

Les êtres vivants sont constitués de deux types de molécules de :

Polymères (3 types différents)	Lipides
--------------------------------	---------

Les polymères sont des séquences d'unités, de molécules appelées monomères, répétés plusieurs fois.

### Les polymères

Les polymères organiques sont composés de :

Monomère	Acide aminé	Acide nucléique	Glucide
Nbre de mono	20	5	Infini
Polymère	Chaîne peptidique Protéines	ADN ARN	Amidon Glycogènes...

Rmq : Les polymères de saccharoses sont appelés plus couramment les sucres lents car l'organisme met plus de temps à pouvoir les assimiler car il doit d'abord les réduire en monomère.

NB : L'ADN et l'ARN sont traités dans le ECUE biologie moléculaire.

Les interactions entre les molécules sont conditionnées par :

La température	Le pH
----------------	-------

### Les liaisons du vivant

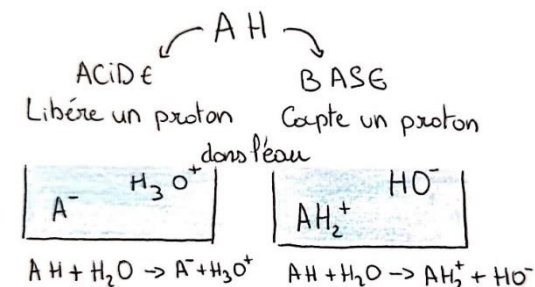
Le vivant utilise principalement des réactions de ces molécules du vivant utilisent comme réaction pour :

Déshydratation pour créer des liaisons (élimination d'une molécule d' $H_2O$ )	D'hydrolyse pour briser une liaison (ajout d'une molécule d'eau)
--	--

**Déshydratation** perte d'une molécule d'eau pour créer une liaison covalente.

## Ph Potentiel Hydrogène

### Notion acide/base



NB La notion d'acide/base n'a rien à voir avec une solution acide/basique qui quantifie le nombre de protons présent dans une solution.

Un acide est une molécule capable de gagner un proton ( $H^+$ ). Il est dit dissocié (par opposition à une base qui est dite associée).

NB : Un acide ou une base sont dits forts s'ils réagissent totalement avec l'eau.

**Autoprotolyse** capacité entre deux mêmes molécules d'échanger un proton (ex :  $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^-$ ).

L'autoprotolyse de l'eau à 25 degrés est de  $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

### Potentiel hydrogène d'une solution

L'équilibre de dissociation :

$pH = -\log[H^+] = -\log[OH_3^+]$ Ou $[A]$ est la concentration en mol/L	$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ Ou $pK_a$ est une constante de $pK_0 < pK_1 \Leftrightarrow pH_0 < pH_1$
---	--

**Attention** AH est l'acide au sens de Bronsted c'est-à-dire que la molécule capable de relâcher un proton.

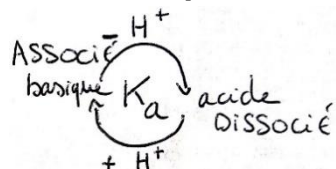
**Isoélectrique** c'est le pH où la forme neutre est la plus abondante. Pour cela on calcule la moyenne  $pK_a$  entre lesquelles l'espèce est neutre.

Autoprotolyse de l'eau	Constante d'équilibre	
$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$	$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [AH]}{[A^-]}$	$K_b = \frac{[HO^-] \cdot [AH_2^+]}{[AH]}$
$K_e = K_a \times K_b = [H_3O^+] \times [HO^-]$		

On obtient

	Acide	Base
Fort	$pH = -\log C_0$	$pH = 14 + \log C_0$
Faible	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$

## L'effet tampons



Le système oscille vers un état d'équilibre

## Molécule tampons du corps

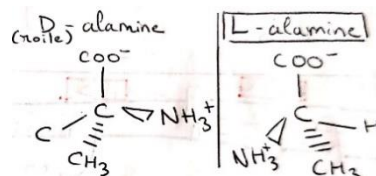
	Molécules	Stocké	Présent	Évacué
Phosphate inorganique	$HO-P(=O)(OH)_2 \rightleftharpoons HO-P(=O)(OH)_2^-$ $pK_a = 6,8$	P stocké	cytoplasme	
Bicarbonate	$O=C=O + H_2O \rightleftharpoons HO-C(=O)OH \rightleftharpoons HO-C(=O)O^- + H^+$			$CO_2 + H_2O$

Dans le cas où les systèmes tampons précédents ne sont pas suffisant, l'organisme utilise les groupements ionisables des protéines avec un pKa entre 4-5 et 9-10.

## Les protéines

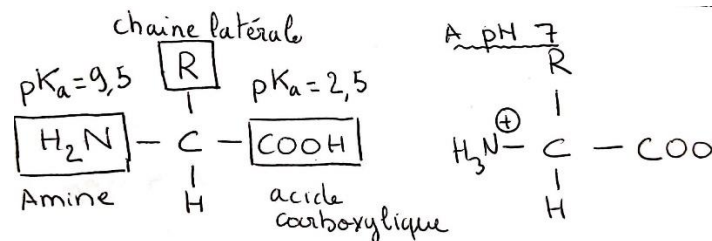
Une protéine est une chaîne composée en moyenne de 50 acides aminés appelée chaîne peptidique.

## Séréochimie



Tous les êtres vivants utilisent pour former les protéines car elle est plus présente que D dans l'Univers.

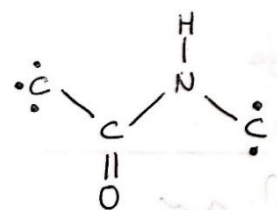
## Acide aminé



Les propriétés physico-chimiques des protéines dépendent de :

- La structure chimique (20 acides aminés différents).
- La séquence d'acides aminés (ordre des acides aminés).

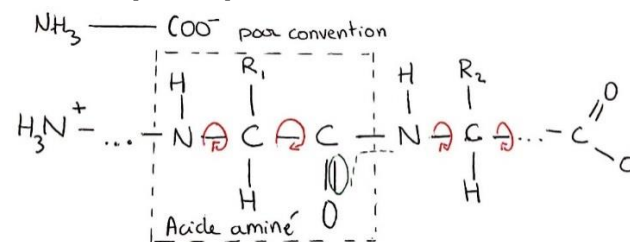
## Liaison entre les acides aminés : liaison peptidique



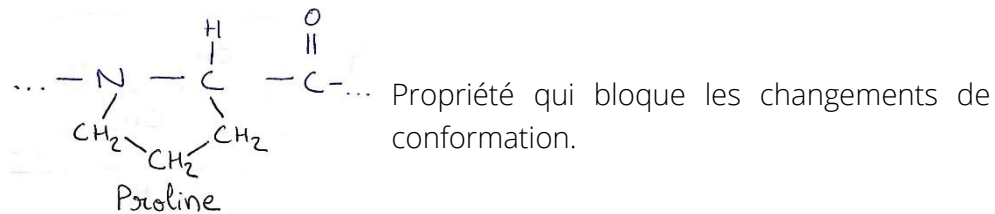
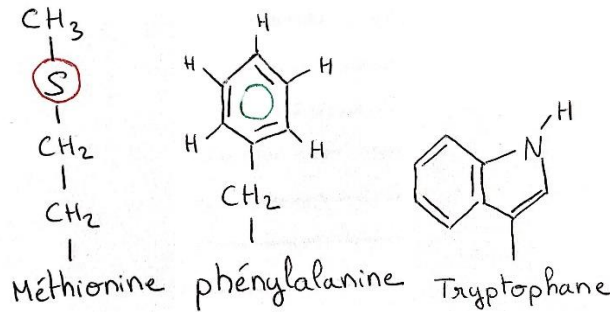
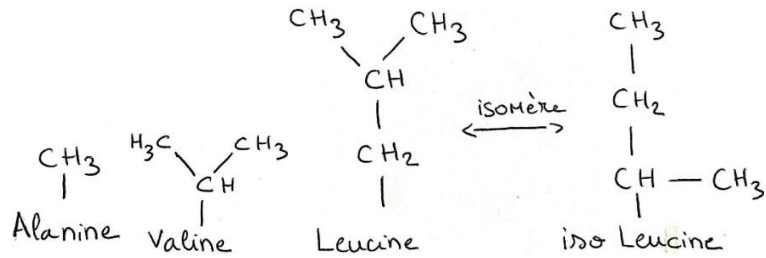
La création de la liaison demande de l'énergie produite par hydrolyse du GDT :  $GDT \rightarrow GDP + Pi$

Elle forme une partie de molécule plane.

## Chaîne principale

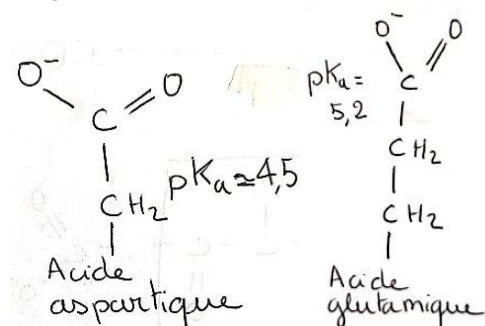


## Acides aminés hydrophobes (8)

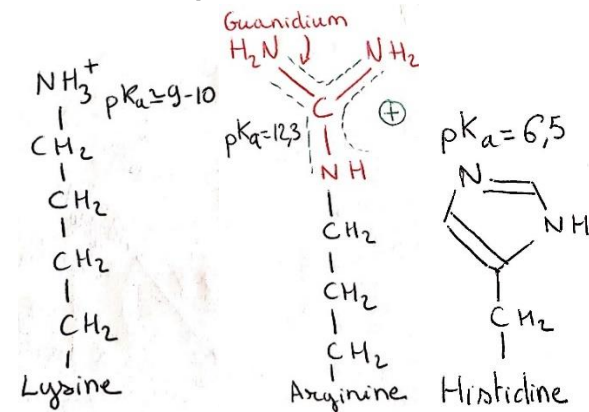


## Acides aminés chargés à pH physiologique (5)

### Négatif = acide (2)



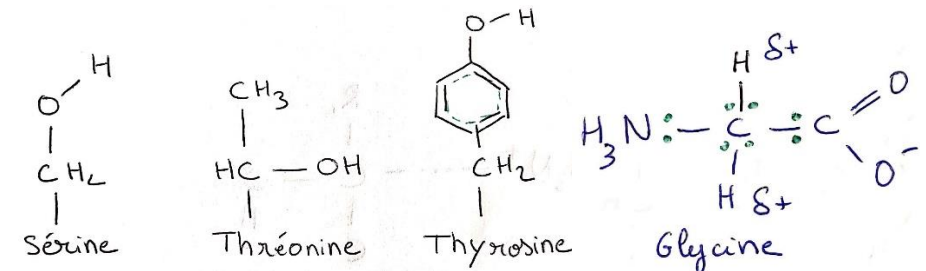
## Positif = basique (3)



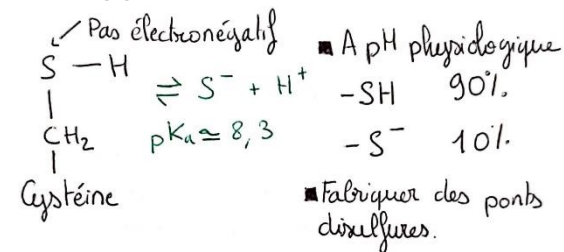
L'arginine : un des azotes en bout de chaîne est en double liaison avec le carbone

## Acides aminés polaire non chargé à pH physiologique (7)

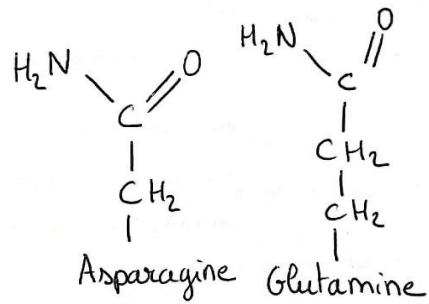
### Alcool



### Autre (3)



Important notamment dans l'association de deux protéines.



## Structure 3D et fonction des protéines

C'est la structure 3D qui confère la fonction de la protéine.

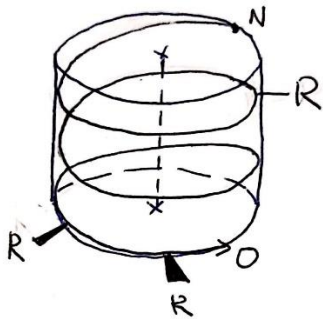
**Polypeptide** nom donné à chaîne d'acide aminé.

La séquence d'AA est nécessaire et suffisante pour donner la forme de la protéine.

Le repliement des protéines se fait en plusieurs étapes.

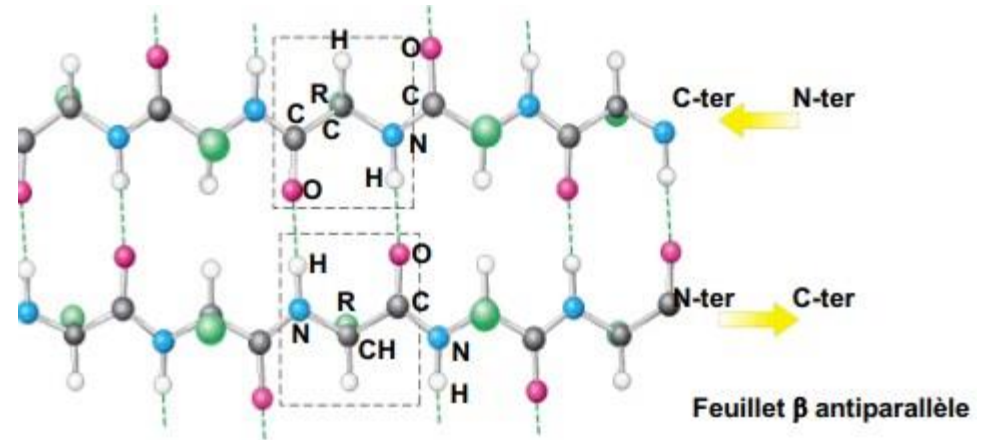
### Structure secondaire

Hélice alpha

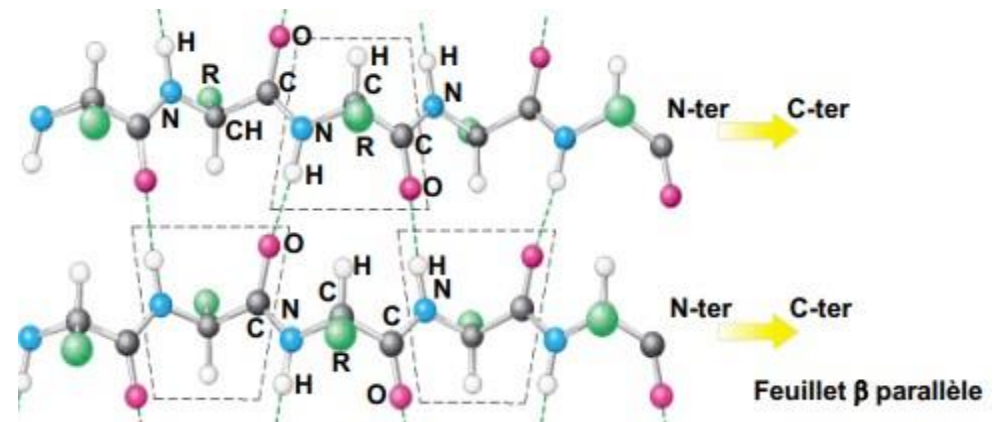


Feuillet Beta

La structure antiparallèle est stabilisée par des liaisons H.



L'agencement parallèle génère des torsions au niveau des liaisons d'hydrogènes ce qui la rend moins stable que l'organisation antiparallèle.



### Structures tertiaires et quaternaires

Comme la protéine est une succession de chaîne AA apolaires et polaires, le milieu modifie la conformation de la protéine. Les régions apolaires qui sont hydrophobes vont se regrouper et se concentrer à l'intérieur de la protéine tandis que les acides aminés polaires qui ont une affinité avec l'eau seront exposés vers l'extérieur.

La protéine aura un cœur hydrophobe et des boucles polaires ou chargées

## L'études des protéines

Trois grandes catégories de méthodes pour sélectionner les protéines à étudier :

Chromatographie	Gel-filtration	Électrophorèse
-----------------	----------------	----------------

### Dénaturation des protéines

**Dénaturation** c'est lorsqu'une molécule biologique perd sa conformation initiale. Les protéines dénaturées perdent souvent leur fonction.

**Dialyse** processus de renaturation d'une protéine.

La dénaturation pour les protéines consiste notamment à briser les liaisons disulfures (cystéine).

La dénaturation peut être effectuée en :

Modifiant le pH	Augmentant la température
-----------------	---------------------------

La modification du pH aura pour conséquence de modifier les charges des AA chargés mais pas celles du cœur apolaire de l'enzyme.

### Chromatographie

Trois types de chromatographies :

Sur gel	D'échange d'ions	D'affinité
Filtrer la taille	Filtrer par la charge	Filtrer par le substrat

La chromatographie sur gel (ou d'exclusion sur gel)

On fait circuler la solution dans une colonne échangeuse contenant des billes poreuses. Les grosses molécules sortiront rapidement tandis que les plus petites mettront beaucoup plus de temps.

La chromatographie d'échange d'ions

L'idée est de faire adhérer les protéines chargées aux billes puis de les détacher en modifiant le pH jusqu'à atteindre le point isoélectrique de la protéine étudiée.

Les billes sont fabriquées en résine avec un groupement

Charge des billes	-	+
Exemple de groupement	Carboxymethyl	diethylaminoethyl

Chromatographie par affinité

### Électrophorèse

Séparer les protéines en fonction de la

Taille (dénaturée)	Charge (non dénaturée)
Gel	Papier

Chargé

On dépose les protéines en ligne au milieu d'une feuille de papier et on applique un courant électrique sur les deux extrémités de la feuille. Les protéines se trouveront plus ou moins proche des bornes en fonction de leur charge.

Borne chargée	Anode +	Cathode -
Attire les protéines chargées	Anion (chargé -)	Cation (chargé +)

Taille

Pour comparer la taille des protéines, on doit d'abord les dénaturer.

On applique un courant électrique qui va provoquer la migration des protéines. Plus elles seront proches du ? sont petites.

La taille des protéines est déterminée par une gamme étalon.

### Western Blot ou buvard de western

Il permet de détecter et d'identifier les protéines et leur concentration. Il faut préalablement dénaturer les protéines.

1. Séparation : Les protéines sont séparées par taille par électrophorèse.

2. Transfert : Elles sont ensuite transférées sur un gel en appliquant un courant électrique.
3. Révélation : On ajoute un anticorps spécifique à la protéine étudiée puis d'un anticorps secondaire capable d'émettre de la lumière en présence d'un substrat.

L'intensité lumineuse permet de connaître la concentration.

### Hydrolyse acide

Méthode pour séparer les acides aminés de la protéine.

On utilise notamment de l'acide chlorhydrique.

## Les glucides

Les termes sucre, glucide et carbohydrate sont équivalents.

Les sucres sont classés par complexité. On distingue 2 types de sucres :

Ose (simple)	Oside (complexe)
--------------	------------------

Les chaînes composées de sucre :

- **Holoside** polymère uniquement de sucres.
- **Hétéroside** sucre associé avec d'autres composés.

Parmi les holosides :

Oligoside 2-20oses	Polyoside > 20 oses
--------------------	---------------------

### Nomenclature des oses

Les sucres sont caractérisés par la présence :

1 groupement carboxyle	Enchaînement de groupement alcool avec l'ajout de carbones.
------------------------	---

NB : Les plus petites molécules de sucres comptent trois atomes de carbones. Il en existe 2 (un aldose et un cétone).

On détermine deux grandes familles de sucre en fonction de la position du groupe carbonyle (C=O) :

Sur le carbone 1 est un aldéhyde (CH=O)	Sur le carbone 2 est une cétone
Famille aldose	Famille cétose
$  \begin{array}{c}  \text{CHO} \\    \\  \text{CH}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  \quad  \begin{array}{c}  \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{CH}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $

### Les carbones asymétriques

**Carbone asymétrique** carbone associé à quatre groupements différents. On les signale par C\*.

Tous les carbones du milieu sont asymétriques.

**Stéréoisomère** même formule brute mais une représentation différente dans l'espace.

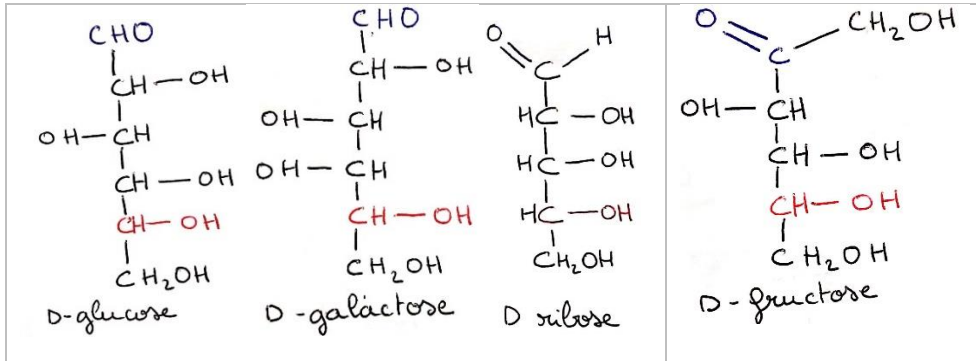
Les stéréoisomères D et L : le groupe rouge permet de déterminer le type d'isomère. Lorsque le groupement est du côté opposé du O= le sucre est de type D.

Le nombre de stéréoisomères est égale à  $2^n$  (où n est le nombre de C\*) chez les sucres.

### Quelques sucres incontournables

Hexose aldose	Hexose cétone
---------------	---------------





NB: le D glucose et d-galactose sont des épimères.

**Épimère** deux molécules isomères avec une seule différence dans la configuration d'un seul centre chiral.

**Isomère** même formule brute mais de formule développée différente.

**Énantiomère** deux molécules isomères optiques (miroir)

### Propriété physique des carbones symétriques

Propriété physique pouvoir rotatoire (physique)

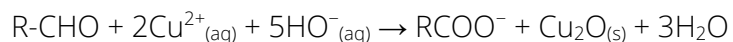
Déviation du plan de la lumière d'un angle  $\alpha$  en fonction de la variation de l'angle (par convention dans le sens des aiguilles d'une montre) :

Dextrogyre (+)	Lévogyre (-)
----------------	--------------

### Propriétés chimiques

Aldose a des propriétés réductrices. Le groupement aldéhyde est capable de capter un oxygène (c'est-à-dire de s'oxyder) d'une autre molécule qui sera réduite. Le groupement aldéhyde (CHO) devient un groupement acide carboxylique (COOH).

On peut mettre en évidence cette propriété en utilisant la liqueur de Fehling qui passera du bleue à une couleur rouge



## Structure cyclique des oses ou mutarotation

### Réaction du glucose dans l'eau

La structure de glucose se transforme au contact d'un solvant polaire comme l'eau. Elle adopte la conformation d'un cycle fermé.

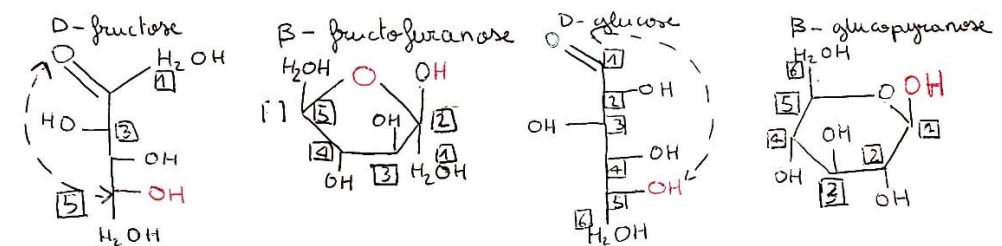
Par exemple chez les hexoses (6 carbones), la conformation adoptée par le :

Glucoses (pyrane)	Fructose (furane)
Alpha-D-Glucopyranose	Beta-D-Fructofuranose

### Formation d'un cycle dans l'eau

**Carbone anomérique** carbone qui porte le groupement =O.

La cyclisation des sucres se fait par l'ajout puis l'expulsion d'une molécule de  $H_2O$  sur l'oxygène du carbone anomérique.



Rmq :

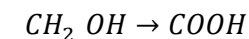
- $\beta$  le groupement alcool est en haut sinon  $\alpha$ .
- Par convention, les groupements à gauche sont dessinés en haut.

**Mutarotation** apparition du carbone asymétrique  $\alpha$  ou  $\beta$ .

### Oses modifiés

- Par substitution d'un groupement OH :

Amine ( $NH_2$ )	Phosphorylation ( $PO_3^{-2}$ )
• Oxydation	des groupements



## Les osides (fabrication de polysides)

### La liaison osidique

La liaison entre deux oses est de type acétal (ou éther oxyde) : C-O-C au niveau du carbone anomérique.

### Les diholosides

Trois oses à connaître :

- Lactose :  $\beta$ -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)  $\beta$ -D-glucopyranoside
- Saccharose:  $\alpha$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)  $\beta$ -D-fructofuranoside
- Maltose:  $\alpha$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)  $\alpha$ -D-glucopyranoside.

On ajoute le suffixe -syl pour les molécules en début et milieu de chaîne et -side pour celle en bout de chaîne.

### Dissociation des sucres associés en polyside

Deux possibilités

Mettre dans une solution acide (hydrolyse acide)	Utiliser des enzymes
--	----------------------

Pour nommer une enzyme, substrat (la molécule) + ase (exemple : Alpha glucosidase)

Pouvoir sucrant (gout sucré) :

- 100% saccharose (molécule de référence), 114% fructose
- Édulcorant : Aspartame 200% acesulfame 200%

## Les polysides du vivant

### Stockage du glucose ou stockage de l'énergie

Le stockage du glucose s'effectue essentiellement avec des monomères de  $\alpha$ -glucose.

Pour l'amylopectine, les glucoses sont reliés 1 $\rightarrow$ 4 ou en 1 $\rightarrow$ 5.

Plante	Animaux
--------	---------

Chaîne	Réseau de chaîne	Réseau de chaîne
Amidon	Amylopectine	Glycogènes

La seule différence entre l'amylopectine et le glycogène est que le second est plus dense c'est-à-dire qu'il possède plus de ramification.

## Les lipides

Étymologie de « Lipos » qui signifie graisse.

NB : La vitamine D est un lipide.

La caractéristique commune des lipides est qu'ils ne se mélangent pas avec l'eau. Ils sont constitués en majeure partie d'hydrocarbures.

Les rôles des lipides :

- Réserves intracellulaires d'énergie (adipocyte).
- Les matériaux principaux des membranes cellulaires.
- Imperméabilise la peau (sébum, cérumen).
- Molécule de signalisation
  - Inflammation

Trois types de lipides majeurs :

Triglycérides	Phosphoglycérolipides	Stéroïdes
---------------	-----------------------	-----------

Aussi :

- Les cires végétales qui imperméabilisent les feuilles des plantes.
- Les pigments.

## Lipide apolaire

Trois grandes catégories :

Simple (homolipides)	Complexes (hétérolipides)	Lipoïdes
Acides gras + alcools simples	Acides gras + alcools, P N, sucres	Pas d'acides gras



## Acide gras

Un acide gras est constitué d'une chaîne carbonée avec un groupement acide carboxylique.

Rmq.: Les chaînes carbonées sont souvent

Linéaires	Composées d'un nombre pair de carbones
-----------	--

La chaîne carbonée peut porter des insaturations, c'est-à-dire des liaisons doubles. Elles sont toujours de type cis dans la nature ce qui introduit une courbure de 30° par rapport à l'axe principal.

Les acides gras sont classés en deux catégories :

Saturé	Insaturé (contient au moins une liaison double)
--------	---

**Monoinsaturé** correspond à une seule liaison double. **Polyinsaturé** à 2 ou plus.

Le corps humain est incapable de produire des lipides avec des chaînes insaturées. On a donc besoin d'en ingérer dans notre alimentation.

Trois acides gras à connaître :

Lipides	Nom court	Nom UICPA
Acide palmitique	C16:0	Acide hexadécanoïque
Acide stéarique	C18:0	Acide octadécanoïque
Acide oléique	C18:1 cis-9	Acide cis-octadéc-9-énoïque

Nomenclature chimique

Écriture	Symbole		Acide
Chimie	C <sub>n</sub> :n Δtype pos.	Nbre de carbones Nbre d'insaturation	C18 :2Δ cis 9,12
	C <sub>n</sub> Δtype pos.	Type de double liaisons	C18 Δ cis 9,12
Nutri	C <sub>n</sub> :n ω pos.		C18:2 ω 6

La numérotation débute du groupement fonctionnel pour les chimistes et inversement pour les nutritionnistes. Les doubles liaisons s'enchaînent tous les 3 carbones.

## Température de fusion

**Température de fusion** température de passage de l'état solide à celui de liquide.

La température de fusion est corrélée

Positivement	Négativement
La longueur de la chaîne carbonée	Nbre de doubles liaisons

## Réaction à l'eau

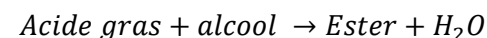
Des lipides dans l'eau	De l'eau dans des lipides
Micelle	Micelle inversée

Condensation entre acides

En faible concentration, les acides gras forment une plaque avec les parties hydrophobes en l'air et les têtes polaires accolées à la surface de l'eau.

## Lipides vrais

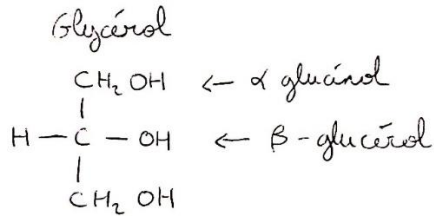
Estérification



On appelle « vrai lipide » une molécule de glycérol avec des acides gras. La liaison est fabriquée par une réaction d'estérification du groupement

CnbreC :nbrel	nbreC nombre de carbones. Nbrel nombre d'insaturations.
---------------	--

Acide carboxylique avec un groupement alcool du glycérol.



Monoglycéride	Diglycéride	Triglycéride
1 acide gras	2 acides gras	3 acides gras

Les lipides vrais constituent environ 10% de la masse du corps

### Les triglycérides

Les triglycérides comportent souvent des acides gras comptant entre 16 à 18 carbones.

Les triglycérides sont présents chez tous les êtres vivants avec des acides gras :

Animaux = saturé	Poissons et plantes = insaturé
Graisse, beurre	Huile de foie de morue, huile d'olive
Solide à température ambiante = graisse	Liquide à température ambiante = huile

Les doubles liaisons de type cis empêchent les molécules de s'agglomérer.

Les rôles majeurs assurés par le triglycéride :

Contenir de l'énergie	Isolant thermique	Protection
-----------------------	-------------------	------------

### Céride

C'est le composant des cires. Il est constitué de deux acides gras non saturés.

### Hétérolipides

Il existe deux familles majeures de lipides complexes (ou hétérolipides) :

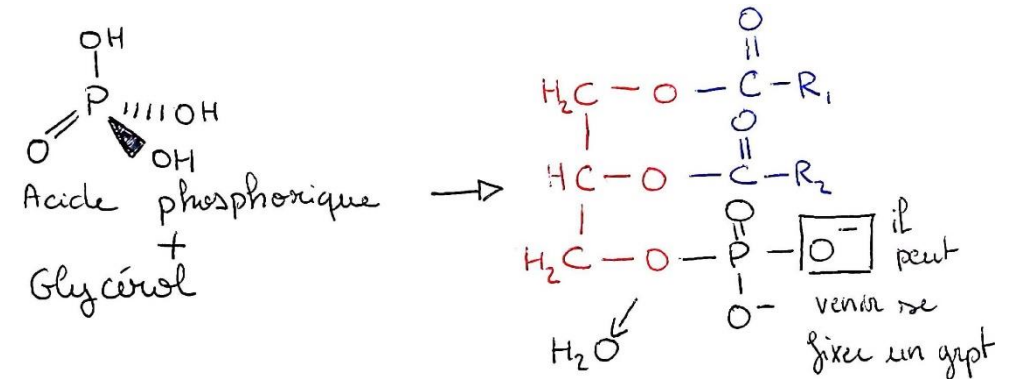
Glycérophospholipide phosphoglycérolipides	ou	Sphingolipides
---	----	----------------

Glycérol	Sphingosine + alcool gras
----------	---------------------------

Rmq : Un alcool gras est comme un acide gras mais avec à la place du groupement acide carboxylique un groupement alcool.

### Glycérophospholipide

Acide phosphatidique



Le nom de lipide devient « phosphatidyl » + groupement :

<p>choline</p>	<p>éthanolamine</p>
<p>inositol</p>	<p>sérine</p>

NB : ces groupements sont polaires ou chargés.

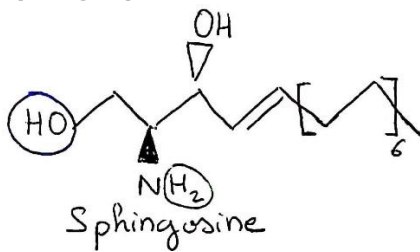
En solution aqueuse, les lipides forment une bicouche qui se replie en pour former un liposome à cause de l'encombrement spatial des deux chaines carbonées.

**Liposome** bicouche lipidique fabriquée artificiellement (par opposition à la vésicule).

Les glycérophospholipides sont les composants majoritaires des membranes biologiques.

La fluidité membranaire augmente avec le nombre de chaines insaturés.

### Sphingolipides



Céramide

Céramide lorsqu'un acide gras se greffe sur l'azote de la sphingosine.

Acide gras + sphingosine = céramide précurseur

Sur le groupement OH peut venir se fixer

Glucose	Acide phosphatique
Glycosphingolipides	Phosphosphingolipides

La céramide est un précurseur des glycosphingolipides et des phosphosphingolipides.

On les trouve uniquement sur le feuillet externe des membranes (exemple gaine de myéline).

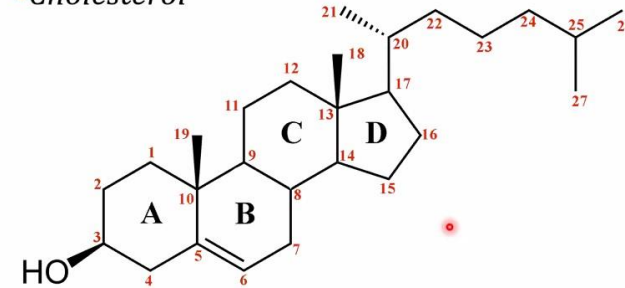
### **Lipoïde qui associe avec le gras**

**Stérol** groupe de molécules composés d'un noyau stérane, un quatre cycles carbonés accolés.

Les stéroïdes sont composés d'un noyau stérol accolé à un groupement fonctionnel. Ils appartiennent à la famille des lipides à cause de leur faible affinité avec l'eau.

### Cholestérol

#### ■ Cholestérol



Le cholestérol est présent dans les membranes. Il joue un rôle dans la fluidité membranaire à :

Basse température : augmente la fluidité	Haute température : diminue la fluidité
--	---

Le cholestérol est un précurseur des stéroïdes dont font partie les hormones tels que :

Cortisone	Progestérone	Testostérone	Œstrogène
-----------	--------------	--------------	-----------

C'est une molécule essentielle aux animaux.

Le transport du cholestérol se fait grâce à des lipoprotéines. Il en existe 4 types dont les deux plus important voyage dans le corps par le système sanguin :

LDL (du foie vers l'organisme)	HDL (vers le foie pour être dégradé)
--------------------------------	--------------------------------------

Qui se distinguer par le type de protéines contenues

Les cholestérols présents dans le corps proviennent du :

Foie (synthétiser)	Régime alimentaire
--------------------	--------------------

---

### Informations à connaître par cœur

À connaître la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

Carbone (12)	Oxygène (16)	Hydrogène (1)
--------------	--------------	---------------