bicouche lipidique.





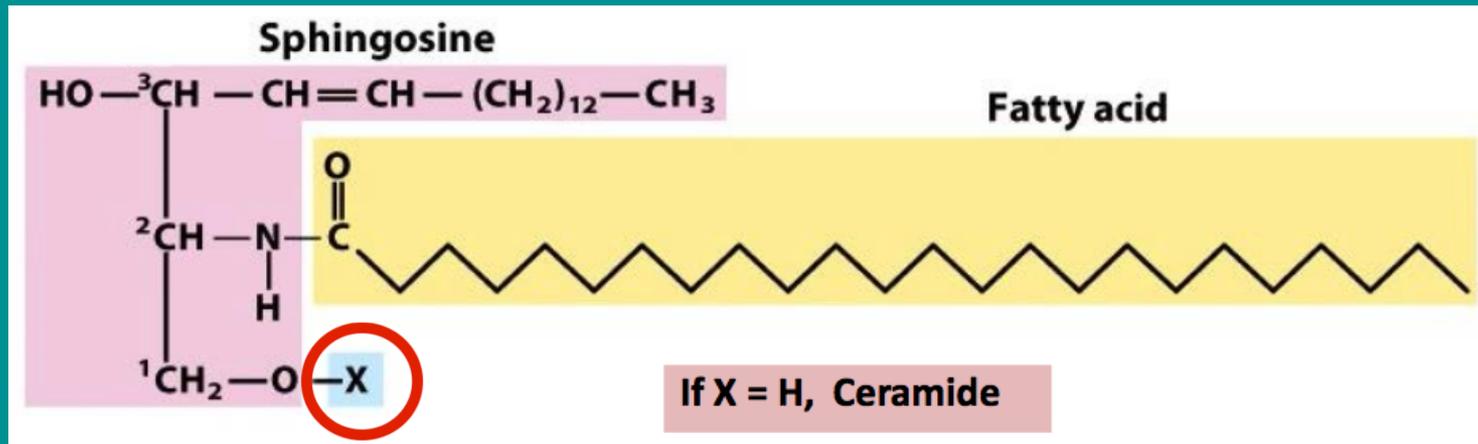
Les sphingolipides:

- Ils ne contiennent pas du glycérol.
- Les sphingolipides proviennent de la sphingosine qui est un complexe **amino-dialcool**



Les sphingolipides :

- La sphingosine peut être unie à un acide gras saturé à longue chaîne par une liaison amide pour former le céramide qui est le point de départ des différents sphingolipides.
- Le céramide est un sphingolipide avec un acide gras fixé sur la fonction amine.



- La composition des sphingolipides varie en fonction de la nature du substituant **X** qui va agir sur l'alcool primaire.

Les sphingolipides :

- Le céramide peut être uni par une liaison ester à la phosphorylcholine ou à la phosphoryléthanolamine pour former des **sphingomyélines**
- Le céramide peut aussi être uni par une liaison O-glycosidique entre la fonction OH primaire à un ou plusieurs sucres pour former des sphingoglycolipides

Sphingosine

$$\text{HO}-\overset{3}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$$

Fatty acid

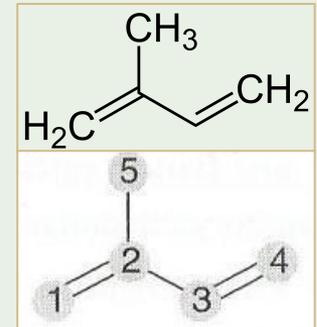
If X = H, Ceramide

Name of sphingolipid	Name of X	Formula of X
Ceramide	—	— H
Sphingomyelin	Phosphocholine	$-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Neutral glycolipids Glucosylcerebroside	Glucose	
Lactosylceramide (a globoside)	Di-, tri-, or tetrasaccharide	
Ganglioside GM2	Complex oligosaccharide	

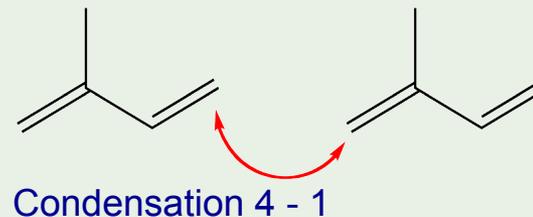
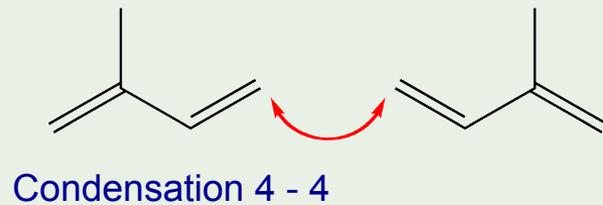
Les isoprénoides :

- Les isoprénoides ou dérivées isopréniques sont des lipides peu ou pas solubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques.

- La structure de leur unité de base est dérivée de **l'isoprène**:



- Condensation des molécules d'isoprène:



- Les isoprénoides sont subdivisés en deux catégories:

- ① les terpènes.
- ② les stéroïdes.

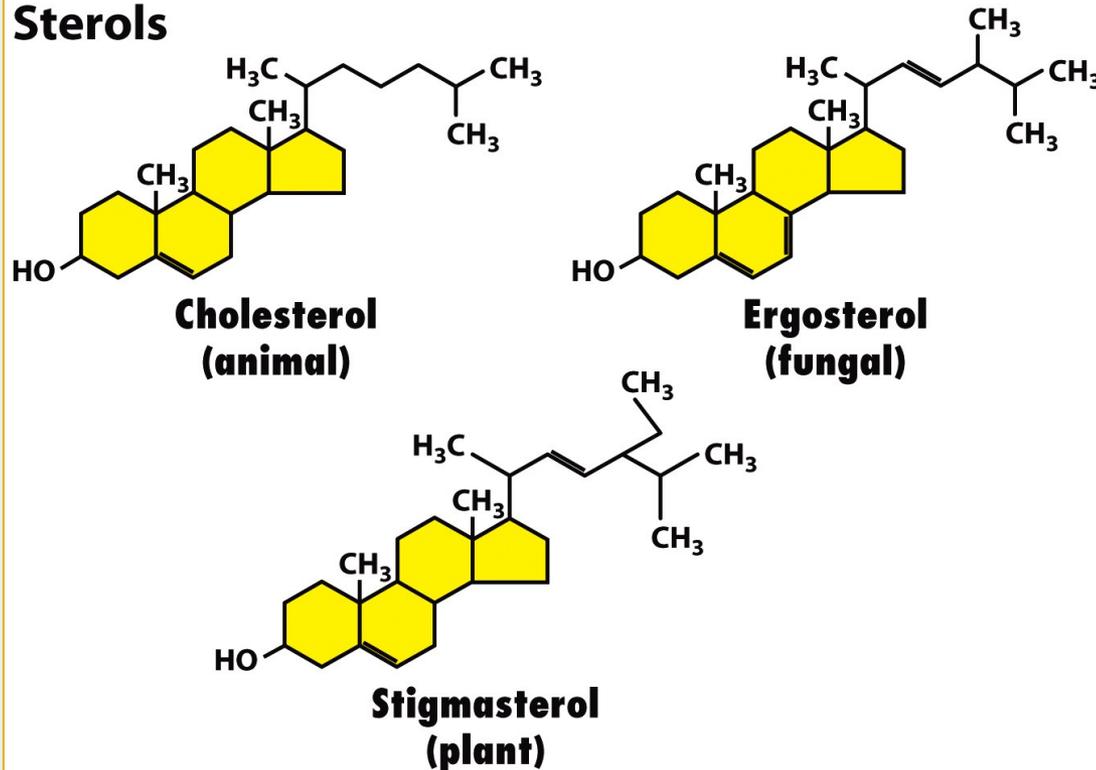
(1) Les terpènes :

- Les terpènes sont présents surtout dans le règne végétal mais aussi chez les animaux.
- **Monoterpènes:** Molécules à 10 carbones, sont volatiles et odorifères
 - Menthol
- **Sesquiterpènes:** Molécules à 15 carbones
 - Hormones juvéniles des insectes dont le rôle est de maintenir l'état larvaire en bloquant la métamorphose
- **Diterpènes:** Molécules à 20 carbones
 - Gibbérellines (hormones de croissance des plantes)
- **Polyterpènes supérieurs:** Carotènes, pigments accessoires de la photosynthèse et vitamine A, un pigment indispensable à la vision et à la croissance
- **et d'autres:** les quinones telles la vitamine K et la vitamine E

(2) Les stéroïdes:

- Ce sont les stérols et leurs dérivés qui ont en commun le squelette cyclopentanoperhydrophenantrène (ou stérane).
- Les stérols (ol car ils ont un groupement OH en C3).

Sterols



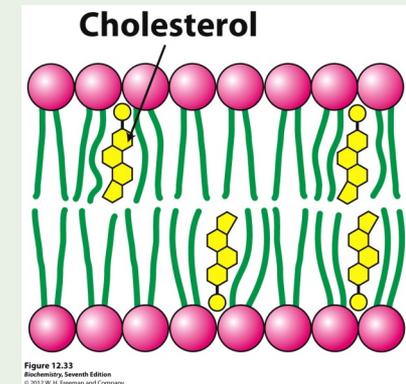
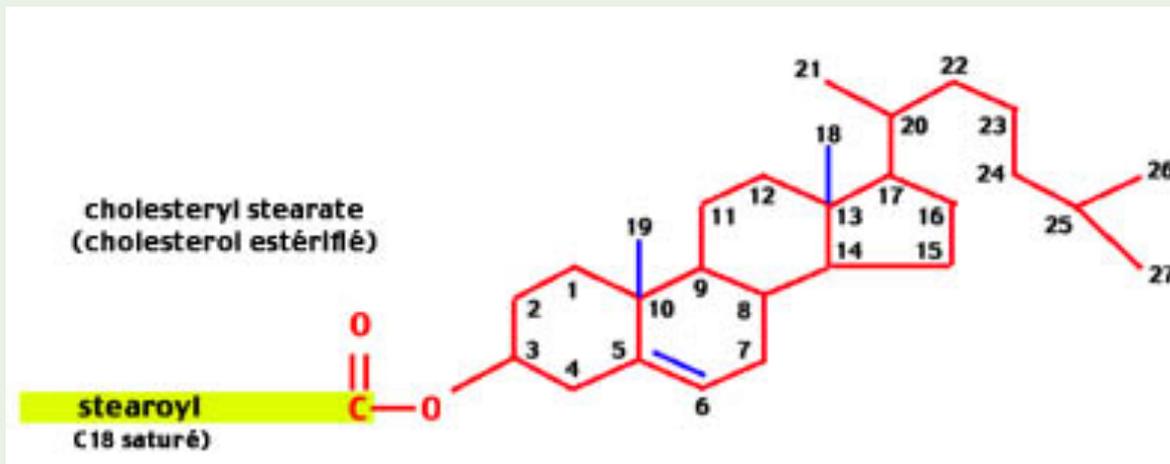
(2) Les stéroïdes:

- Le plus répandu chez les animaux est le **cholestérol**.
- **Les dérivés des stérols:**
 - Les acides biliaires, la vitamine D et les hormones stéroïdes (e.g. hormones testiculaires, ovariennes et placentaires).

Cholestérol: C'est le précurseur de tous les stéroïdes

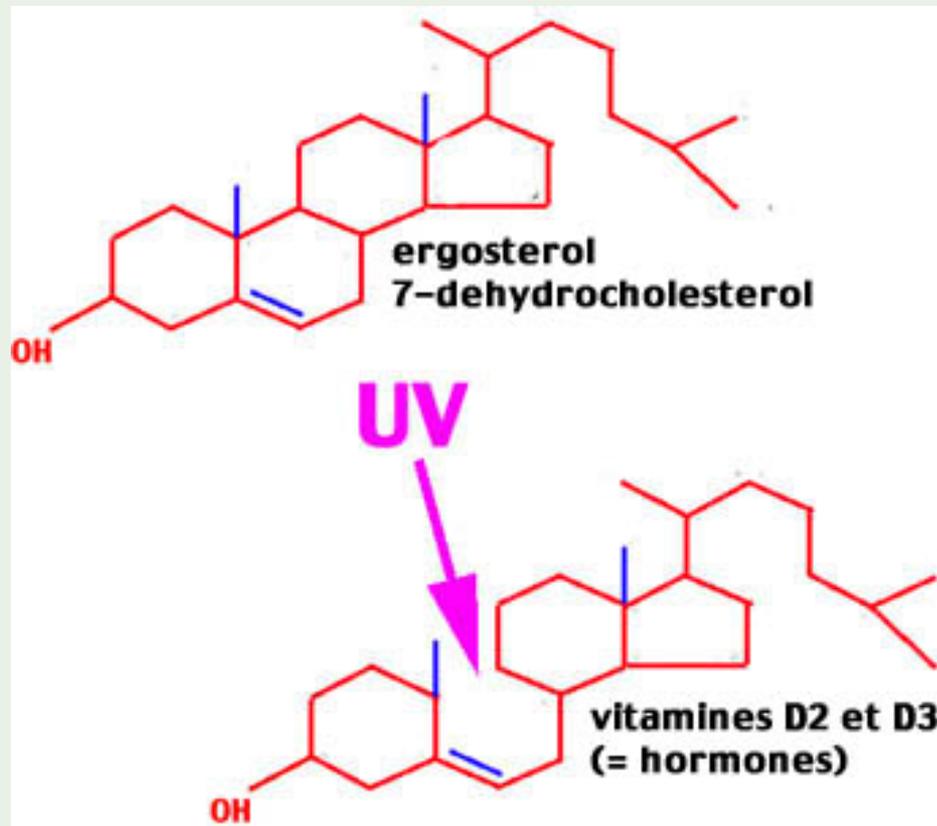
Fonctions:

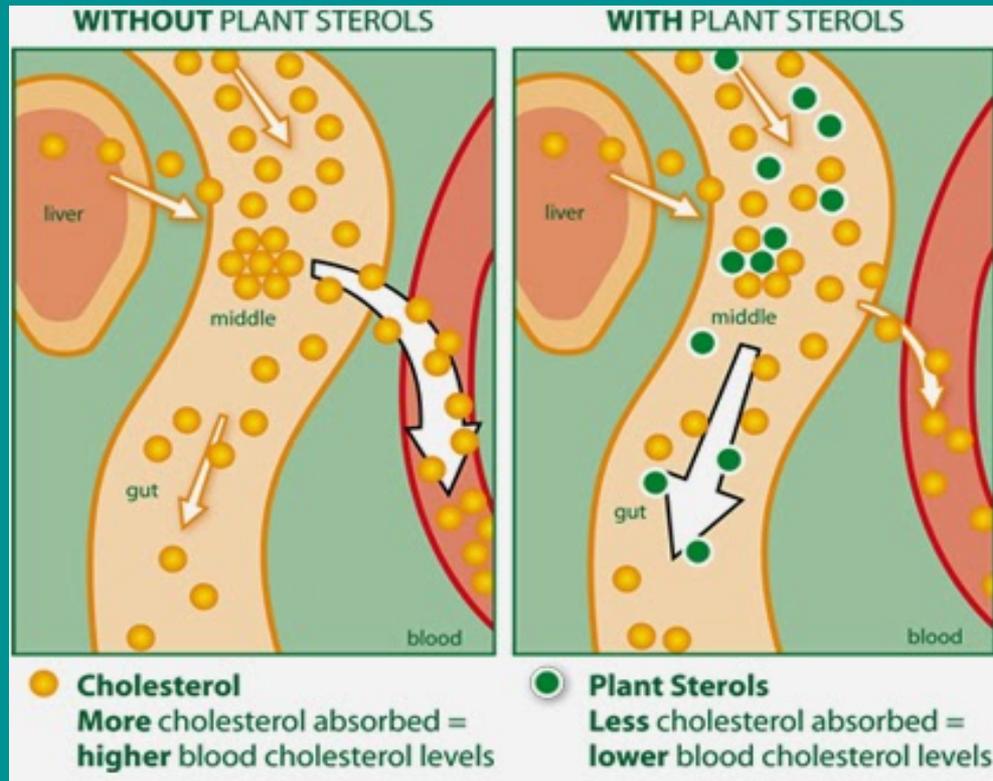
- Rôle primordial dans la structure des membranes des cellules de l'organisme
- Interaction avec les phosphatidylcholine et les sphingomyéline
- Régulation de l'activité des protéines membranaires
- Précurseur de nombreuses molécules (e.g. vitamine D) et des hormones stéroïdiennes et des sels biliaires
- Le cholestérol existe aussi sous forme estérifiée



Cholestérol: Vitamines D2 et D3

Les vitamines D2 et D3 proviennent de l'action des UVs sur des substances voisines du cholestérol d'origine alimentaire végétale (ergosterol et 7 dehydrocholesterol) sous l'action des UV au niveau de la peau.





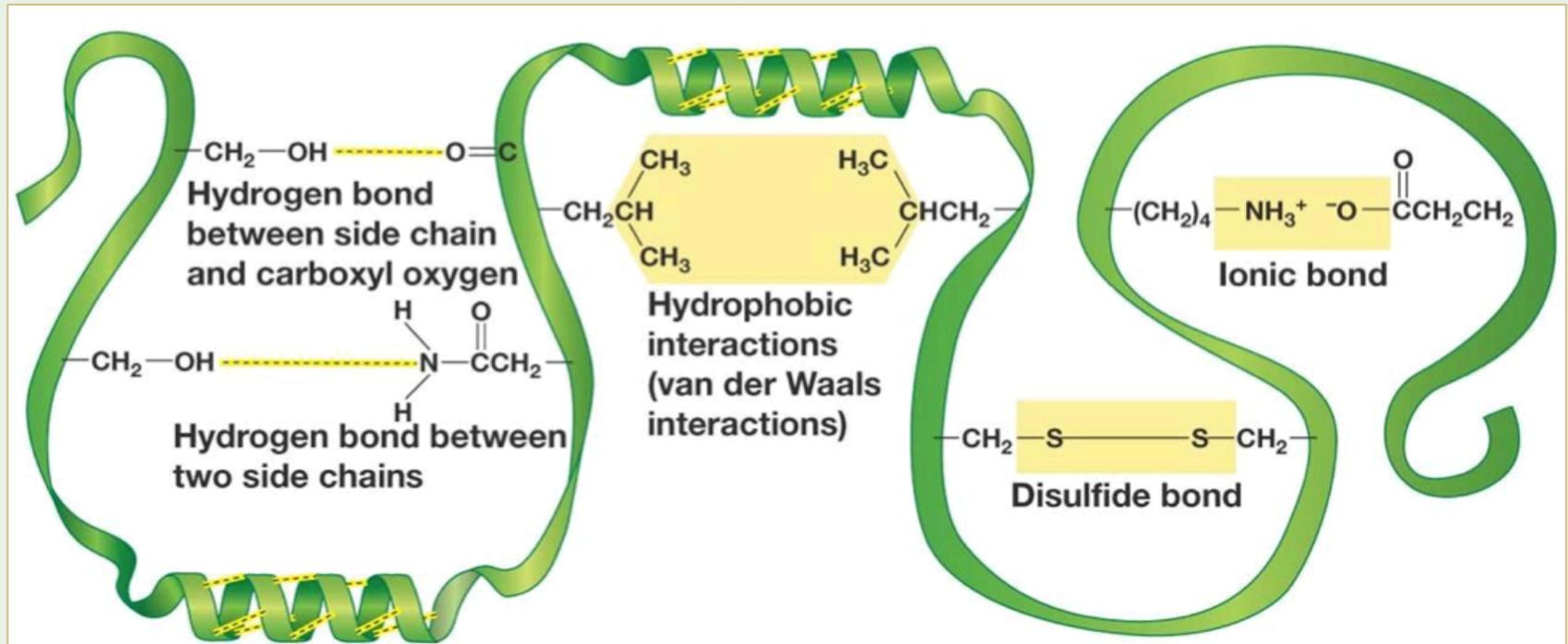
Plant sterols partially block the absorption of cholesterol from the gut, significantly lowering blood cholesterol levels

Structures supérieures :

La structure tertiaire:

On distingue:

- **Liaisons covalentes:** ponts disulfure entre résidus cystéine.
- **Liaisons non covalentes:** liaisons hydrogène, de Van der Waals, hydrophobes et ioniques.



Structure tertiaire:

Parmi ces interactions la première à prendre en compte est la polarité des acides aminés. Les chaînes latérales des acides aminés vont pouvoir établir entre elles différents types d'interactions en fonction de leur structure chimique (interactions électrostatiques, dipolaires, hydrophobes, liaisons hydrogènes...).

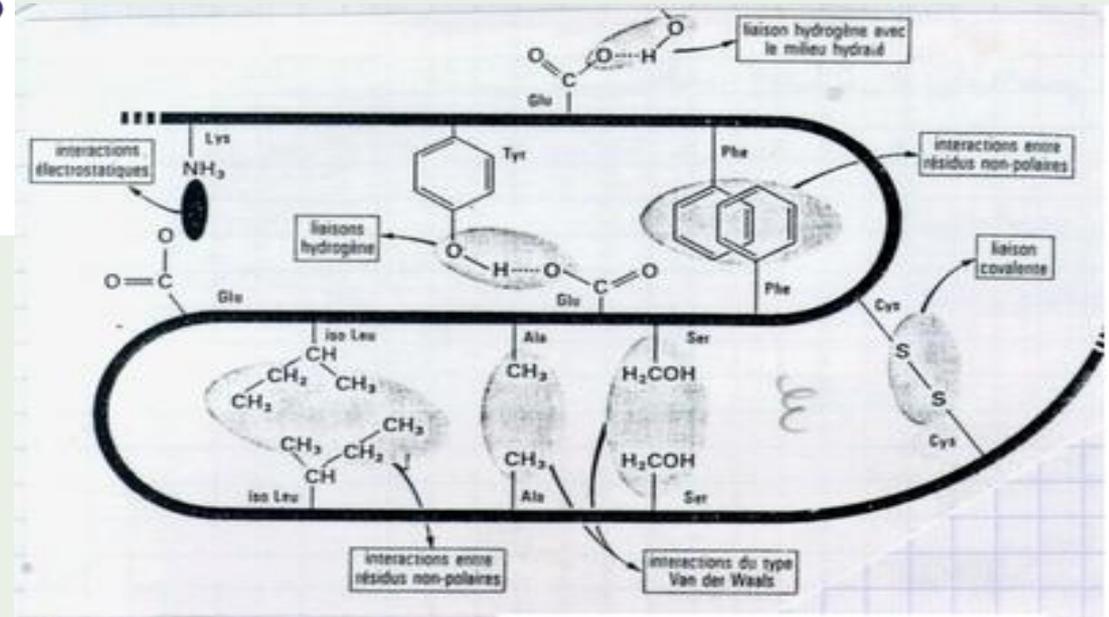
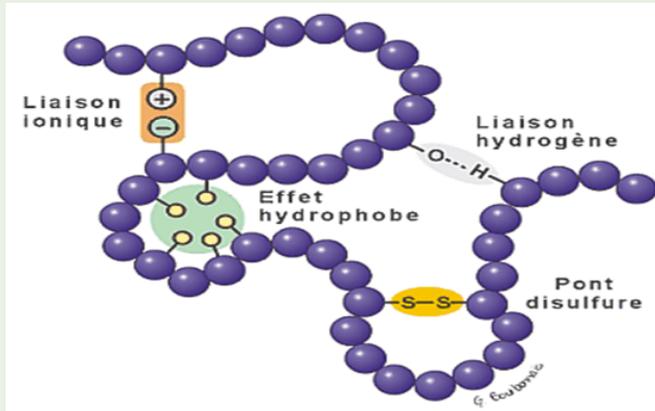


Schéma des principales liaisons non-covalentes qui participent à la stabilisation de la structure tertiaire des protéines (d'après Anfinsen, 1961).