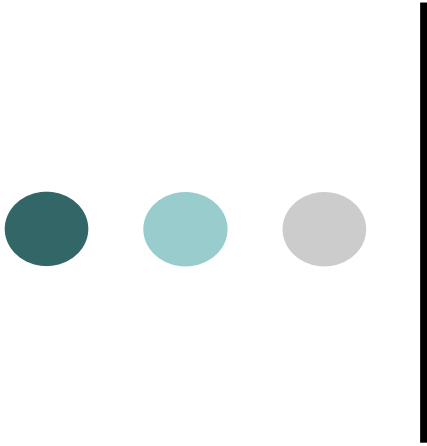




Chimie de la PPD et coloration d'oxydation...





La Pigmentation



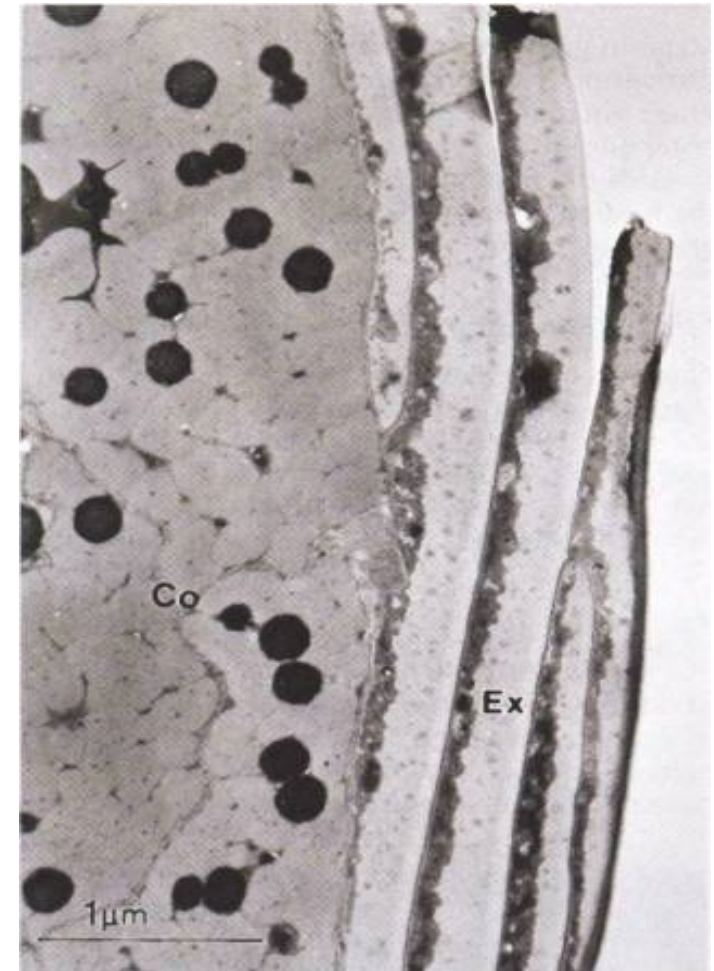


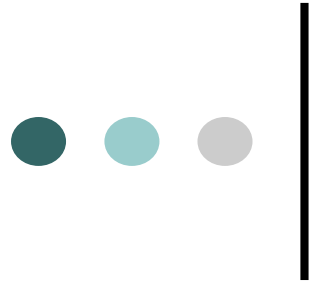
La pigmentation

Couleur



Grains de mélanine dans le cortex
(la cuticule est transparente)





La mélanine

- ❑ Produite par les mélanocytes et transmise aux kératinocytes pendant la pousse des cheveux

- ❑ 2 types principaux:

Eumélanine: la plus courante et généralement fixée sur des protéines...

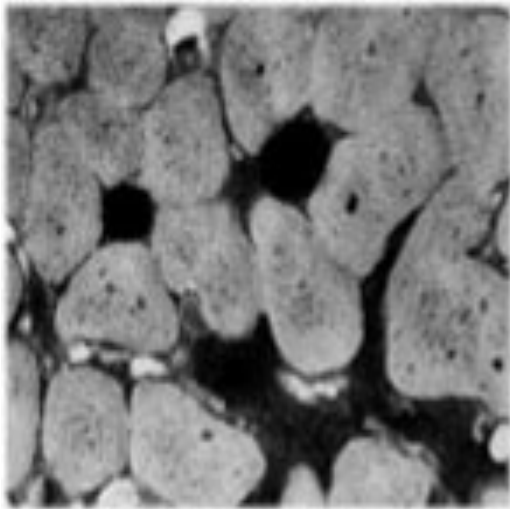
Phéomélanine: sa structure incorpore de la cystéine...





Eumélanine et Phéomélanine

Eumélanine: pigment noir, majoritaire dans les cheveux noirs et bruns (grains ovales et uniformes).

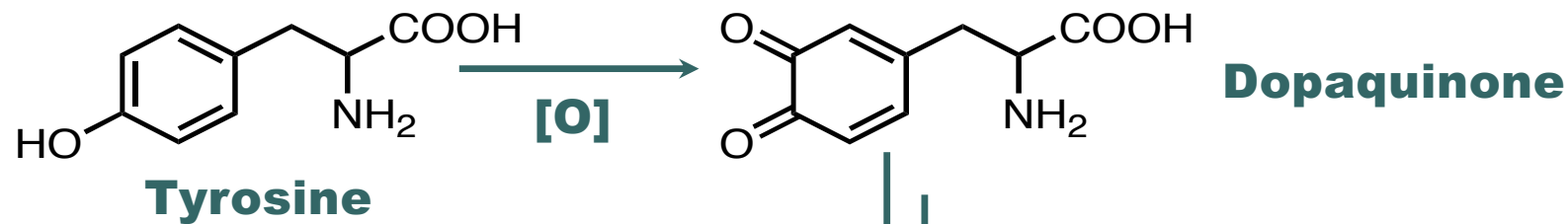


Phéomélanine: pigment clair, majoritaire dans les cheveux roux et blonds (petits grains, partiellement ovales et cylindriques).

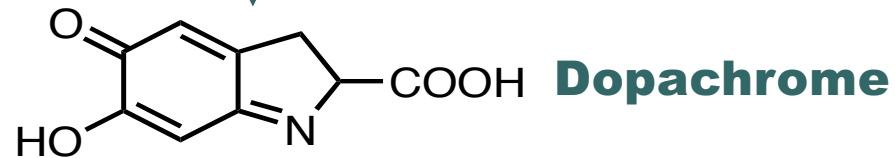


COULEUR = f[quantité de pigment, proportions, ...]

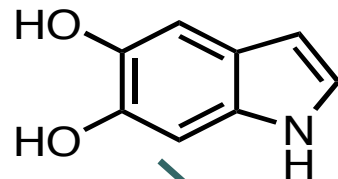
Biosynthèse de la mélanine



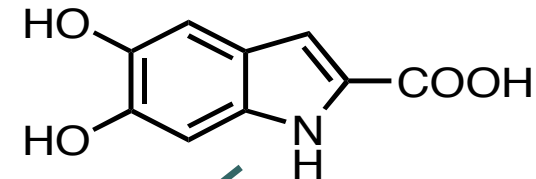
Polymère de haut poids moléculaire



$-\text{CO}_2$



5,6-dihydroxyindole



Acide 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylique

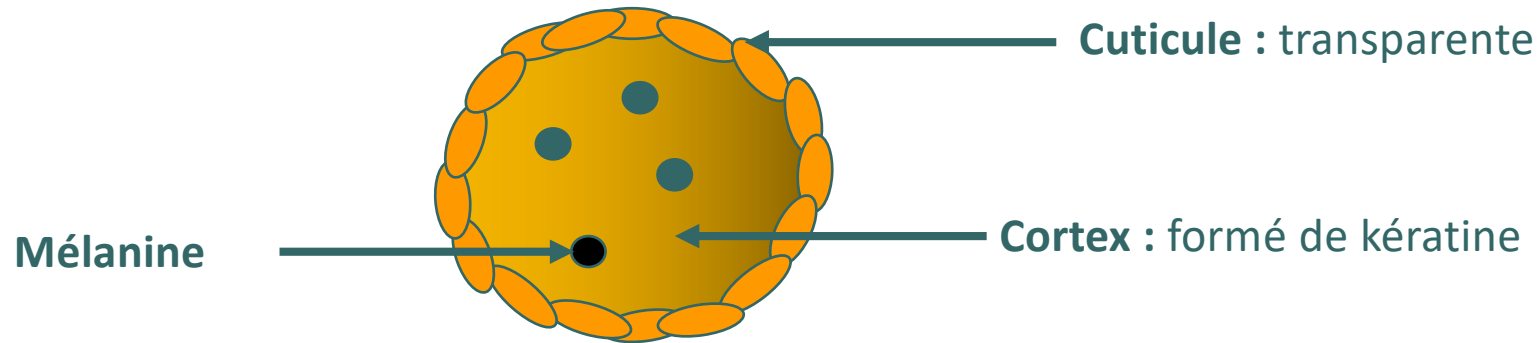
$[O]$

Eumélanine

$[O]$



Résumé



Kératine :

- Chargée négativement (acides aminés basiques)
- Structurée par ponts disulfures, ponts salins et liaisons hydrogènes

Mélanine :

- Polymère de haut poids moléculaire
- Bonne affinité pour la kératine



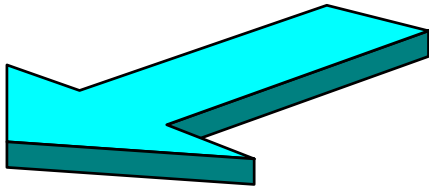


La Coloration

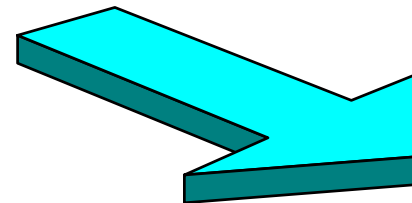




La Coloration



La coloration semi-permanente



La coloration permanente

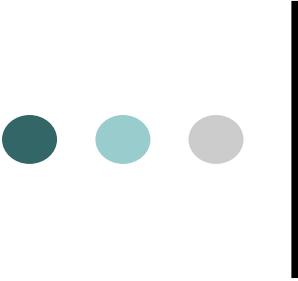




Coloration semi-permanente

- Nuances, reflet, tenue : 4-6 semaines
- Les colorants se déposent au niveau des écailles de la cuticule et s'installent à la périphérie du cortex...
 - Colorants nitrés : dérivés des amines aromatiques, des aminophénols, des phénols ou polyphénols...
 - Colorants dispersés (motif azoïque), colorants métallifères...





La coloration permanente: Coloration d'oxydation...

- ❑ Eugène Schueller (1881-1957) chimiste et fondateur du groupe L'Oréal...
- ❑ 1907 – mise au point dans sa salle de bain d'une teinture capillaire qu'il nomme "l'Auréal"...
- ❑ 1909 – fondation de la « Société française de teinture inoffensive pour cheveux » qui exploite le principe de la coloration d'oxydation...

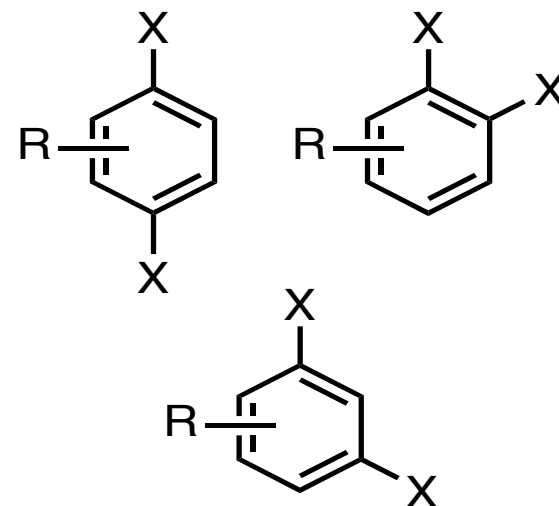
La coloration permanente: Coloration d'oxydation...

Formation de polymères colorés par réaction entre:

Une base: Composé aromatique facile à oxyder avec des fonctions hydroxy et/ou amine en positions *para* ou *ortho*

Un coupleur: Composé aromatique plus difficile à oxyder avec des fonctions hydroxy et/ou amine en positions *meta*

Un oxydant: Peroxyde d'hydrogène

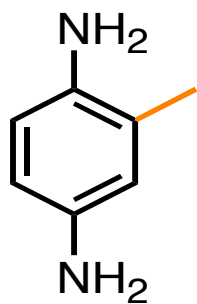


X : NH₂ ou OH

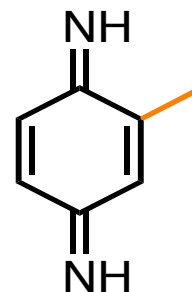


Mécanisme à un composant...

Etape 1



2-méthyl-*p*-phénylènediamine



2-méthyl-*p*-benzoquinonediimine

Base non oxydée
Nucléophile



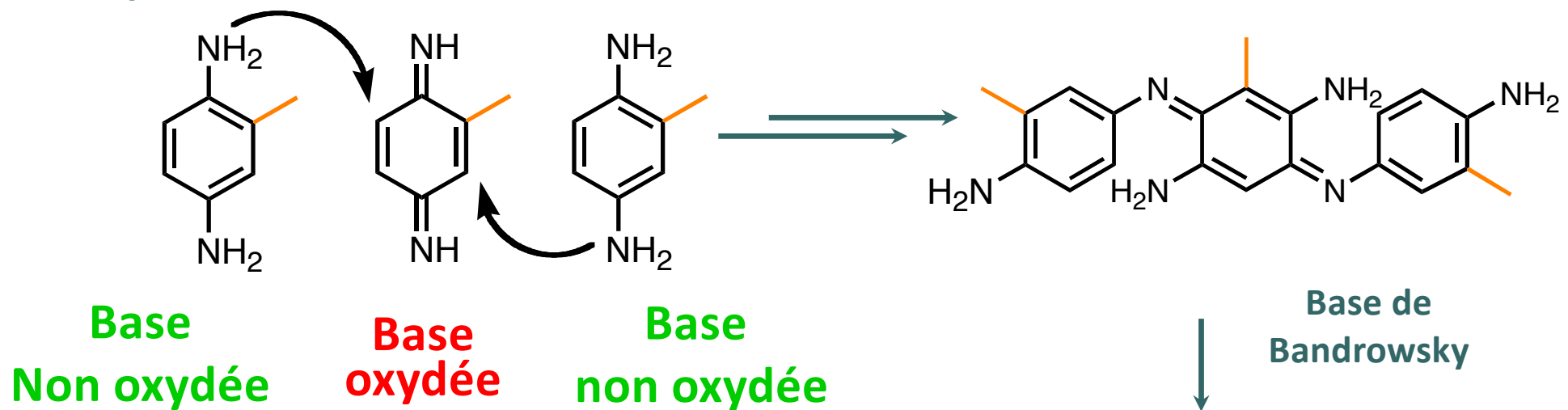
Base oxydée
électrophile



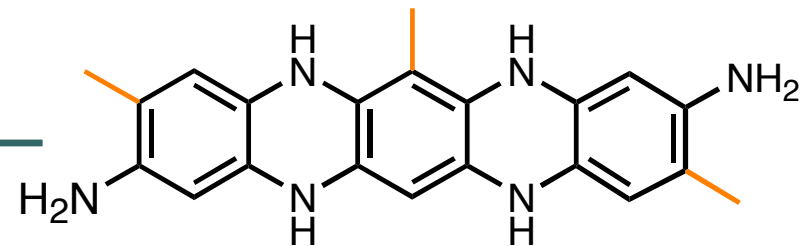


Mécanisme à un composant...

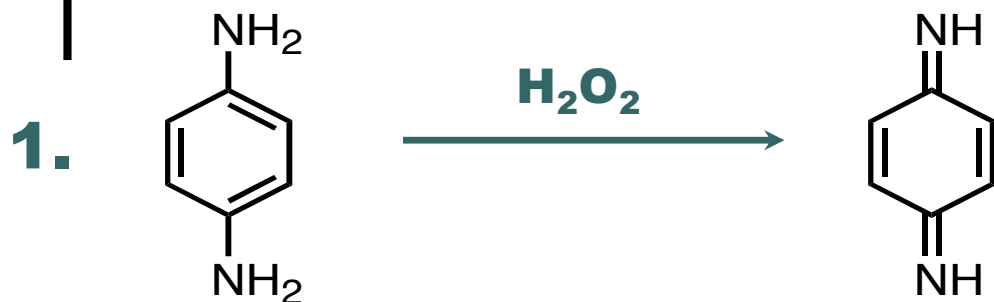
Etape 2



Polymère coloré

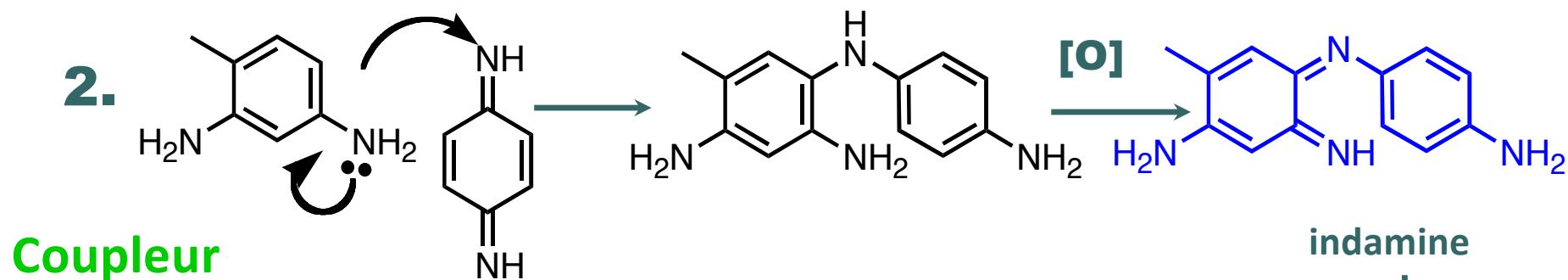


Mécanisme à deux composants...



p-phénylènediamine

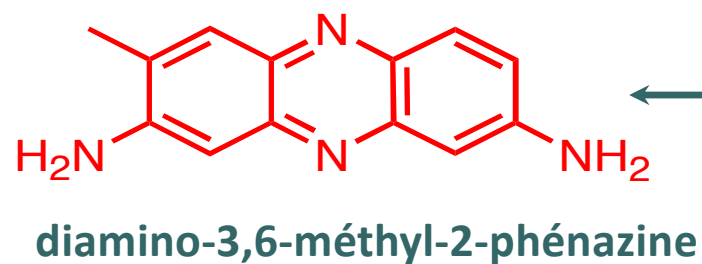
p-benzoquinonediimine



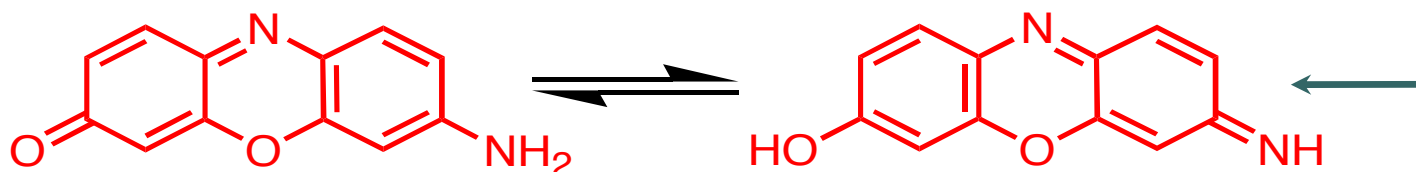
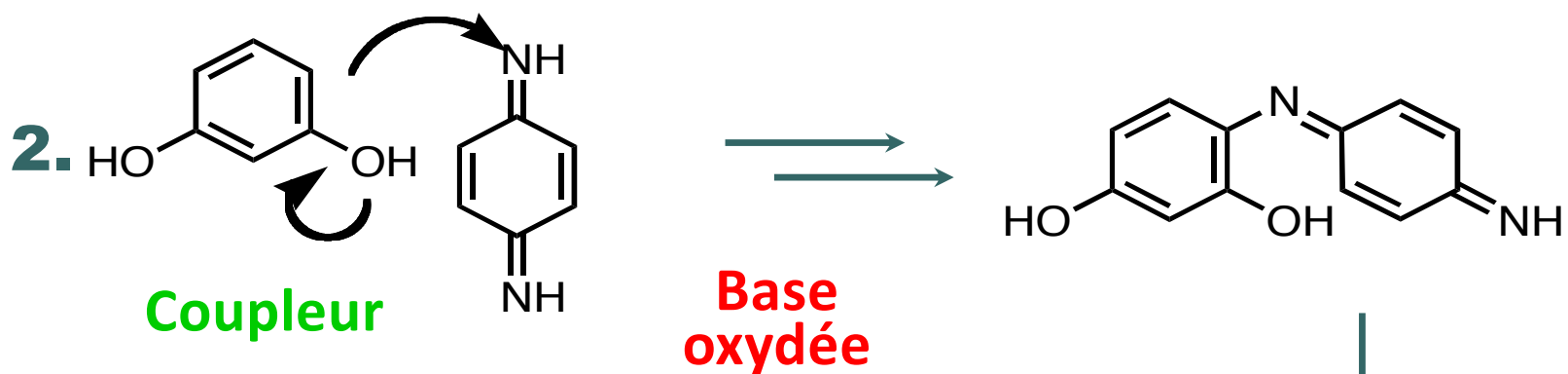
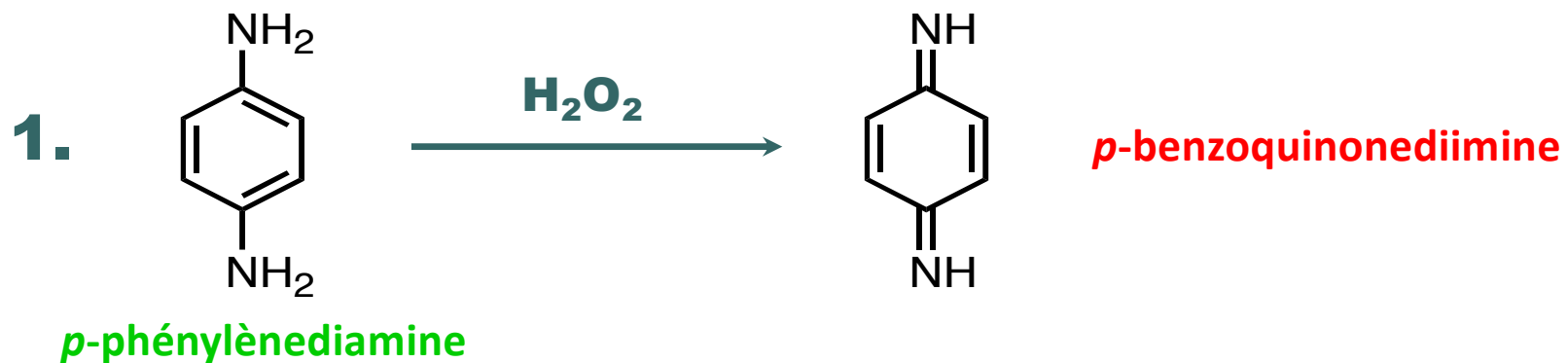
Coupleur

Base
oxydée

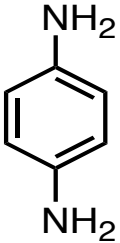
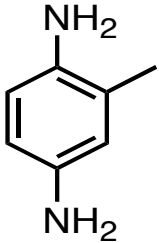
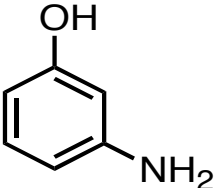
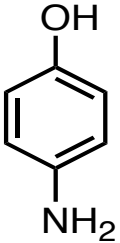
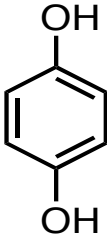
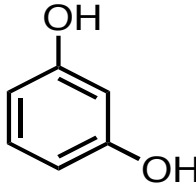
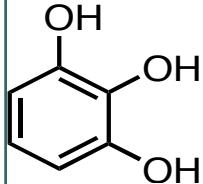
indamine



Mécanisme à deux composants



Exemples de combinaisons

	 pPD	 pTD	 mAP	 pAP	 pHQ	 Résorcinol	 Pyrogallol
pPD	Brun	Châtain	Châtain	Châtain clair/doré	Châtain clair	Châtain clair	Châtain
pTD	Châtain	Châtain clair	Châtain (violacé)	Châtain clair/doré	Châtain clair/doré	Châtain clair	Châtain clair/doré
mAP	Châtain	Châtain (violacé)		Blond foncé/rosé	Blond doré	Blond doré	Blond
pAP	Châtain clair/doré	Châtain doré	Blond profond/rose	Blond doré/jaune	Blond doré	Blond foncé	Blond doré/cendré
pHQ	Châtain clair	Blond foncé	Blond doré/jaune	Blond doré	Blond profond	Blond profond	Blond doré
Résorcinol	Châtain clair/vert	Châtain clair	Blond doré	Blond doré	Blond profond		Blond
Pyrogallol	Châtain	Blond foncé	Blond	Blond doré/cendré	Blond doré	Blond	Blond



Particularités...

- ❑ La présence d'amines (ammoniaque, éthanolamine) permet l'ouverture de la cuticule par rupture des ponts salins et la pénétration des composants dans le cortex...
- ❑ La présence d'oxydant (peroxyde d'hydrogène) permet à la fois la décoloration de la mélanine et l'oxydation de la base...





Coloration et allergie de contact...

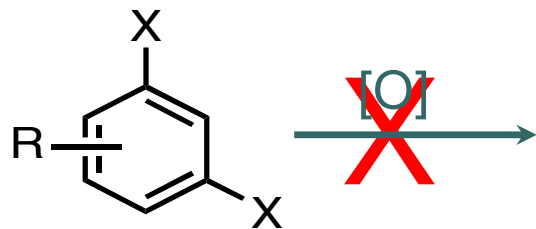
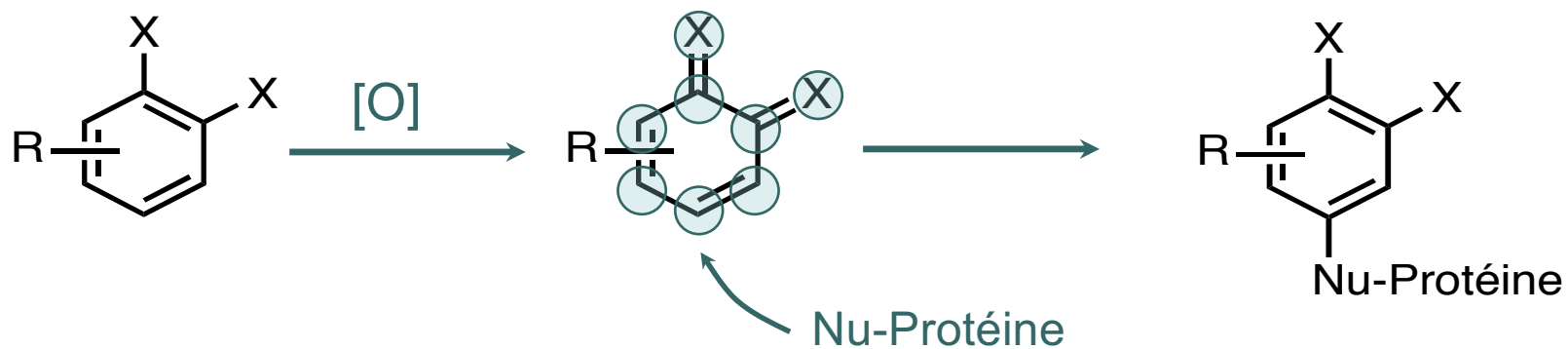
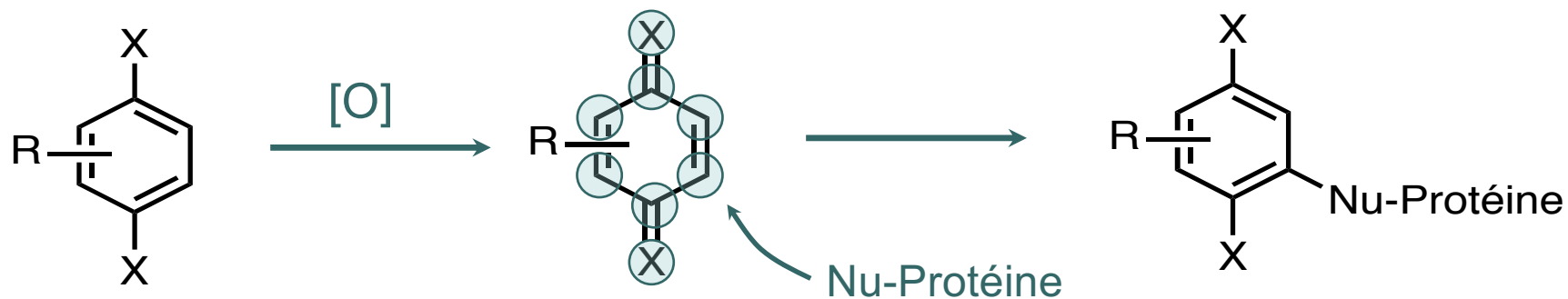
**Nu-Protéine
+
E-Haptène**



**Complexe
antigénique**



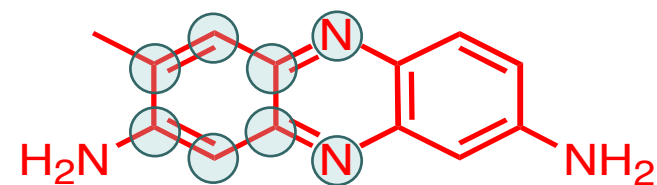
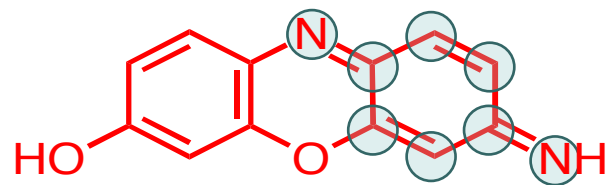
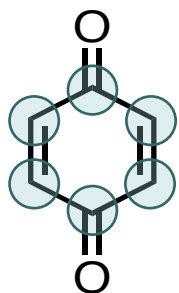
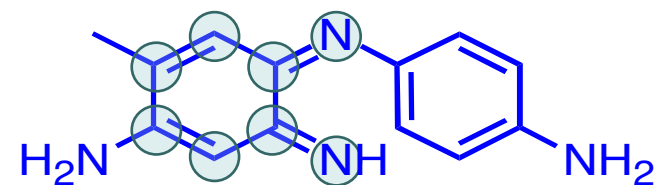
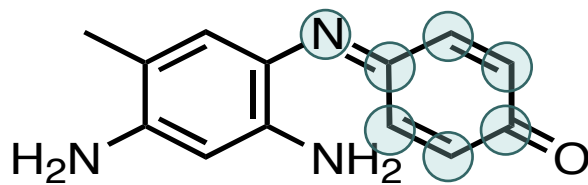
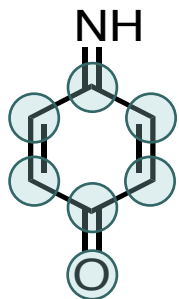
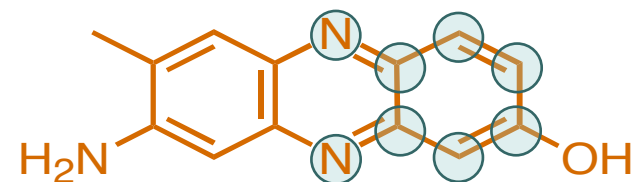
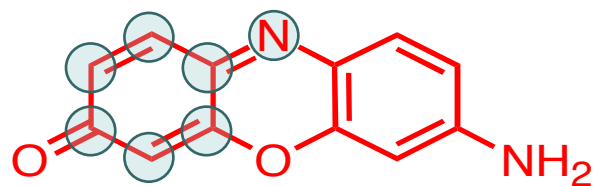
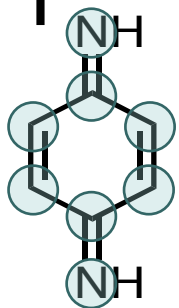
Sites électrophiles...



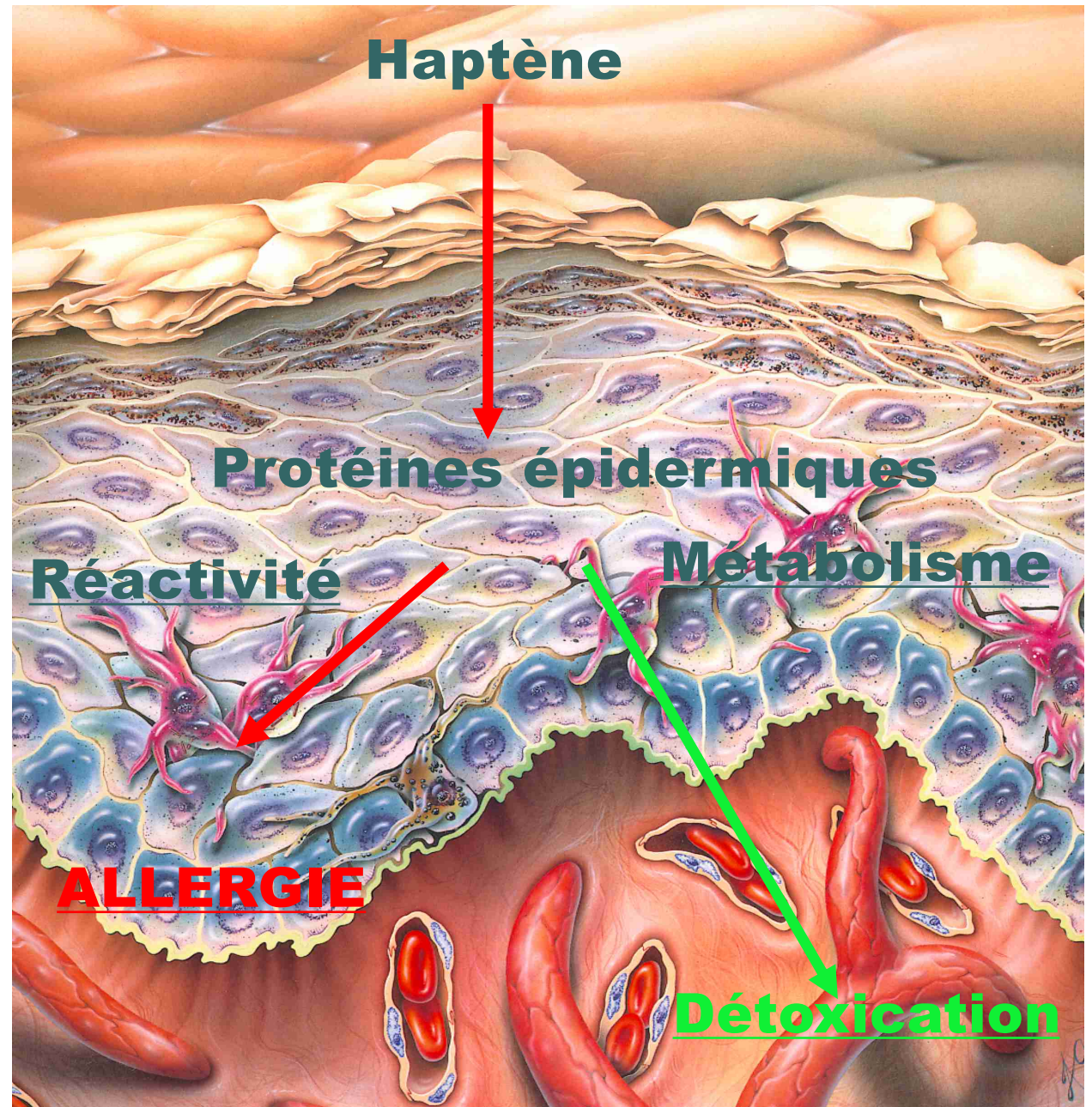
X : NH₂ ou OH



Sites électrophiles ...



Sensibilisation vs détoxification





Métabolisme des xénobiotiques

Principaux systèmes enzymatiques identifiés dans l'épiderme humain...

EC 1	Oxydo-réductases	Cytochromes P450 (CYPs)	1A1/1B1, 2B6/2E1, 3A5/3A7...
		Alcool / Aldéhyde deshydrogénases (ADH / ALDH)	EC 1.1.1.1 / EC 1.2.1.3
		Peroxydases	EC 1.11.x
EC 2	Transférases	Catéchol- <i>O</i> -méthyl transférases (COMT)	EC 2.1.1.6
		<i>N</i> -acétyltransférases (NAT)	EC 2.3.1
		Glucuronosyltransférases (UGT)	EC 2.4.1.17
		Glutathion S-transférases (GST)	EC 2.5.1.18
		Sulfotransférases (SULT)	EC 2.8.2.x
EC 3	Hydrolases	Estérases (ES)	EC 3.1.x





Métabolisme des xénobiotiques

Principaux systèmes enzymatiques identifiés dans l'épiderme humain...

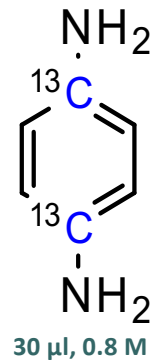
EC 1	Oxydo-réductases	Cytochromes P450 (CYPs)	1A1/1B1, 2B6/2E1, 3A5/3A7...
		Alcool / Aldéhyde deshydrogénases (ADH / ALDH)	EC 1.1.1.1 / EC 1.2.1.3
		Peroxydases	EC 1.11.x
EC 2	Transférases	Catéchol- <i>O</i> -méthyl transférases (COMT)	EC 2.1.1.6
		<i>N</i>-acétyltransférases (NAT)	EC 2.3.1
		Glucuronosyltransférases (UGT)	EC 2.4.1.17
		Glutathion S-transférases (GST)	EC 2.5.1.18
		Sulfotransférases (SULT)	EC 2.8.2.x
EC 3	Hydrolases	Estérases (ES)	EC 3.1.x



Comportement de la PPD dans des épidermes humains reconstruits



RHE



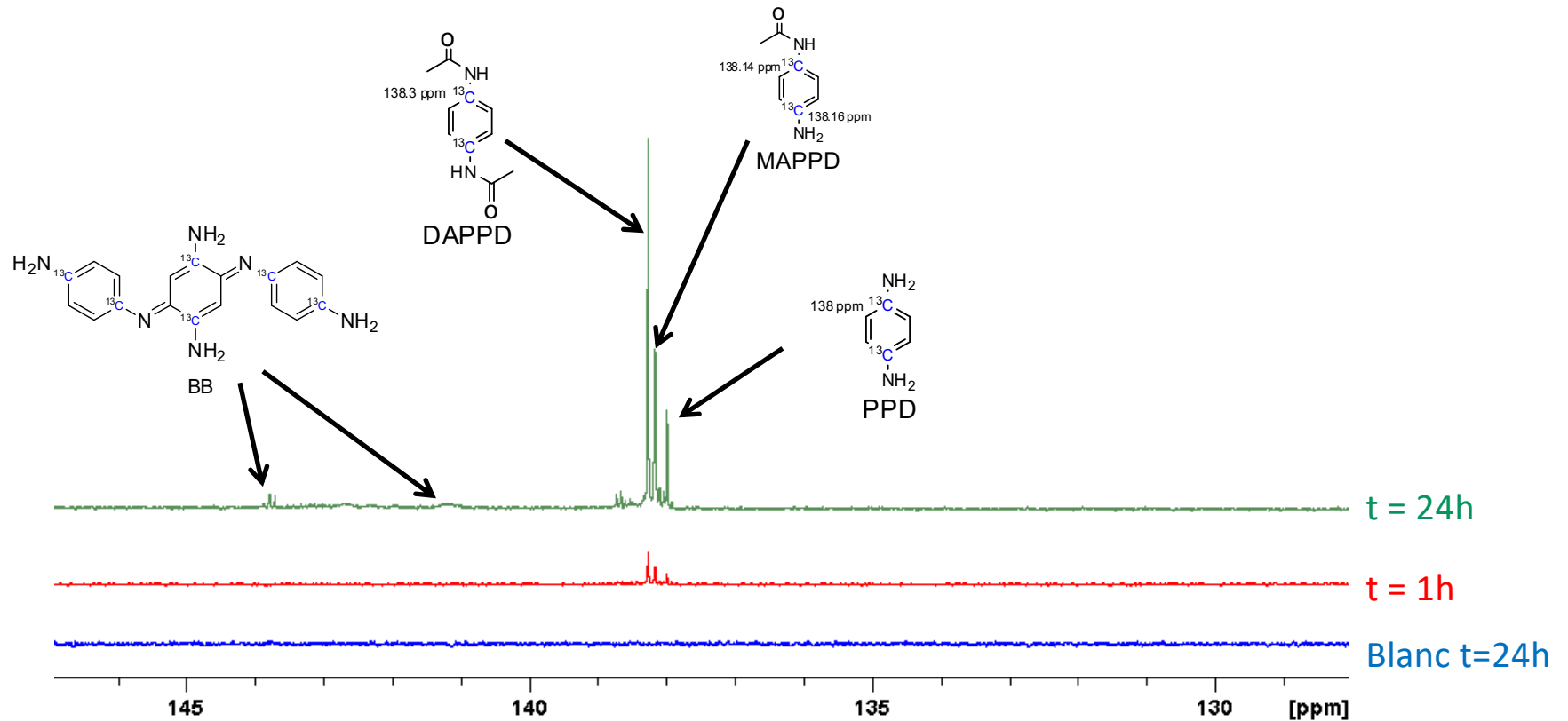
Incubation (37 ° C, 5%CO₂)
≠ times



Modified RHE



Comportement de la PPD dans des épidermes humains reconstruits



^{13}C RMN du milieu de culture de
RHE traités par de la PPD pendant 1 et 24h





Conclusions...

- ❑ La PPD nucléophile n'est pas sensibilisante mais le devient par oxydation (H_2O_2 ou O_2). Il ne s'agit donc pas d'un haptène mais d'un préhaptène...
- ❑ De très nombreux intermédiaires électrophiles peuvent se former et modifier les protéines épidermiques...
- ❑ Dans l'épiderme la PPD est prise en charge par les NAT pour former des *N*-acétyl- et *N,N*-diacétyl-PPD qui ne s'oxydent plus...

