

Cours de Biochimie
Structurale
2021-2022

GENERALITES SUR LES GLUCIDES

Définition :

- ❑ Les glucides ou saccharides sont une famille nombreuse de composés organiques qui répondent tous à la formule générale de $C_n(H_2O)_n$ ($n \geq 3$) d'où leur nom de : hydrates de carbone.
- ❑ Très répandus dans la matière vivante : 5% poids sec animaux, 70% poids sec végétaux

Rôles :

Ils jouent plusieurs rôles dans les cellules:

Source d'énergie :

- ❑ 40 à 50 % des calories apportées par l'alimentation humaine sont des glucides.
- ❑ Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène) et chez les végétaux (amidon).
- ❑ Ils constituent la première source d'énergie compte tenu de la facilité de leur mobilisation et de dégradation par l'organisme par comparaison aux autres métabolites (protéines et lipides).

GENERALITES SUR LES GLUCIDES

Rôles (suite) :

Structure des molécules :

Les sucres jouent aussi un rôle de structure important dans les cellules :

le ribose est un élément de structure important dans les acides nucléiques ADN et ARN.

La cellulose fait partie intégrale des membranes des cellules végétales alors que la chitine chez les arthropodes.

Reconnaissance cellulaire :

Les glucides interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules : les polysides des groupes sanguins.

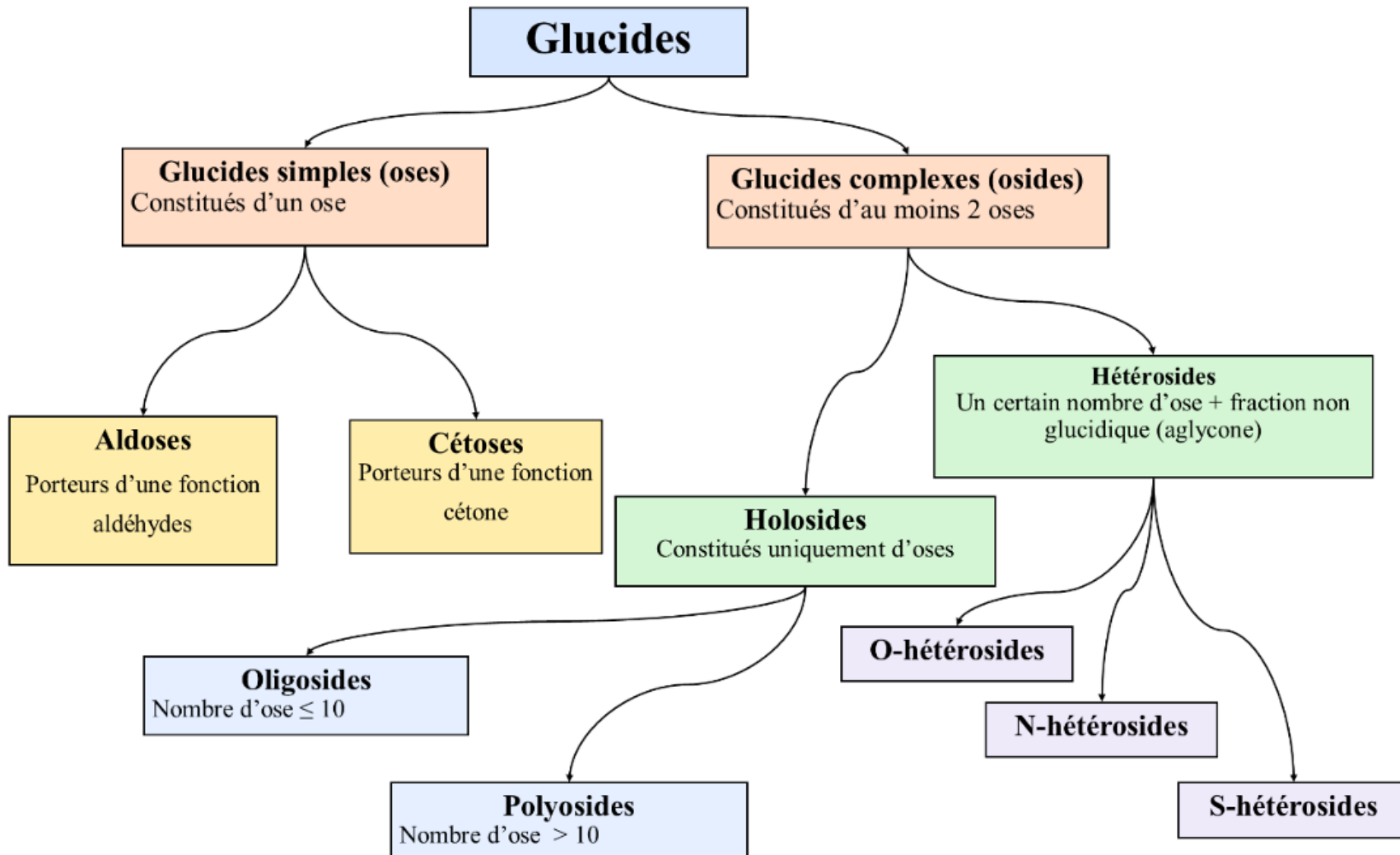
Rôle économique :

Cellulose : milliards de tonnes / an

Amidon, saccharose : millions de tonnes / an.

GENERALITES SUR LES GLUCIDES

Classification



LES MONOSACCHARIDES ou OSES

❑ Les oses sont définis comme :

Chaîne hydrocarbonée ($n \geq 3$)

Fonction carbonyle : aldéhyde ou cétone

Plusieurs fonction alcool OH

❑ Si la fonction carbonyle est un **aldéhyde** : **aldose**

❑ Si la fonction carbonyle est un **cétone** : **cétose**

❑ En fonction du nombre de carbone n dans la chaîne hydrocarbonée, on peut avoir :

$n = 3$: Triose : $C_3H_6O_3$:

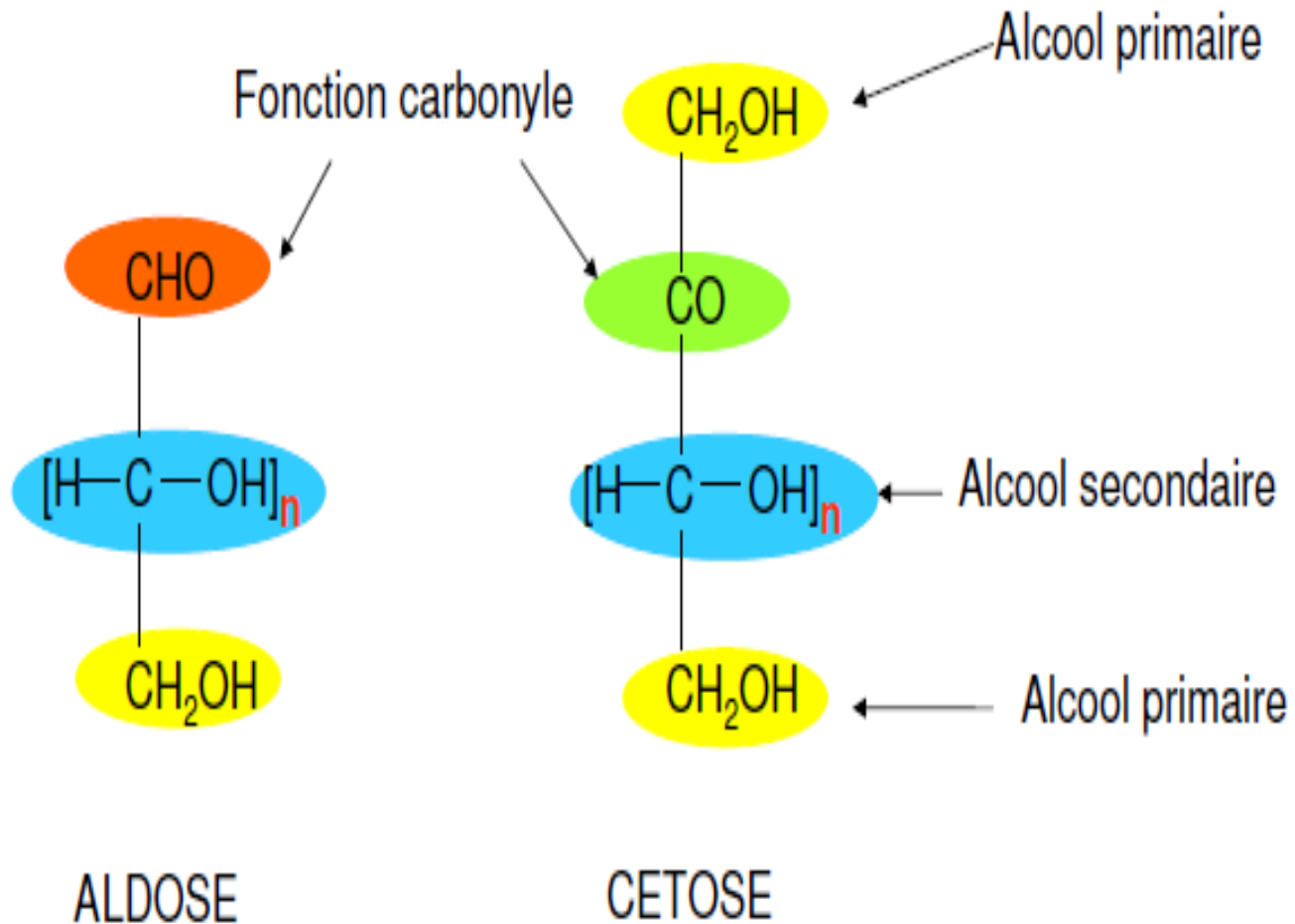
aldotriose $CH_2OH-CHOH-CHO$

cétotriose $CH_2OH-CO-CH_2OH$

*Chez aldoses : la fonction aldéhyde (**C1**).

*Chez les cétones, la fonction cétone (**C2**)

LES MONOSACCHARIDES ou OSES



LES MONOSACCHARIDES ou OSES

n = 4 : Tetrose : C₄H₈O₄ :

aldotetrose CH₂OH-CHOH-CHOH-**CHO**

cétotetrose CH₂OH-CHOH-**CO**-CH₂OH

n = 5 : Pentose : C₅H₁₀O₅ :

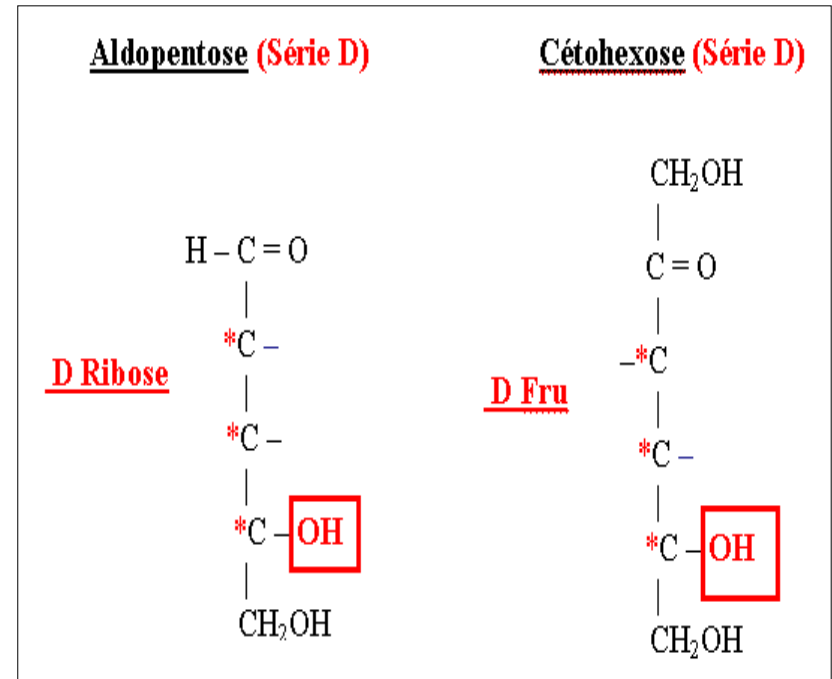
aldopentose CH₂OH-CHOH-CHOH-CHOH-**CHO**

cétopentose CH₂OH-CHOH-CHOH-**CO**-CH₂OH

n = 6 : Hexose : C₆H₁₂O₆ :

aldohexose CH₂OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-**CHO**

cétohexose CH₂OH-CHOH-CHOH-CHOH-**CO**-CH₂OH



REPRÉSENTATION DES OSES

Notion de stéréo-isomérisie

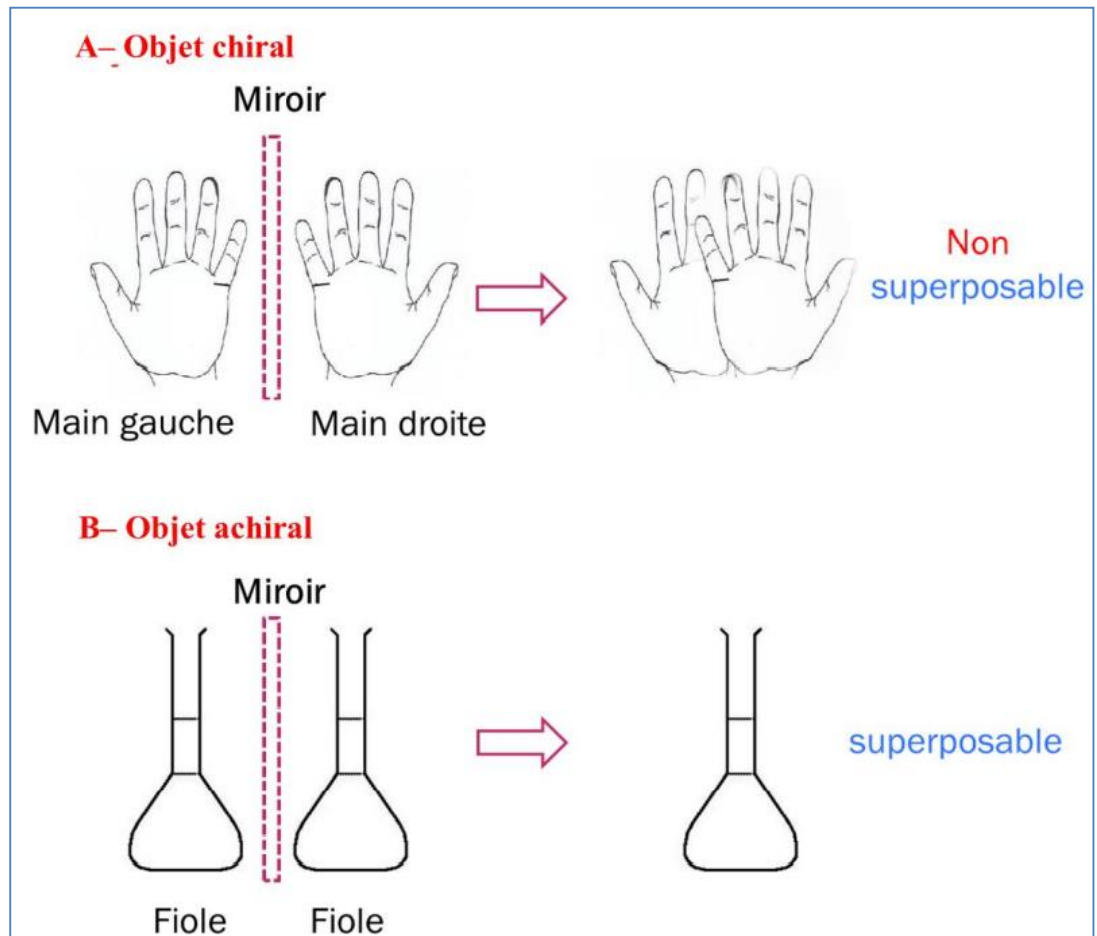
Isomères : plusieurs oses peuvent partager la même formule brute et avoir des formules développées différentes.

Stéréo-isomères : ainsi on peut avoir différents aldotrioses, aldotetroses, cetotetrose etc.

Notion de carbone asymétrique : molécule

chirale : un carbone dont les 4 substituant (radicaux) sont différents. Cette molécule est dite chirale. Elle possède une activité optique.

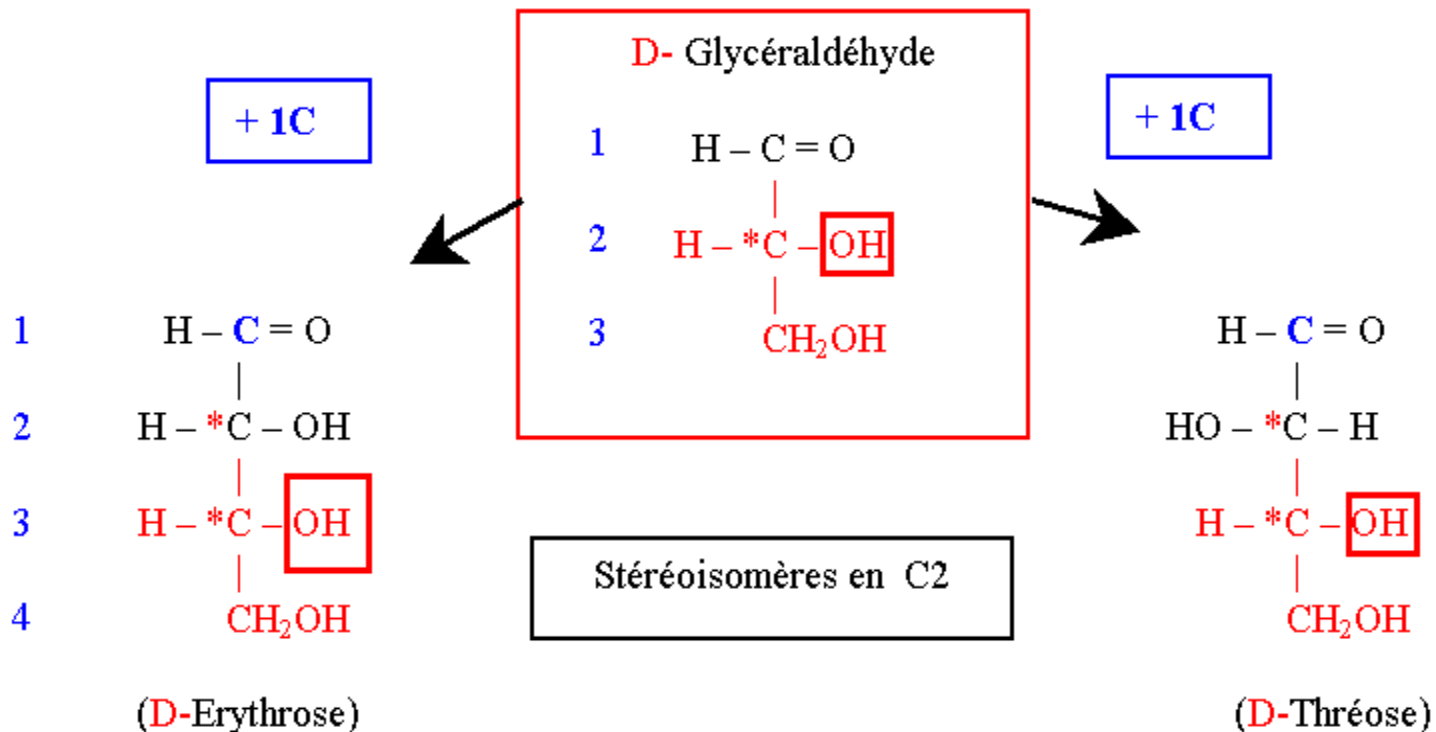
Elle existe sous deux formes symétriques image l'une de l'autre (par un miroir). Ces deux formes sont dites énantiomères. En d'autres termes, il existe deux stéréo-isomères (différentes : non superposables) de cette molécule.



Projection de Fisher

ALDOSES: Le glycéraldéhyde est le cas d'aldose le plus simple. En effet la formule $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$ ($n=3$) contient 1 seul C^* .

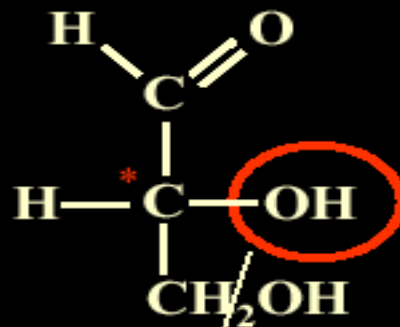
Selon Fisher, cet ose existe donc sous deux formes stereo isomériques (2^1). Ces deux formes sont image symétrique l'une de l'autre mais non superposables (énantiomères).



Projection de Fisher

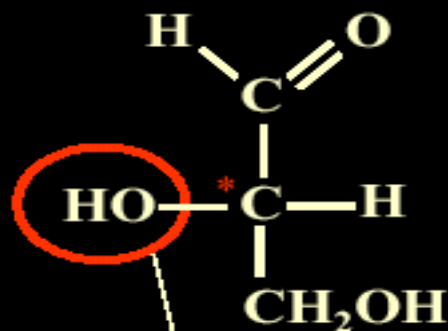
REPRÉSENTATION DE FISCHER ET SÉRIE DES COMPOSÉS

En représentation de Fischer, la série est définie par la position du groupement hydroxyle placé sur le carbone asymétrique ayant le numéro le plus élevé



D-glycéraldéhyde

OH à droite = série D



L-glycéraldéhyde

OH à gauche = série L

Fisher a arbitrairement appelé **D- glycéraldéhyde** (celui dont le OH du C* est à droite de la chaîne hydrocarbonée) et **L- glycéraldéhyde** (celui dont le OH du C* est à gauche de la chaîne hydrocarbonée).

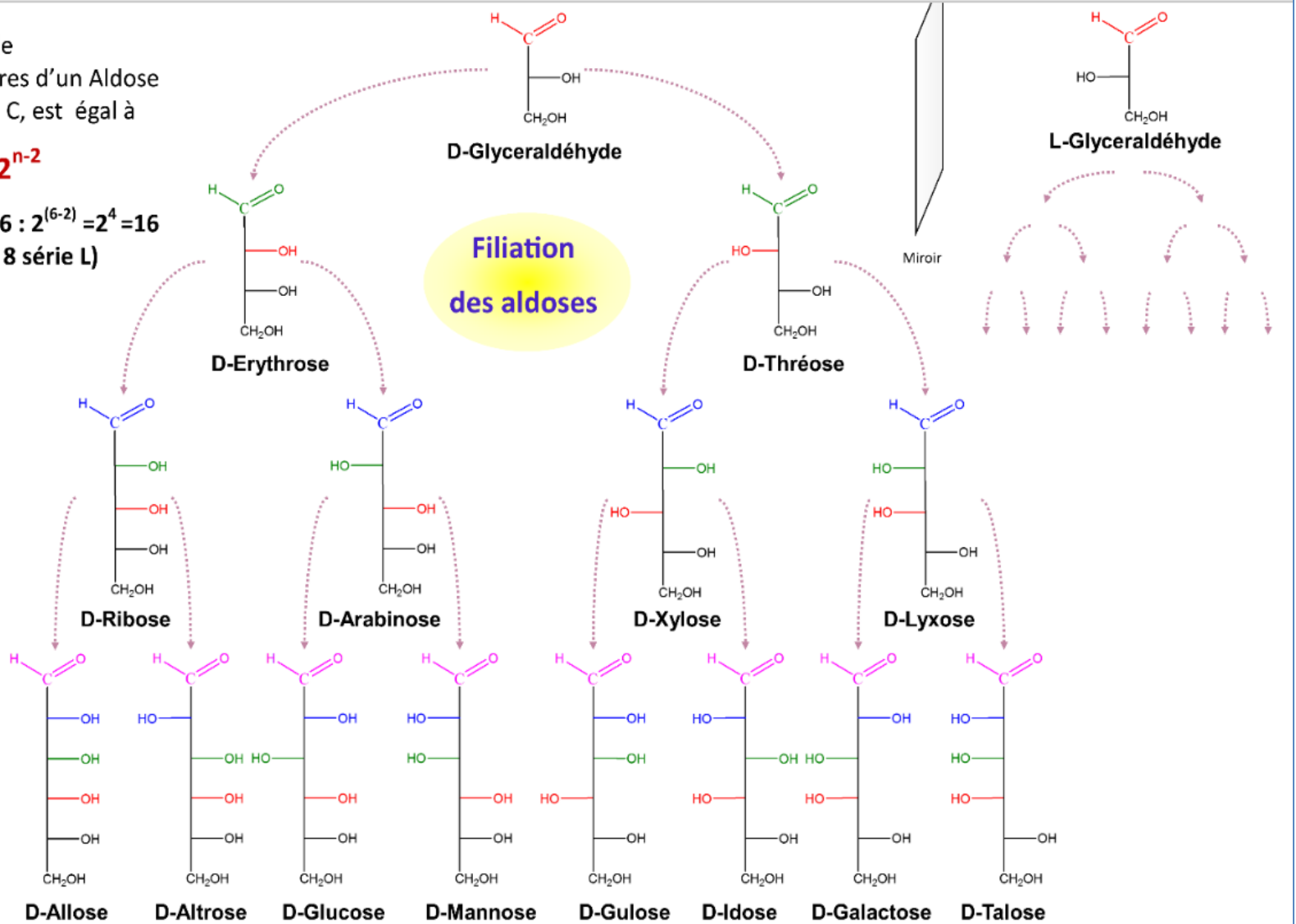
Filiation des oses selon Fischer

Les Aldoses

Le nombre de stéréoisomères d'un Aldose (linéaire) à n C, est égal à

$$2^{n-2}$$

Glucose : $n=6 : 2^{(6-2)} = 2^4 = 16$
(8 série D et 8 série L)



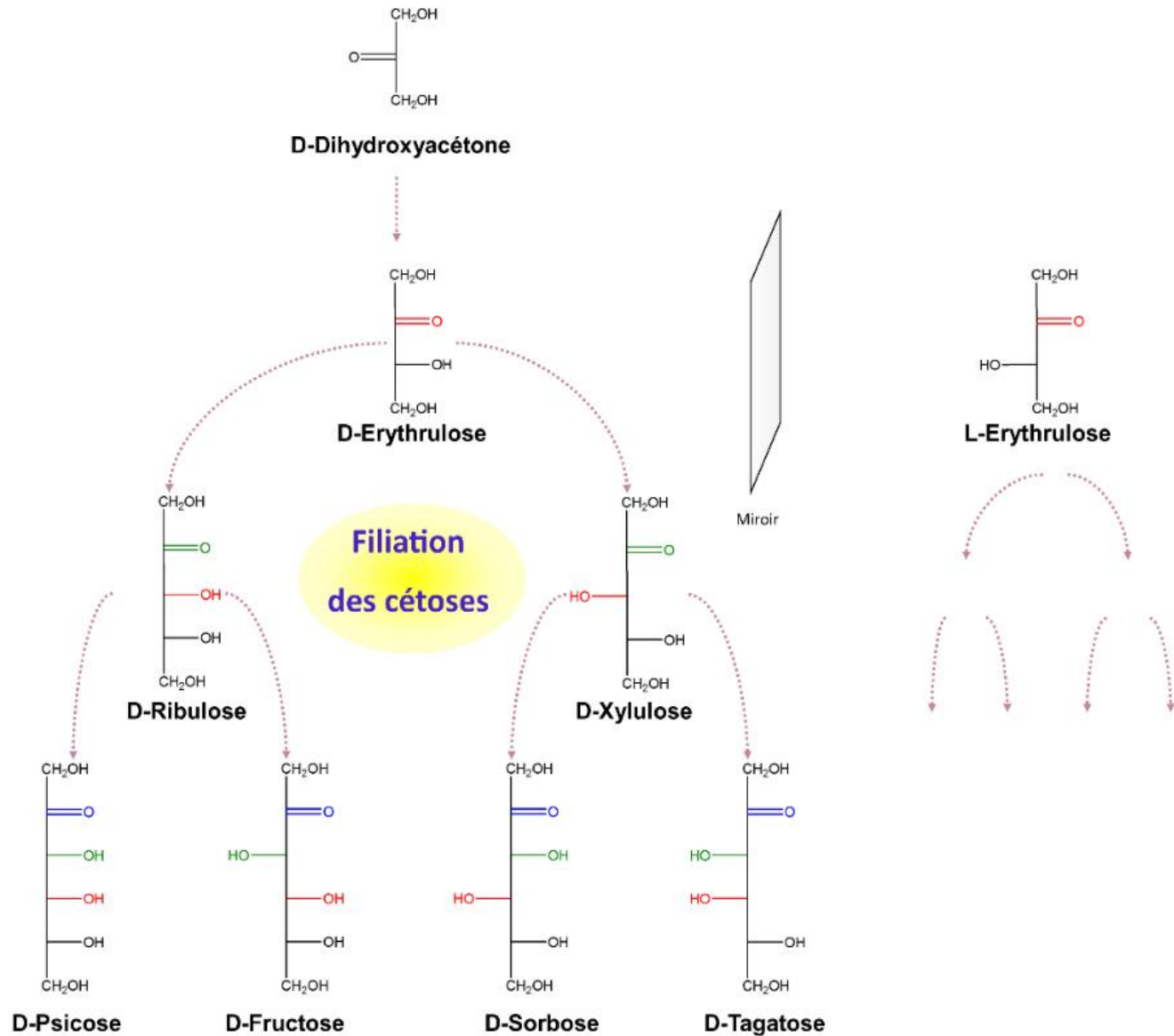
Filiation des oses selon Fischer

Les Cétoses

Le nombre de stéréoisomères d'un Cétose (linéaire) à n C, est égal à

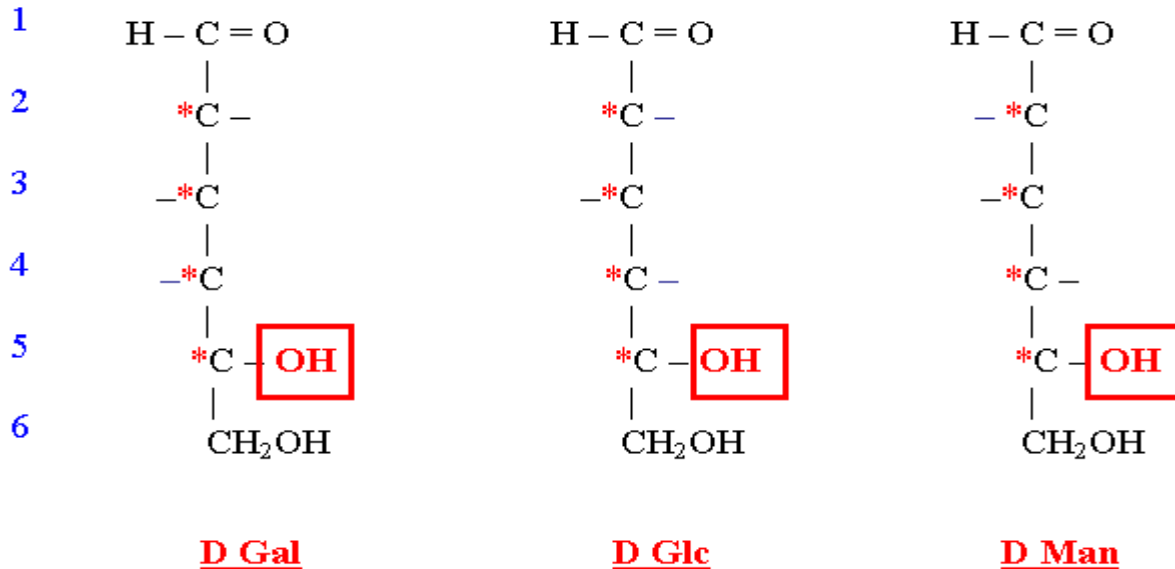
$$2^{n-3}$$

Fructose : $n=6 : 2^{(6-3)}=2^3=8$
(4 série D et 4 série L)



Principaux oses naturels selon Fischer

Aldohexoses (Série D)

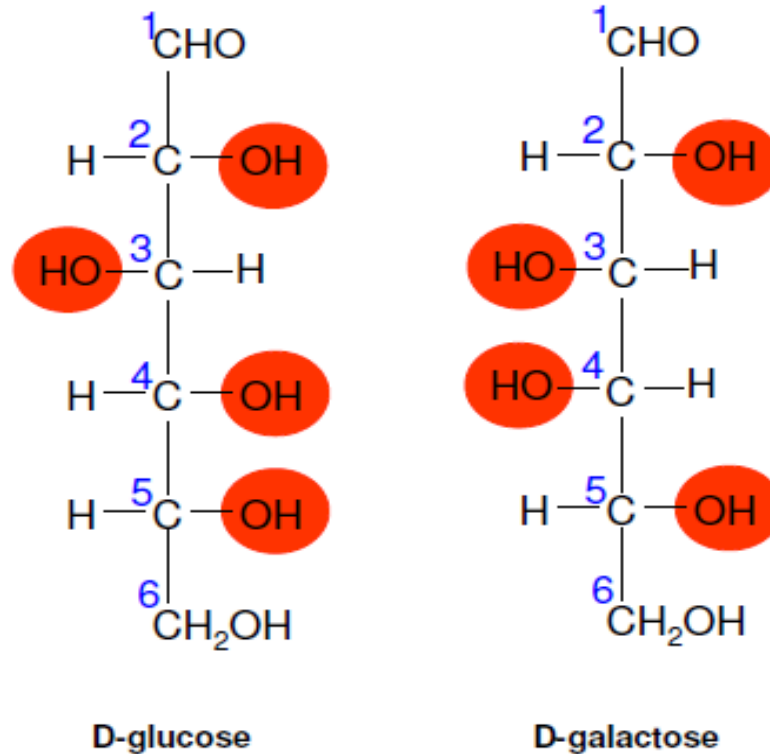


- L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase).
- Le Galactose est épimère en 4 du Glucose. L'absence d'épimérase empêche la transformation du Galactose en Glucose et entraîne une des formes de la galactosémie congénitale du nouveau-né.
- Le Mannose est épimère en 2 du Glucose (c'est un épimère chimique = épimère vrai)

Stéréoisomères

Epimérie :

Deux épimères sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.

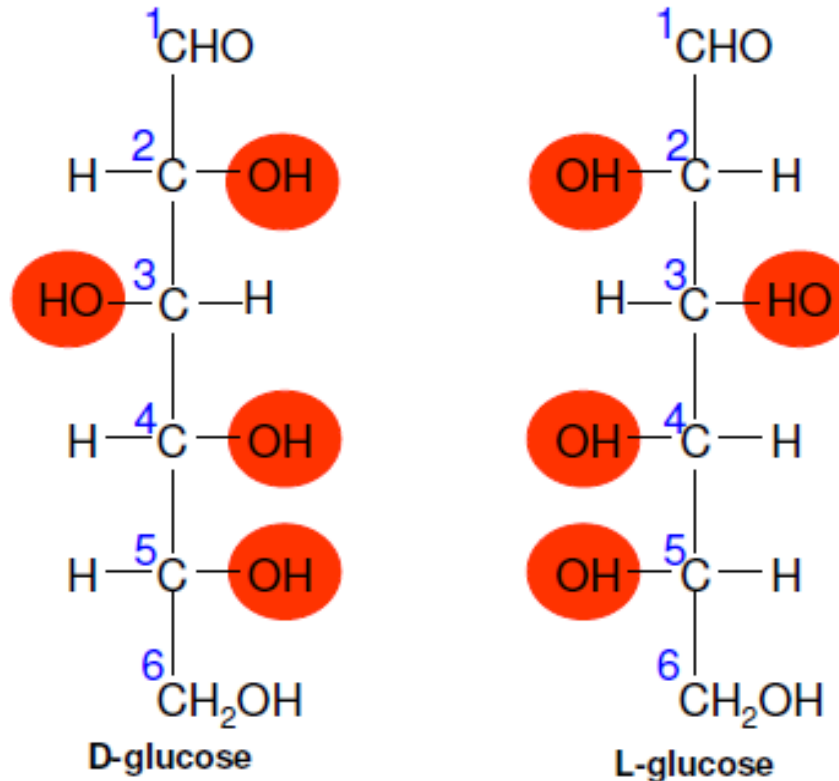


Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du carbone 4.

Stéréoisomères

Enantiométrie :

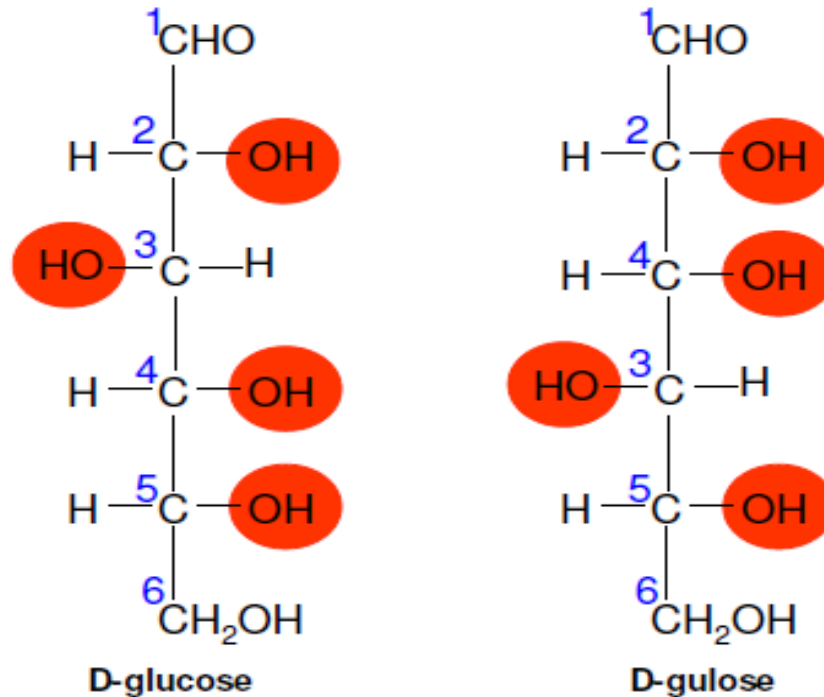
Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques sont images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés énantiomères.



Stéréoisomères

Diastéréoisométrie :

La différence porte sur un nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C*



Le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.

Le Pouvoir rotatoire

En solution, les formes énantiomères d'une molécule portant un carbone asymétrique présentent des propriétés optiques différentes. Elles sont douées d'une activité optique : chacune d'entre elles dévie de manière spécifique le plan de polarisation d'une onde monochromatique polarisée. Le plan de polarisation est dévié d'un angle égal en valeur absolue mais de sens inverse. Cette propriété est caractérisée par le pouvoir rotatoire spécifique qui répond à la loi de Biot :

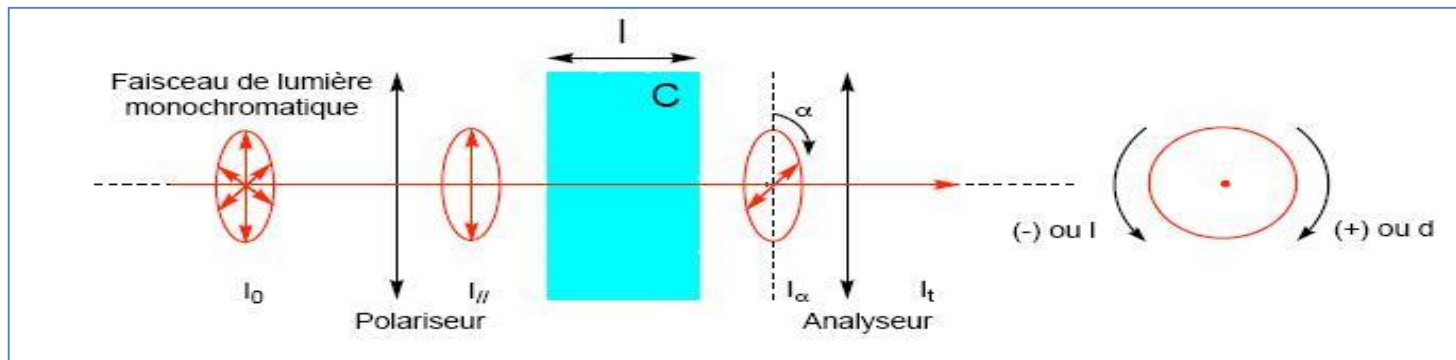
$$\alpha = [\alpha]_{T, \lambda} \times l \times c$$

α : angle de rotation observée en degré (°).

$[\alpha]_{T, \lambda}$: pouvoir rotatoire spécifique de la substance, constant pour une température et une longueur d'onde données (en $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, unité souvent non mentionnée car rébarbative, à convertir en $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^2$ pour le calcul).

l : longueur de la cellule contenant la substance, traversée par la lumière (en dm)

c : concentration massique de la substance (en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)



Le Pouvoir rotatoire

Exemple du glycéraldéhyde

L'un des énantiomères du glycéraldéhyde à la concentration de 1 g.mL⁻¹ dévie vers la droite le plan de polarisation d'un faisceau monochromatique ($\lambda = 570$ nm) de 14° pour un chemin optique de 10 dm à une température de 20°C. Cet énantiomère est une substance **dextrogyre**, il est noté (+). L'autre énantiomère est dit **lévogyre (-)**. Ces deux énantiomères sont aussi appelés **isomères optiques**. Un mélange équimolaire de deux énantiomères est optiquement inactif : il est dit **racémique**.

$$\alpha = [\alpha]_{T, \lambda} \times l \times C$$

$$14 = [\alpha]_{20, 570} \times 10 \times 1$$

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES :

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. La structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.

Objections à la forme linéaire

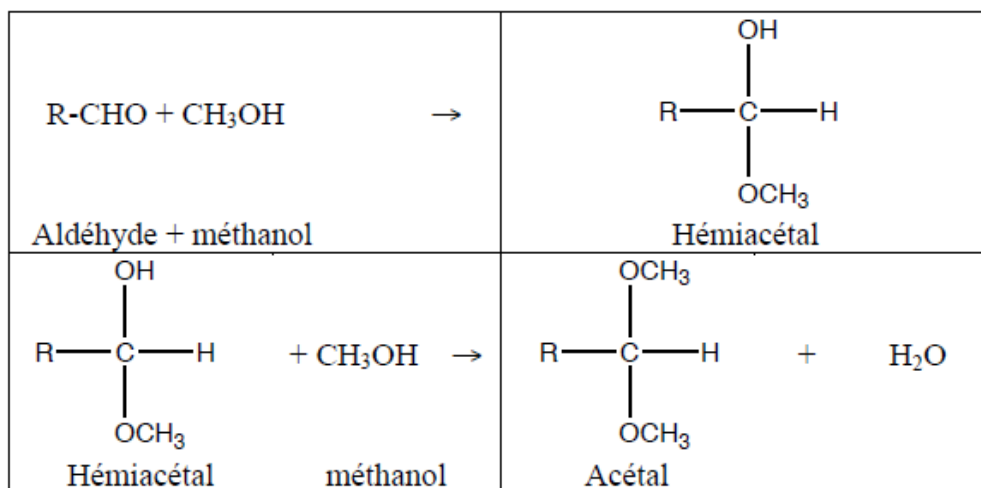
Observation et mise en évidence de l'existence de la structure cyclisée du glucose

- **Réaction au réactif de Schiff** : Le glucose possède une fonction aldéhydique. En présence du réactif de Schiff, on devrait obtenir une coloration rouge que l'on n'obtient pas !

- **Réaction d'hémiacétalisation en présence d'un alcool** : Une molécule d'aldéhyde comme une cétone est capable de réagir successivement avec deux molécules d'alcool (ici le méthanol) suivant les réactions suivantes : En présence d'HCl anhydre

Aldéhyde + méthanol → hémiacétal

Hémiacétal + méthanol → acétal + eau



Dans les mêmes conditions, le glucose ne réagit qu'avec une seule molécule de méthanol !

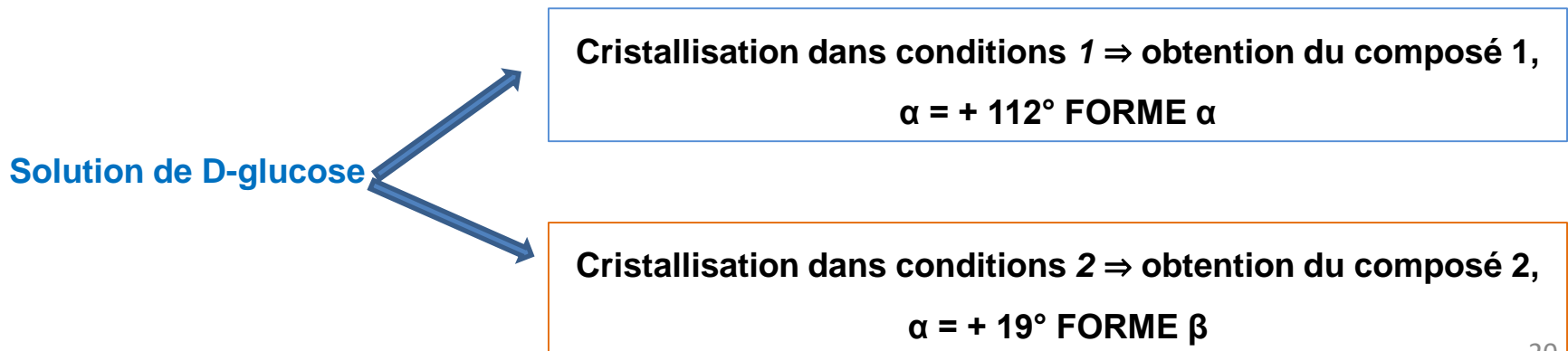
(Suite) Objections à la forme linéaire

- Explication possible aux deux premières expériences :

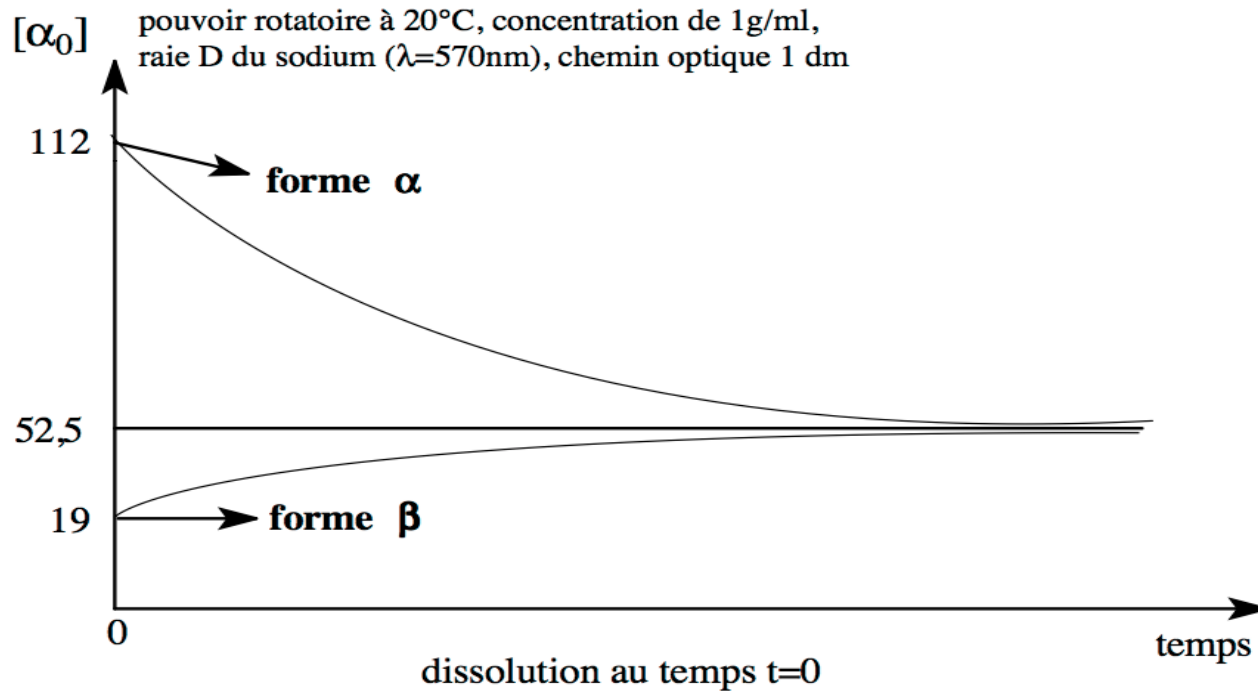
Dans le glucose, il s'est produit une réaction entre la fonction aldéhydique et un des groupements OH (= réaction d'hémiacétalisation intramoléculaire). Ceci expliquerait pourquoi le glucose n'est pas capable de colorer le réactif de Schiff et pourquoi il ne peut réagir qu'avec une seule molécule de méthanol (puisqu'il aurait déjà réagi avec une fonction alcool pour se retrouver sous la forme d'un hémiacétal).

- Autre observation : Phénomène de mutarotation

La cristallisation du D-glucose dans des solvants différents (éthanol, pyrimidine) conduit non pas à un seul produit mais à 2 produits dont les pouvoirs rotatoires sont différents. Ces 2 formes ont été qualifiées de forme α (+ 112°), cristallisation dans l'éthanol (conditions 1), et de forme β (+ 19°), cristallisation dans la pyrimidine (conditions 2). Ces deux formes sont dites **anomères**.



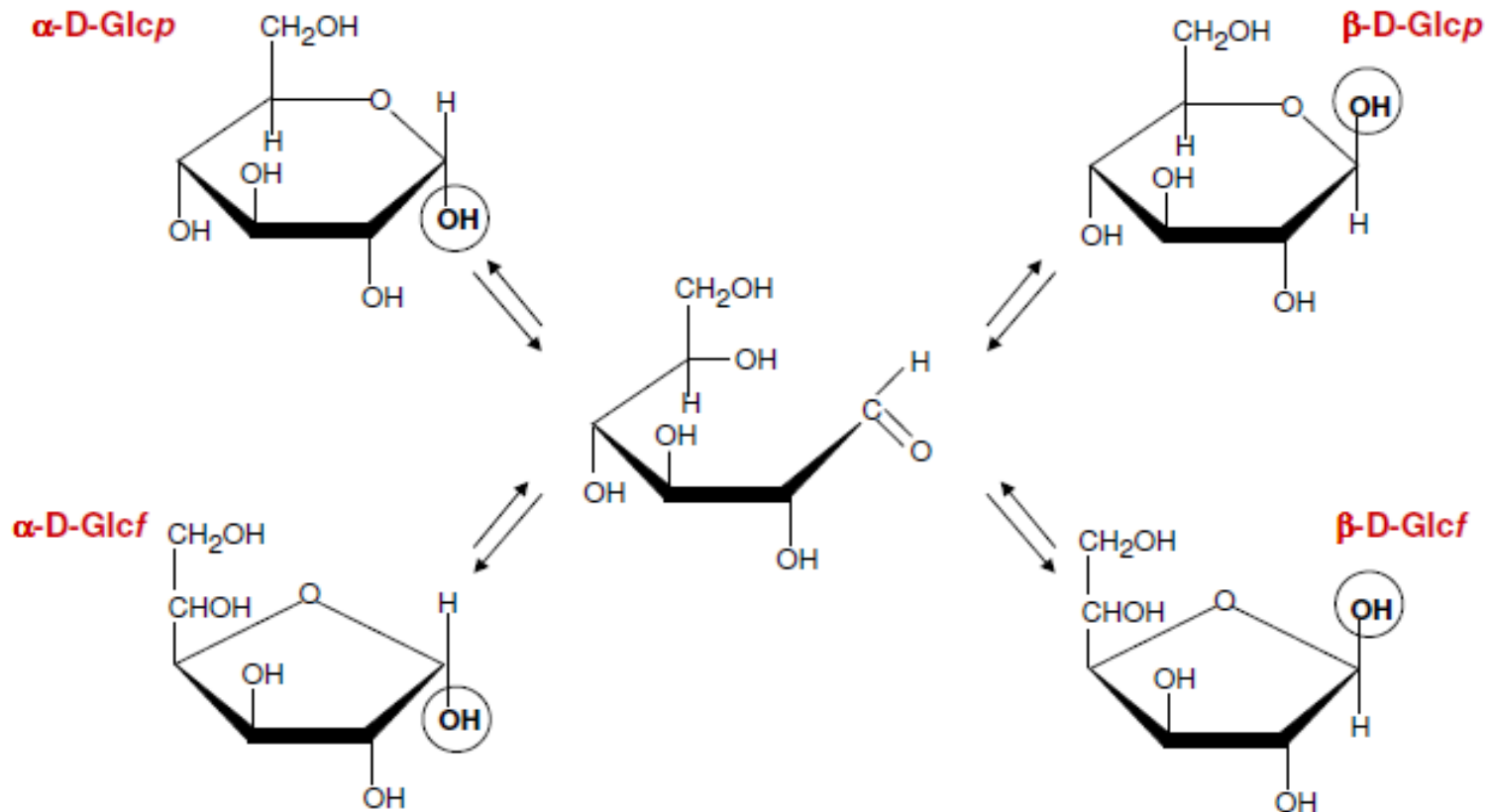
Phénomène de mutarotation (cas du D-glucose)



On observe pour chacune des formes mises en solution aqueuse, en fonction du temps, une évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune des formes la même valeur + 52,5°. Cette valeur correspond à une proportion d'environ **1/3 de l'anomère α et 2/3 de l'anomère β** . L'établissement de l'équilibre à partir de l'un ou l'autre des glucopyranoses s'appelle la **mutarotation du glucose**.

Phénomène de mutarotation (cas du D-glucose)

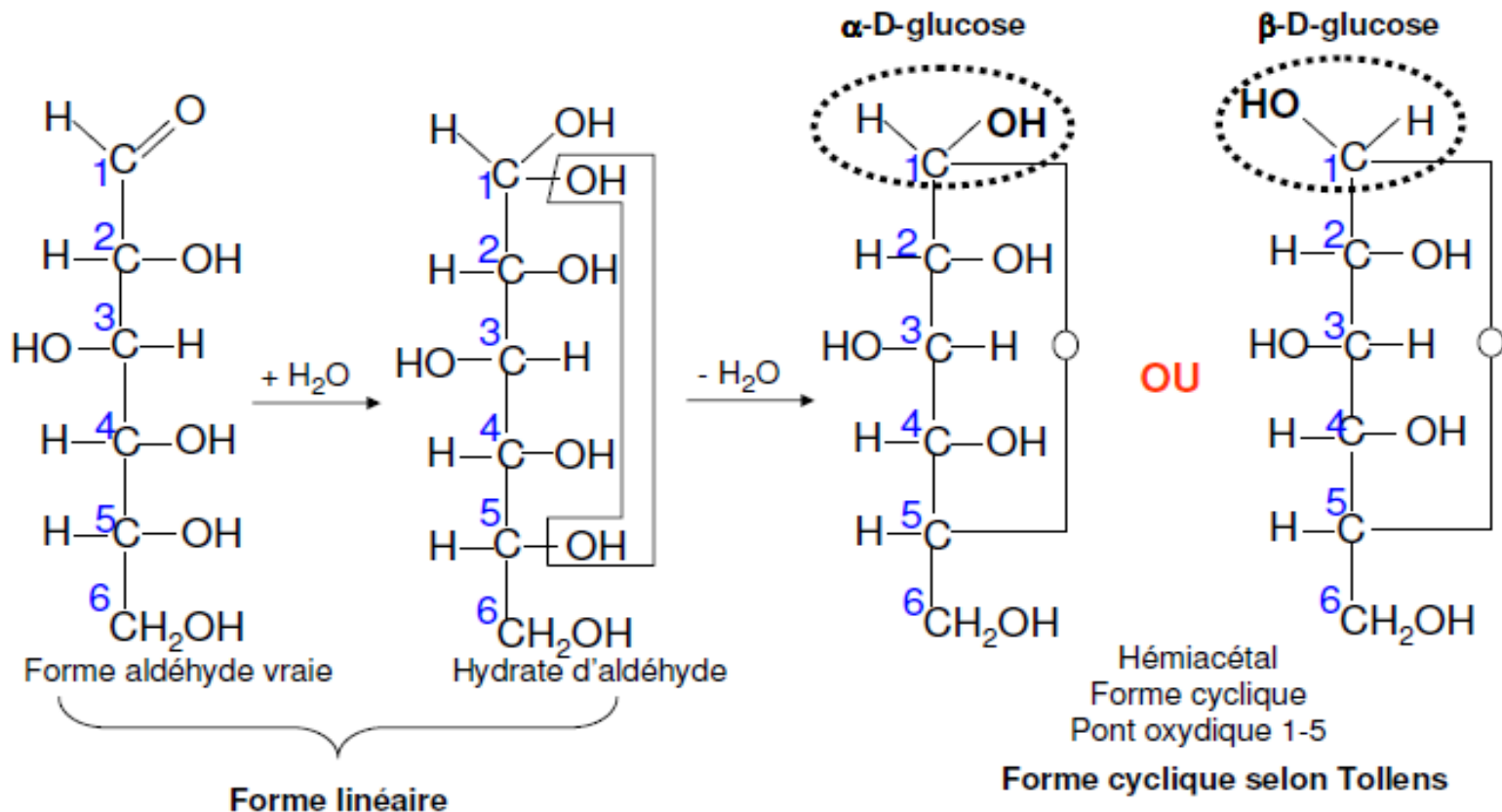
Seule explication possible à ce phénomène appelé mutarotation : il se produit un changement de conformation entre les deux formes en solution. *En fait, la mutarotation correspond au passage d'une forme anomérique à une autre par ouverture du glucose sous forme hémiacétalique et recyclisation (β -D-glucose \Leftrightarrow glucose linéaire \Leftrightarrow α -D-glucose).*



STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

Représentation de TOLLENS

C'est une représentation cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxydique intramoléculaire avec un OH alcoolique (*hémiacétalisation*), *créant un nouveau C**. Ce nouveau cas de stéréoisomérie s'appelle anomérie. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérie α ou β)

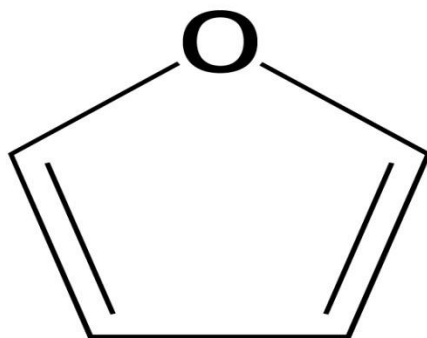


STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

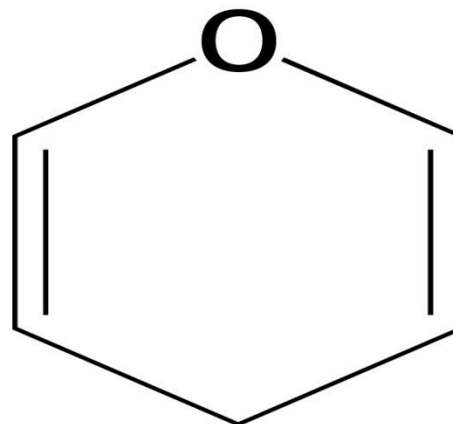
Principaux cycles des oses

Compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les cycles les plus répandus dans la nature comportent :

- 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses** à 5 sommets
- 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses** à 6 sommets



Furan



Pyran

NB: seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables, les tétroses existe en solution sous la forme ouverte.

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

Représentation de HAWORTH

Règles sur la structure cyclique:

Règle 1 : passage de la Représentation de Ficscher (RF) à la Représentation de Haworth (RH).

Les groupes OH qui se trouvent à droite dans la RF sont en dessous du plan horizontal formé par le cycle dans la RH. Les groupes qui se trouvent à gauche dans la RF sont au dessus du plan du cycle dans la RH.

Règle 2 Règle d'Hudson : L'anomère α d'un D-ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé. Ceci correspond à la position « trans » de l'OH en C1 pour les alodoses et C2 pour les cétooses par rapport au CH₂OH porté par le C_{n-1}. L'anomère β correspond à la position « cis »

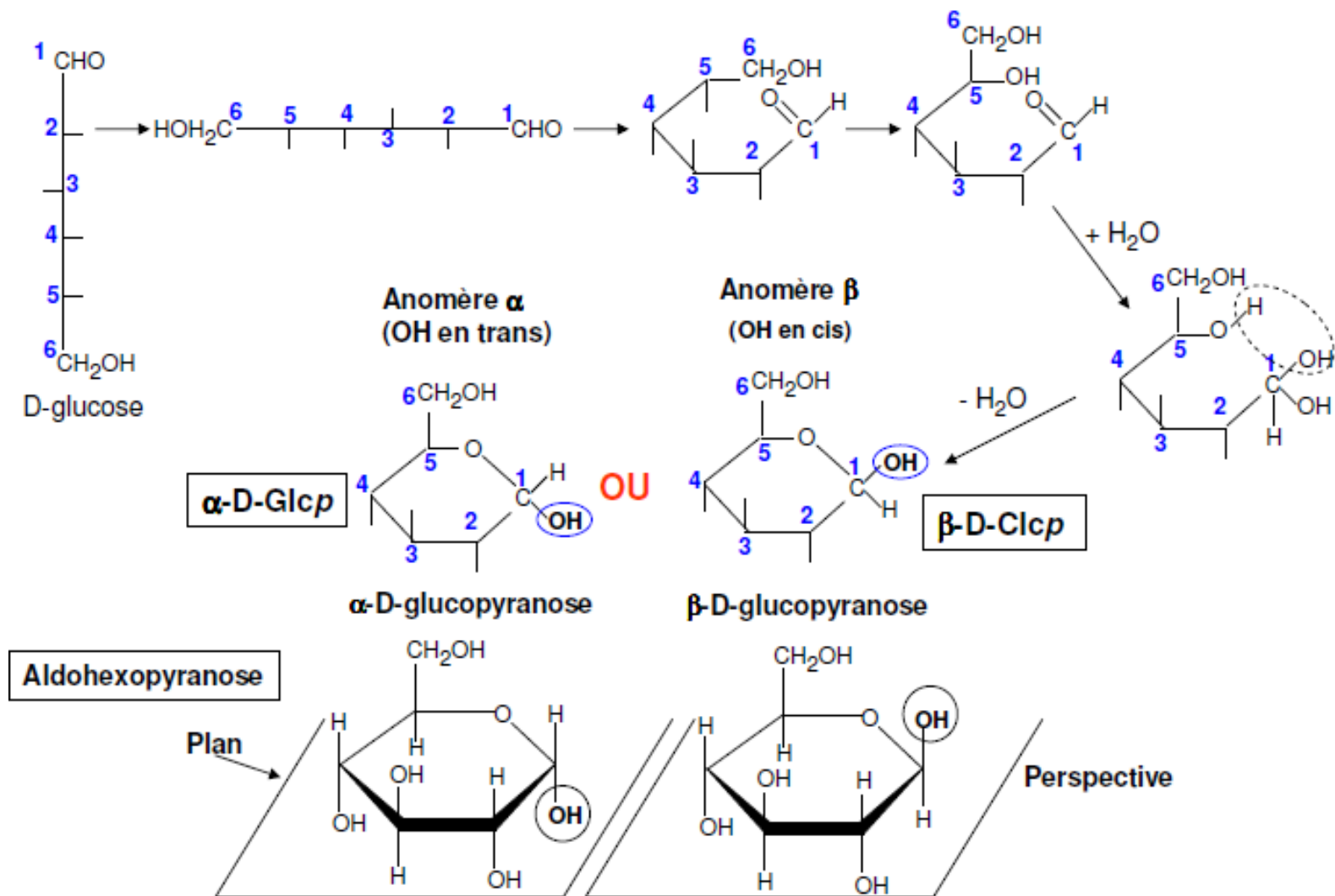
En conclusion, l'anomère α a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'anomère β .

Règle 3 : Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxydique est situé à droite, le CH₂ OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH₂OH sera en dessous du plan. Cette règle est valable quelque soit le OH entrant dans le cycle.

STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

Représentation de HAWORTH

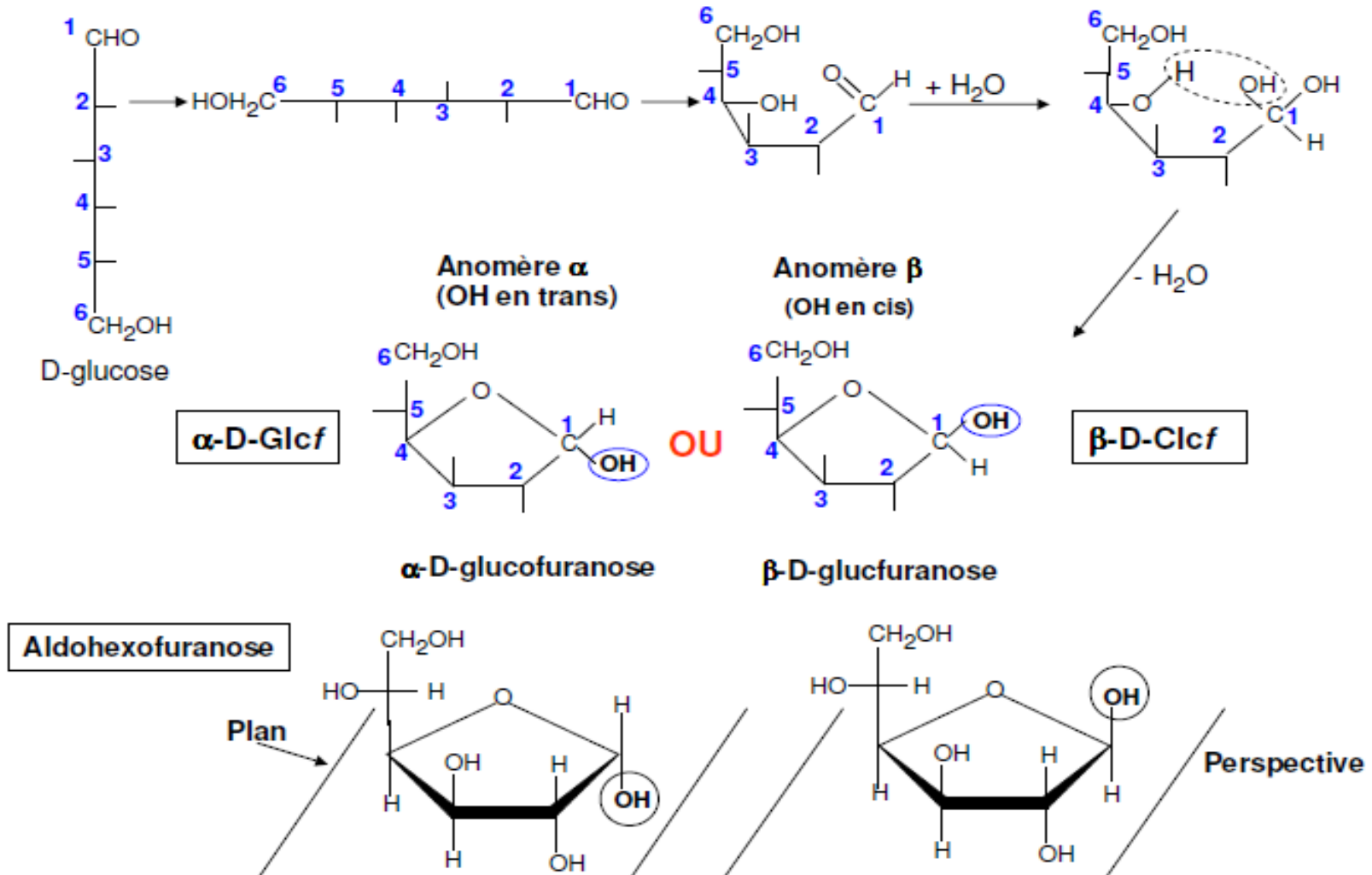
➤ Cyclisation des aldoses: formation des Pyranoses (C1-C5)



STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

Représentation de HAWORTH

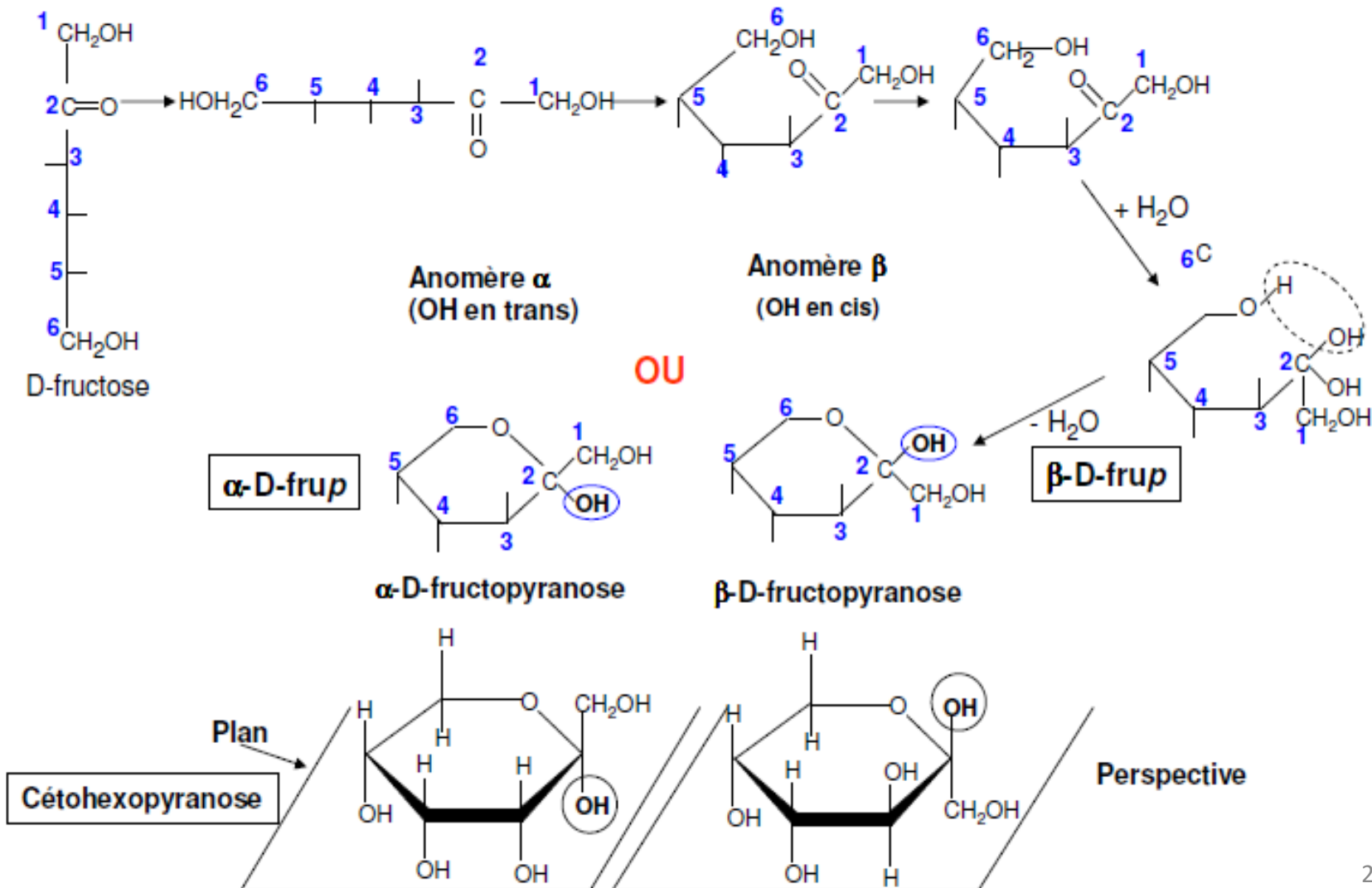
➤ Cyclisation des aldoses: formation des Furanoses (C1-C4)



STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

Représentation de HAWORTH

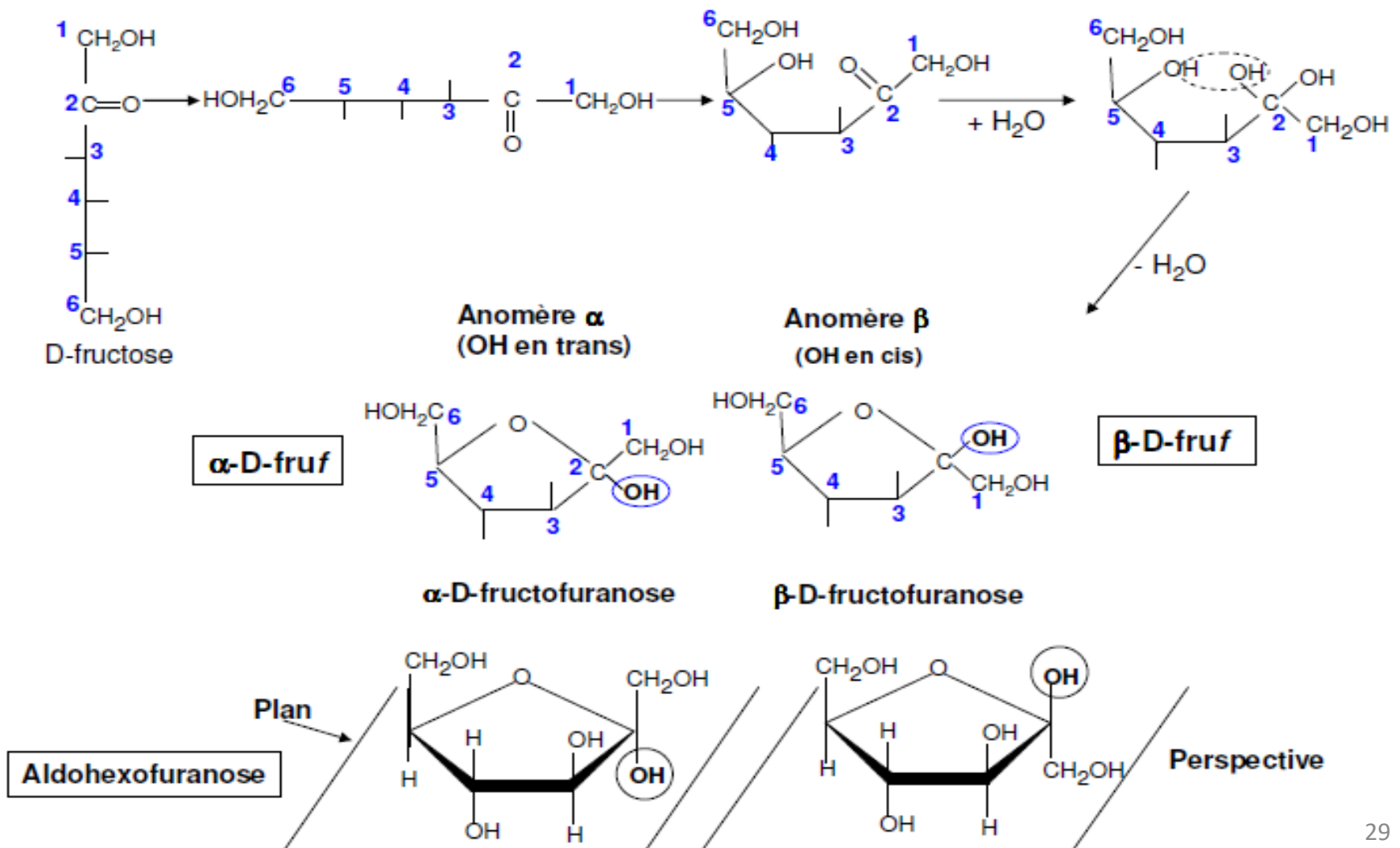
➤ Cyclisation des cétooses: **formation des Pyranoses (C2-C6)**



STRUCTURE CYCLIQUE DES OSES (suite) :

Représentation de HAWORTH

➤ Cyclisation des cétooses: formation des Furanoses (C2-C5)



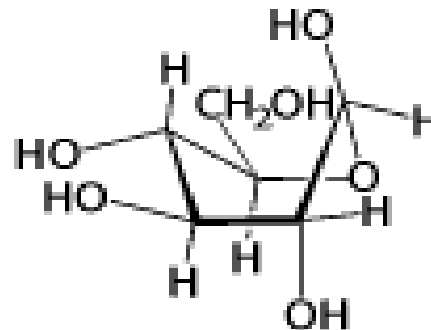
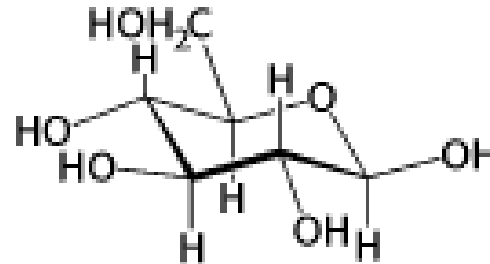
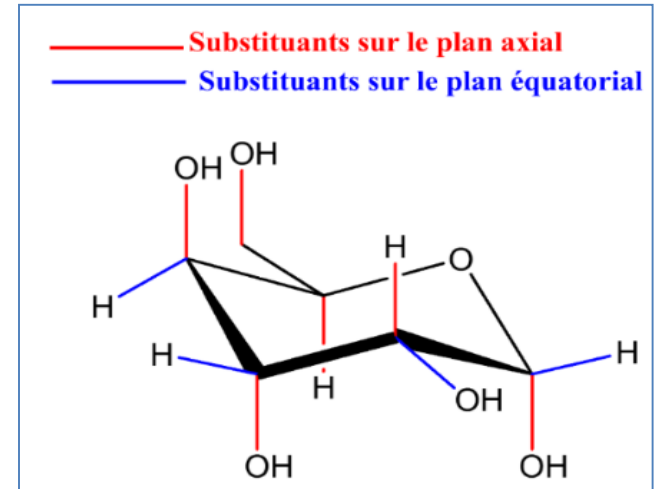
CONFORMATION SPATIALE DES OSES

Formes chaise et bateau. Conformères

L'étude cristallographique a montré que le cycle pyrane n'est pas plan. Il peut adopter 2 principales positions dans l'espace :

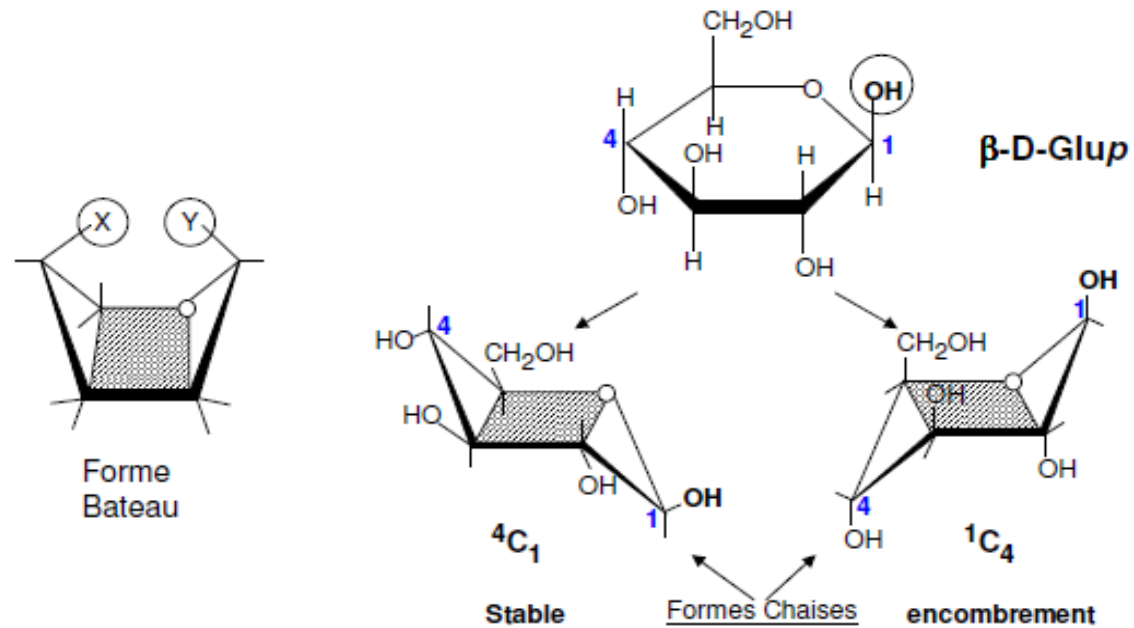
➤ La forme **chaise** qui est la plus stable

➤ La forme **bateau** qui est moins stable car elle implique des encombrements stériques importants.

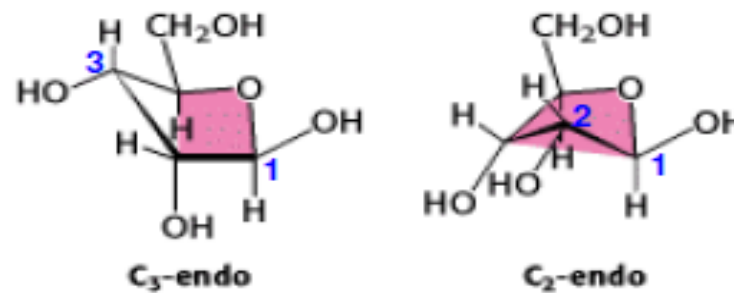


CONFORMATION SPATIALE DES OSES

Formes C1 et C4 :



Formes enveloppées :



ENANTIOMERE et IMAGE EN MIROIR

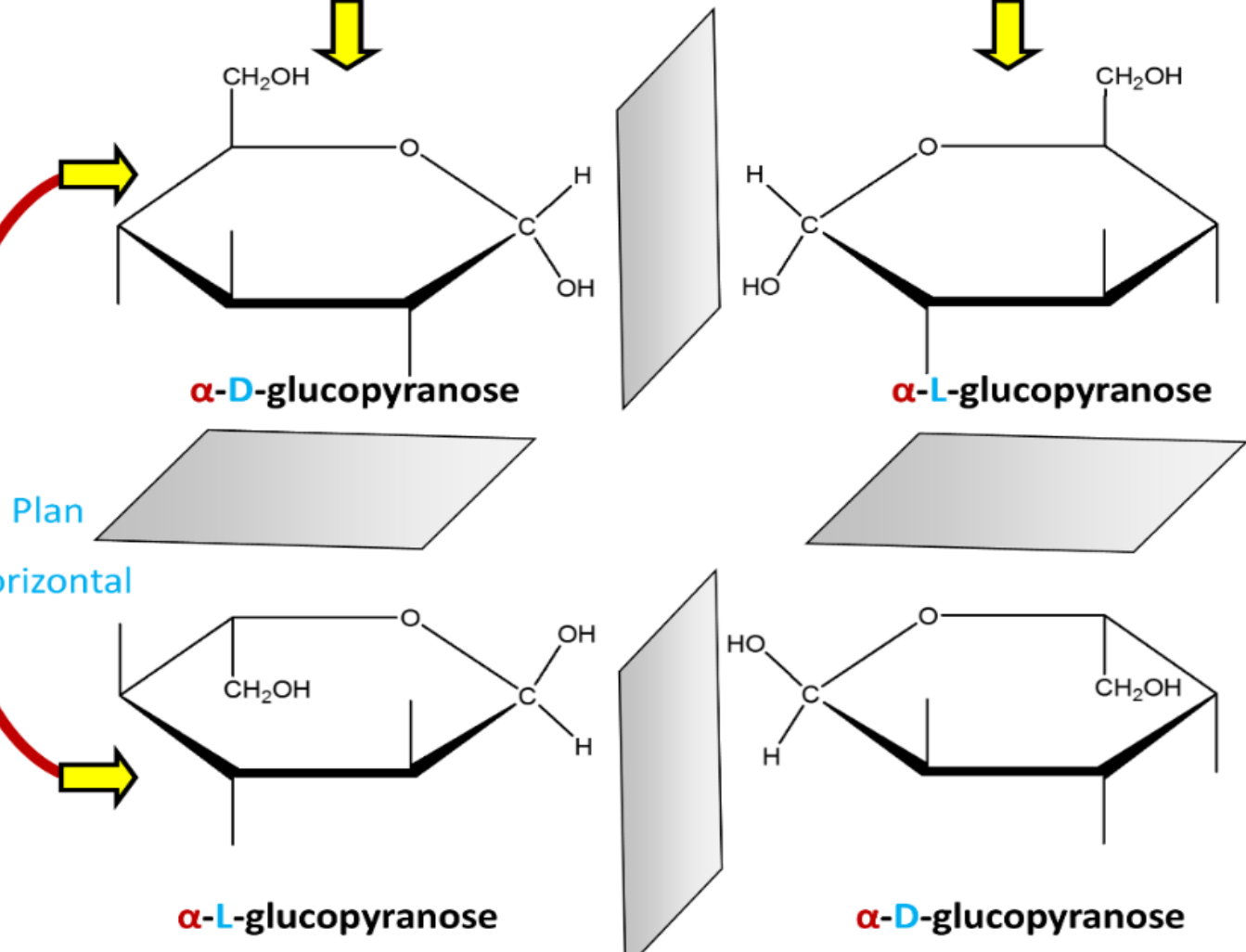
L'obtention de l'énantiomère d'un ose cyclique peut être réalisée par à un miroir horizontal ou vertical.

L'énantiomère obtenu diffère dans la série (D ou L) mais pas dans l'anomérie (α ou β). La forme L obtenue après utilisation d'un miroir vertical est caractérisée par une rotation verticale de 180° des liaisons chimiques en gardant la position des groupements hydroxyles (OH) et (CH₂OH). La forme L obtenue avec un miroir horizontal change la position des groupements hydroxyles (OH) et (CH₂OH) et garde la même position des atomes formant le cycle de la forme D.

ENANTIOMERE et IMAGE EN MIROIR

La position du pont oxydique sera inversée et les positions des OH et CH₂OH ne seront pas changées.

Plan vertical,



La position du pont oxydique ne sera pas changée et les positions des OH et CH₂OH seront inversées.

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CIMIQUES DES OSES

Solubilité :

- Les oses sont de petites molécules, très polarisables : ils sont donc très solubles dans l'eau (jusqu'à 3 M, c'est à dire 540 g.l⁻¹ !).
- Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirop (cristallisation difficile)

Pouvoir rotatoire:

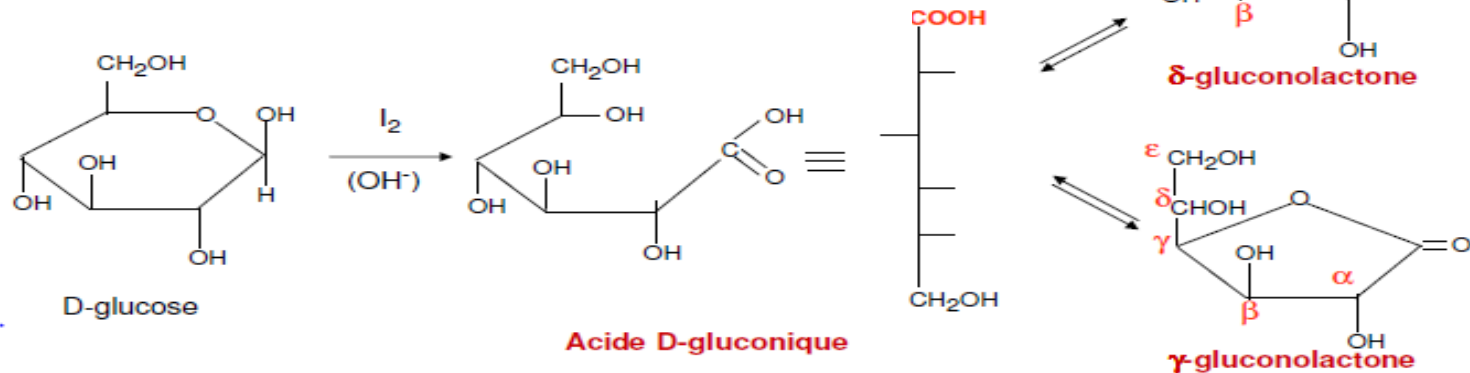
Oxydation Des Oses

– Oxydation douce en milieu alcalin :

l'aldose R-CHO s'oxyde en acide aldonique R-COOH.

Les cétooses ne sont pas oxydés.

Agents oxydants : I_2 , Br_2 , HNO_3 dilué



– Oxydation par les sels de métaux lourds :

Le pouvoir réducteur des aldoses

Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling : à chaud en milieu alcalin, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique. Exp : Action de la liqueur de fehling avec les sels cuivriques (à chaud en présence d'un ose réducteur)



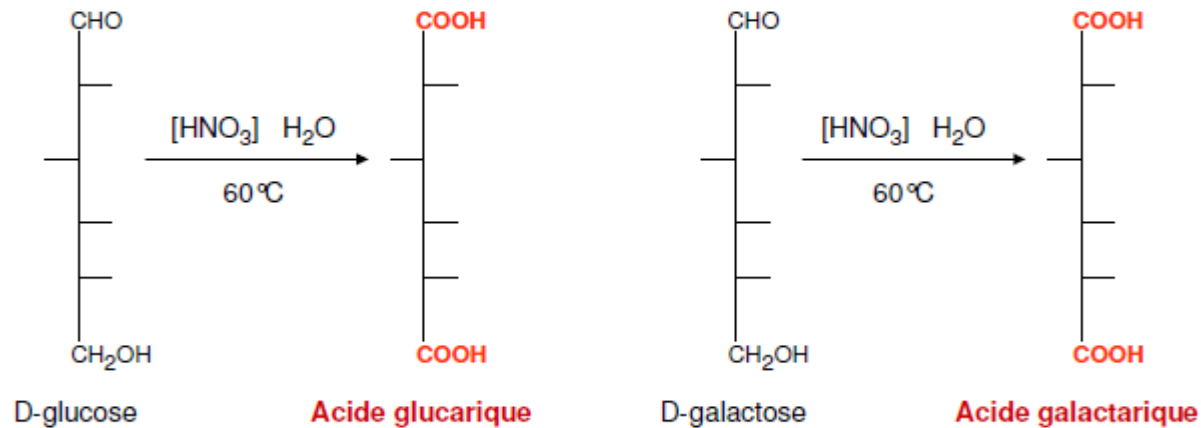
Acide aldonique

Oxydation Des Oses

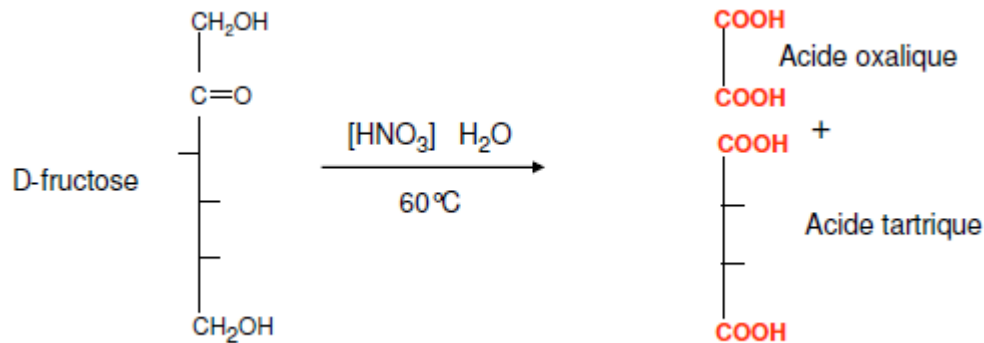
– Oxydation forte = oxydation nitrique :

L'oxydation forte d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde.

On obtient un di-acide carboxylique appelé acide aldarique.



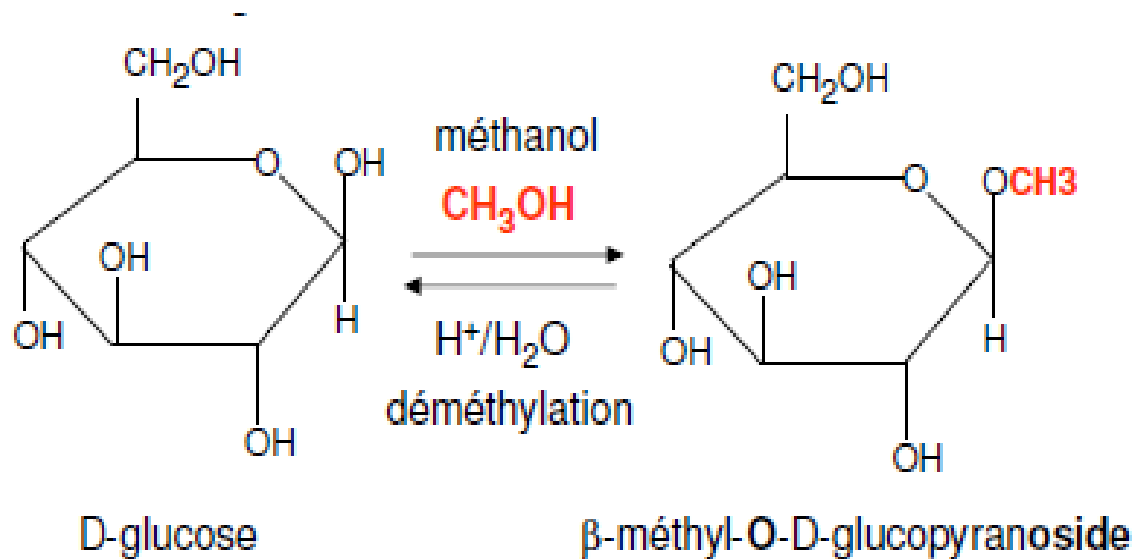
La même réaction d'oxydation provoque la coupure oxydante du squelette carboné des cétooses.



Réaction D'addition Et De Substitution

– Réaction avec les alcools et les phénols (addition) : formation d'oside

Exp : Action du méthanol sur le glucose



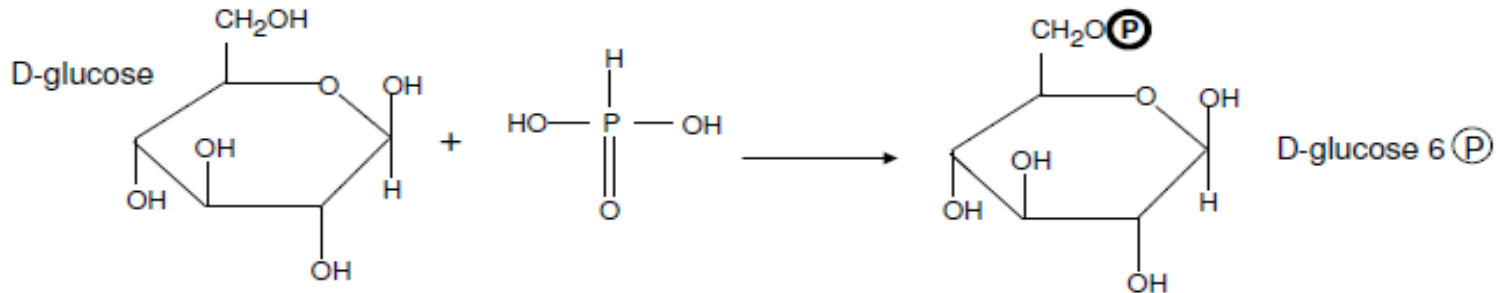
- Un **O-glycoside** n'a pas de pouvoir réducteur (il ne réduit pas les oxydes métalliques)
- Il n'est pas capable de mutarotation

Propriétés Dues À La Fonction Alcool

– Formation d'esters : alcool + acide \longrightarrow ester + eau

Des esters d'oses existent à l'état naturel.

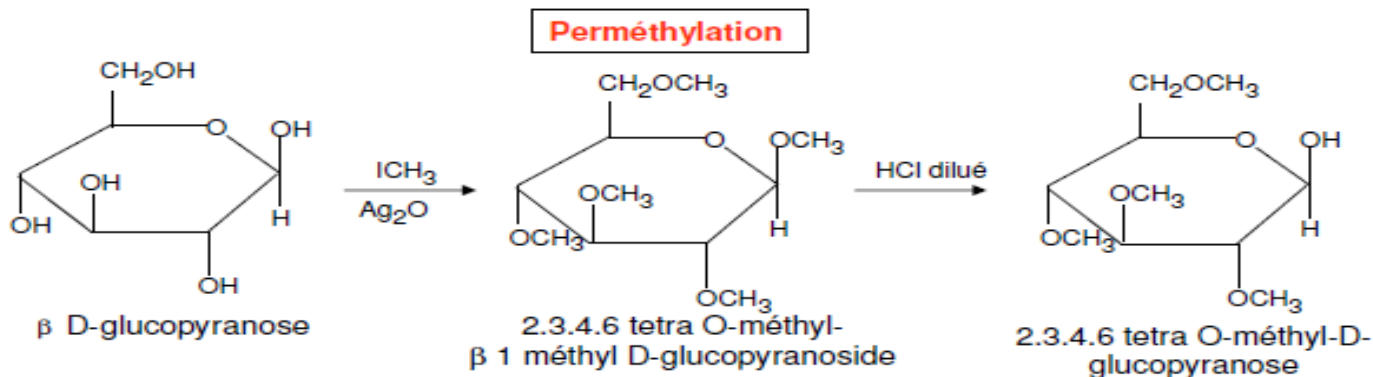
Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.



– Formation d'éthers :

Les plus utilisés sont les éthers méthyliques pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînement des holosides

Agents méthylants : ICH₃/Ag₂O ou SO₄(CH₃)₂/NaOH

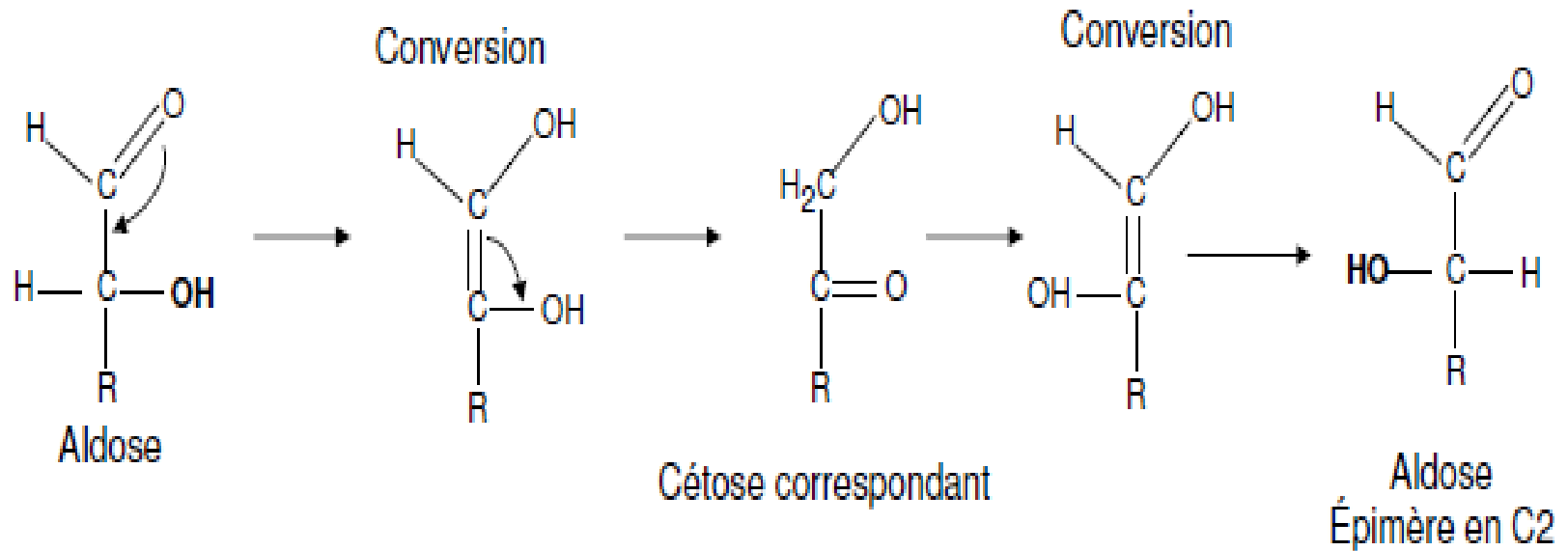


Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins

carbone voisins

– Isomérisation alcaline

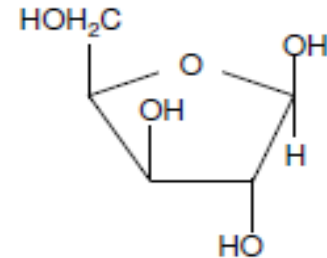
EPIMERISATION



Osés D'intérêt Biologique

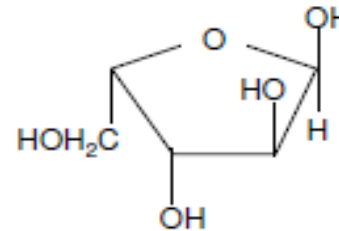
– Les pentoses

- le **D-xylose**, dans bois dont et polysides de matrices extracellulaires animales.

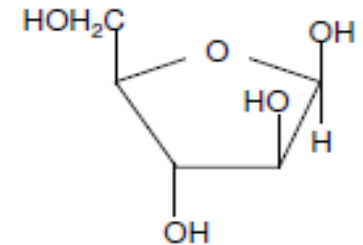


- le **L-arabinose**, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.

L-arabinose

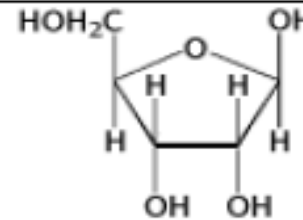


D-arabinose

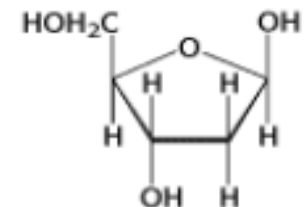


-Le **D-arabinose** lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.

- le **D-ribose** et son dérivé le **D-2-déoxyribose** entrent composition des acides nucléiques (ARN et ADN).

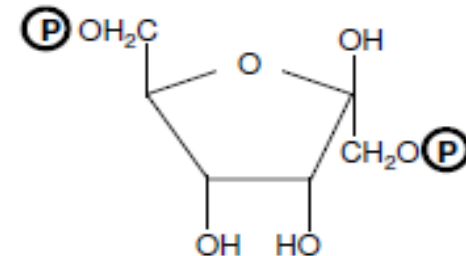


D-Ribose



2-Deoxy-D-ribose

- le **D-ribulose** cétopentose trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est fondamental dans les réactions de photosynthèse.



Osés D'intérêt Biologique

- Les hexoses

- le D-glucose

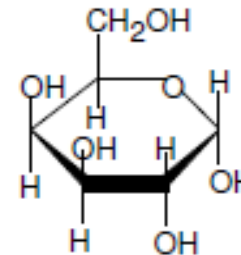
la "molécule carburant" du monde vivant.

abondant à dans miel et fruits.

Sous forme polymérisée constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal).

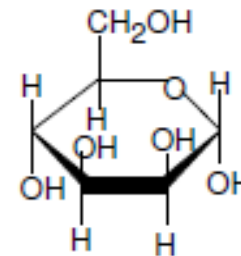
- le D-galactose

entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères.



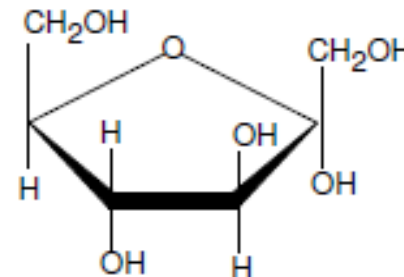
- le D-mannose

Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.



- le D-fructose

C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.



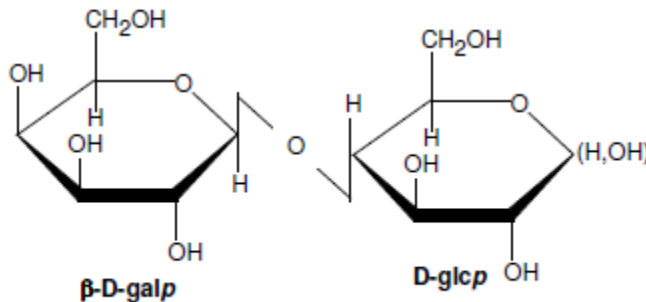
LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

Les oligosaccharides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la liaison *O-glycosidique*

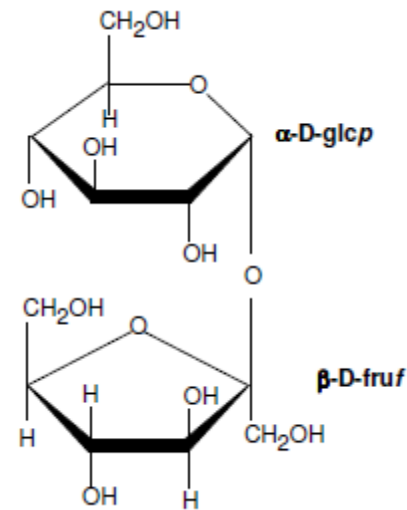
– Liaison O-glycosidique :

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

Elle aboutit à la formation d'un disaccharide (ou dioside) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un trisaccharide (ou trioside) est formé de 3 oses, etc...



Dans le lactose, la liaison O-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

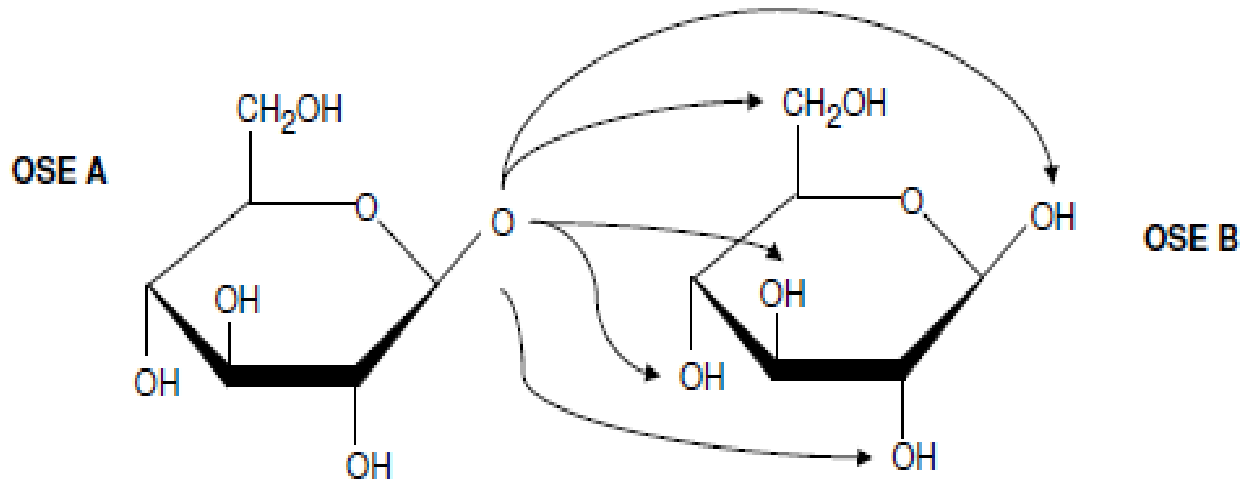


Dans le saccharose, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose

LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Diversité d'enchaînements

- Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration α : la liaisonosidique est α
- Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration β : la liaisonosidique est β



Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide:
A peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B.
A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations: α - α , α - β , β - β , et β - α .

LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Conventions d'écriture

- La liaison glycosidique bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β : cet ose est non réducteur.
- Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique nous aurons les deux formes anomères et donc le diholoside est réducteur.
- **Nomenclature conventionnelle** : génériquement le nom s'écrit :

x...osyl ((anomère) 1-> n) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

x...osyl ((anomère) 1-> 1 (anomère)) y...oside

- Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique en remplaçant le 1 par 2.

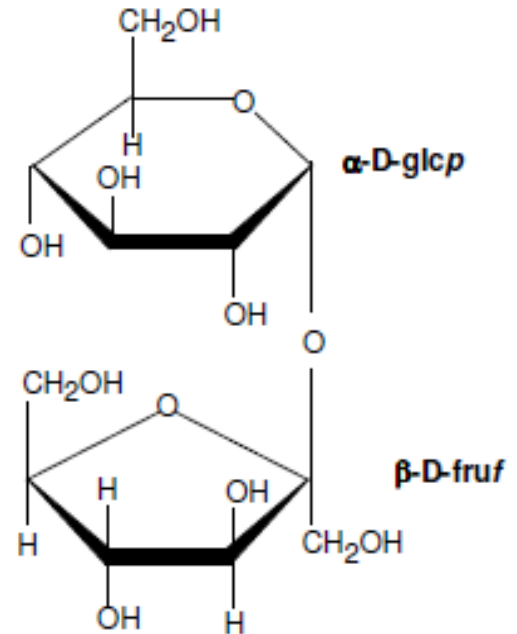
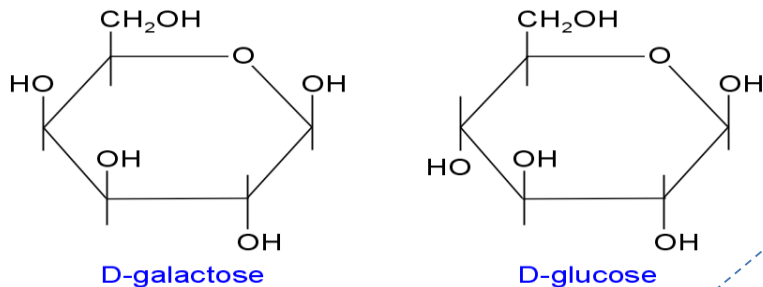
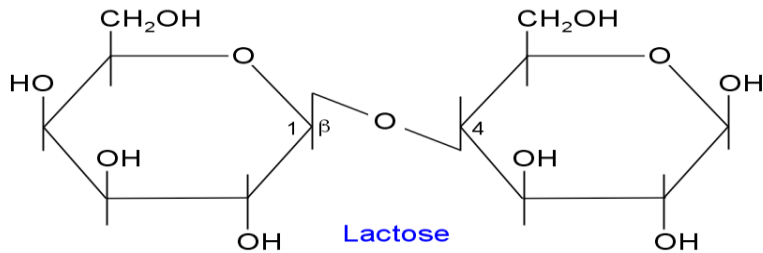
LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Diholosides :

Pour le lactose, le nom systématique complet est :

β -D-Galactopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose

Le nom abrégé est : β -D-Galp-(1→4)-D-Glcp



Pour le saccharose, le nom systématique complet est :

α -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-Fructofuranoside

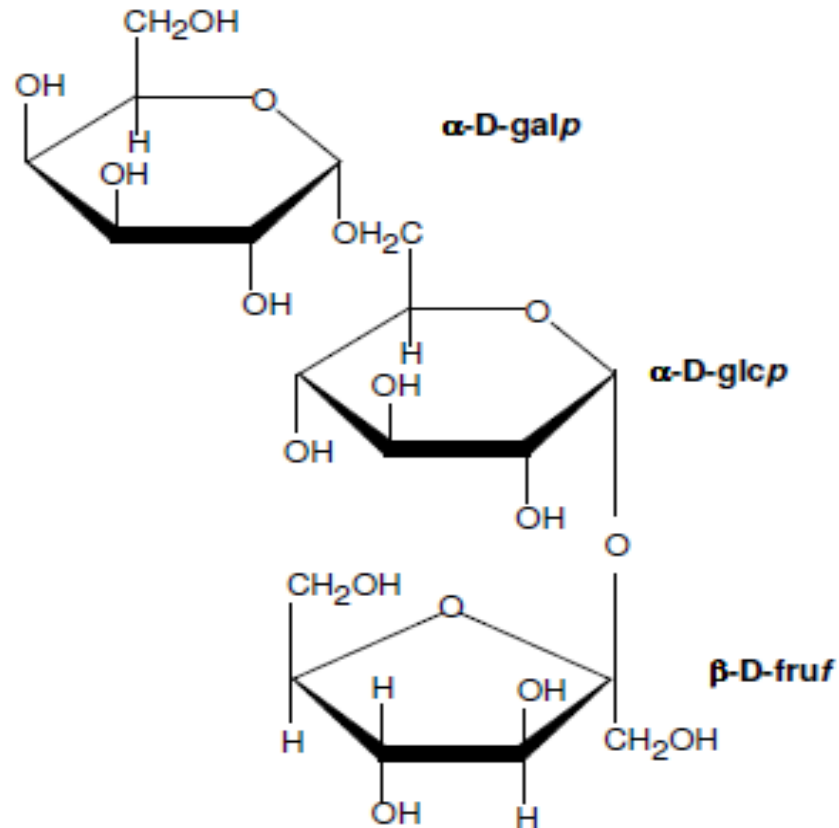
Le nom abrégé est : α -D-Glcp-(1→2)- β -D-Fruf

La nomenclature se fait de gauche vers la droite ou de haut en bas

LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Triholosides :

Raffinose :



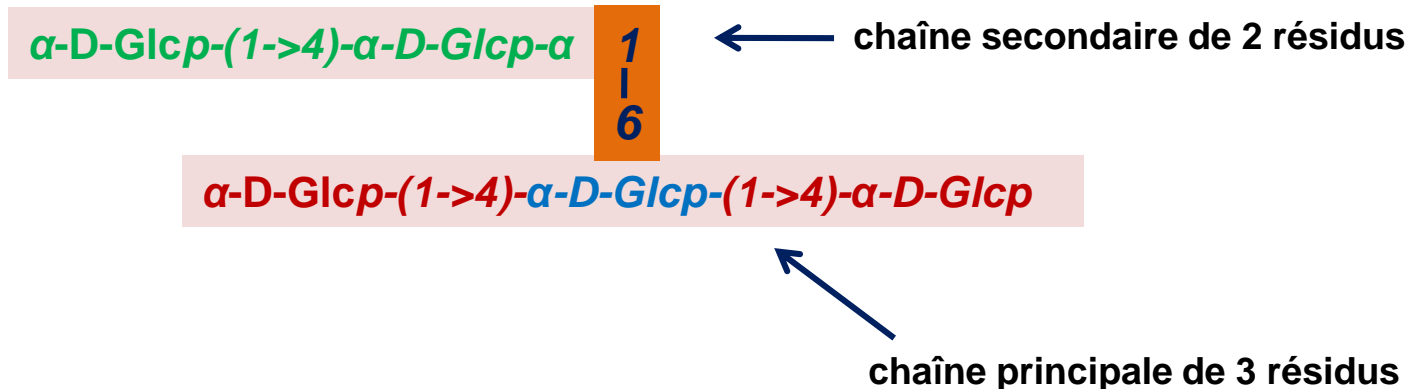
α -D-galactopyranosyl (1-6) α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranoside.

(α -D-Galp-(1->6)- α -D-Glcp-(1->2)- β -D-Fruf)

LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

Cas d'oligosaccharides ramifiés :

- Lorsqu'un même résidu d'une chaîne oligo- ou polysaccharidique est lié à plusieurs autres résidus il y'a création d'une ramification.
- L'écriture la plus simple consiste à mettre les différentes chaînes sur des lignes différentes, la chaîne la plus longue est la chaîne principale.



- L'autre écriture de ce même oligoside peut décrire toute la structure en une seule ligne. La chaîne secondaire est écrite entre crochets [], immédiatement à gauche du résidu porteur de la ramification.



LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Polysaccharides

Longs polymères de résidus monosaccharidiques

Homopolysaccharides : un seul type de monosaccharides

Hétéropolysaccharides : au moins deux types de résidus mono saccharidiques

Polysaccharides de structure (cellulose, chitine)

- insoluble
- extracellulaire

Polysaccharides de réserve (glycogène, amidon)

- généralement soluble
- intracellulaire

Polysaccharides linéaires (amylose, cellulose) ou ramifiés (glycogène, amylopectine)

Extrémités « réductrice » et non-réductrice

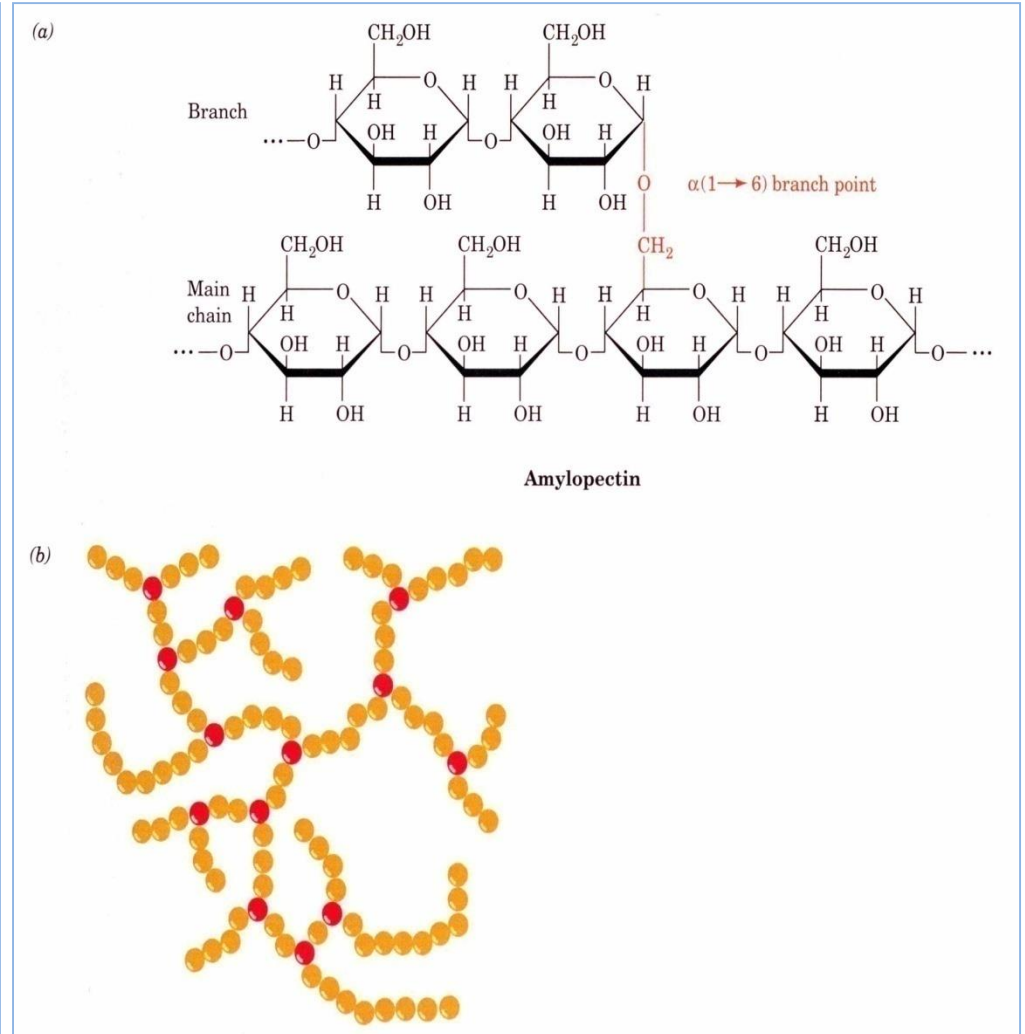
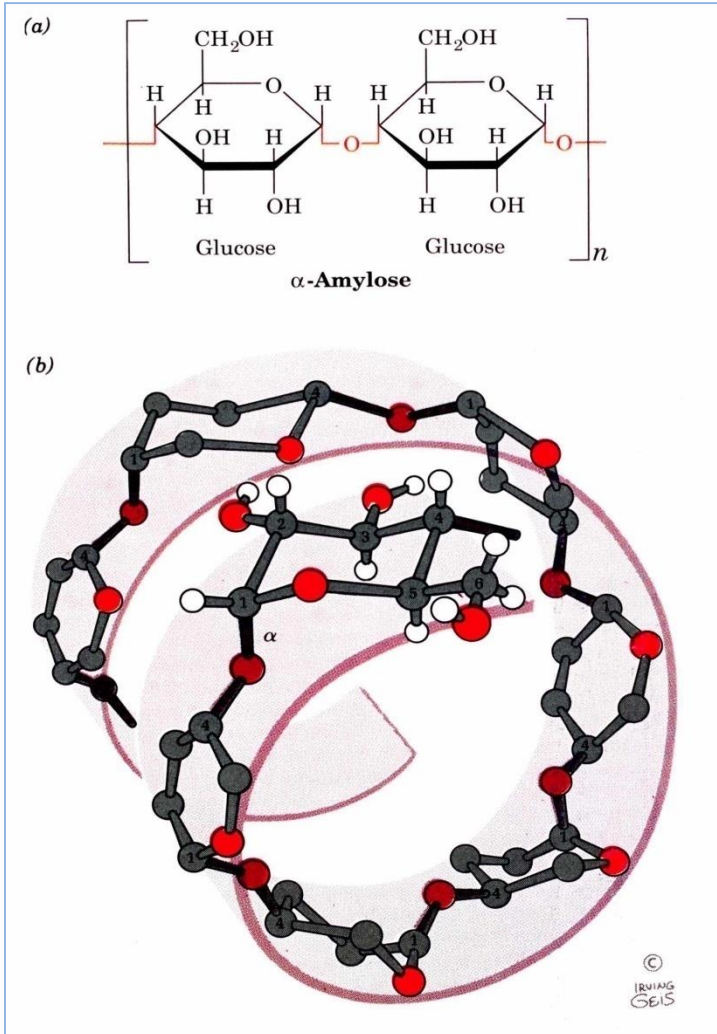
LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Homopolysaccharides

Amylose Réserve	Amylopectine (amidon) Réserve	Glycogène Réserve	Cellulose Structure Bois, coton	Chitine Structure Exosquelette
Glucose	Glucose	Glucose	Glucose	N-acetyl- glucosamine
Linéaire Alpha 1-4	Branché Alpha 1,4 Alpha 1,6 (24- 30)	Branché Alpha 1,4 Alpha 1,6 (8- 12)	Linéaire Bêta 1,4	Linéaire Bêta 1,4
≈1000 à 500 000 résidus	Jusqu'à 10⁶ résidus	Plusieurs millions	Jusqu'à 15 000	? Très grand

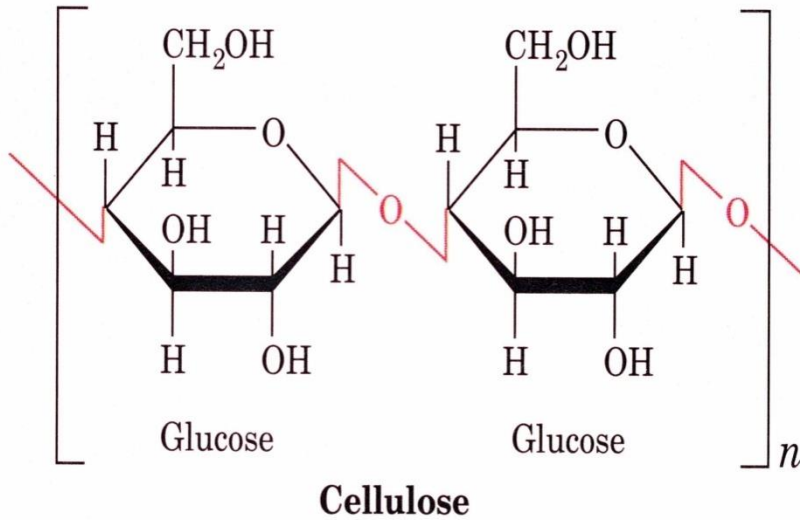
LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Homopolysaccharides

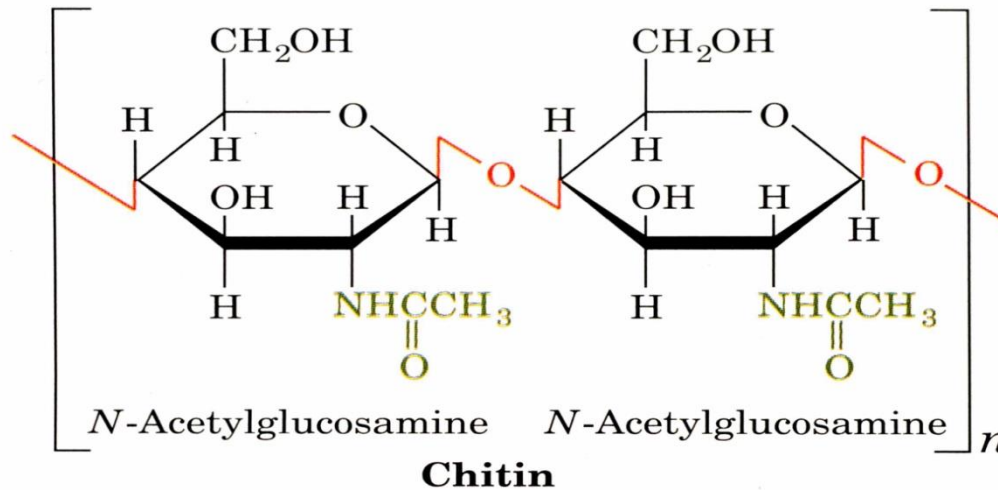
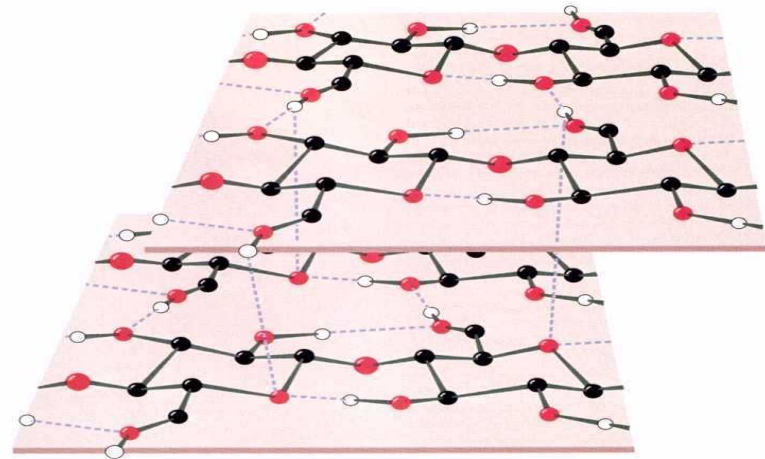


LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

- Homopolysaccharides



Disposition des chaînes glycaniques parallèles dans une microfibrille de cellulose



LES OLIGOSIDES : (OLIGOSACCHARIDES)

– Hétérosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de glycoconjugués :

- **Les Glycolipides**: polysides liés à des lipides
- **Les protéoglycannes (PG)** : polysides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)
- **Les glycoprotéines (GP)** : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)
- **Les peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides
- **Les protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose.

L'hyperglycémie du diabète insulinique favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

LES ACIDES AMINÉS - PROTÉINES

LES ACIDES AMINÉS

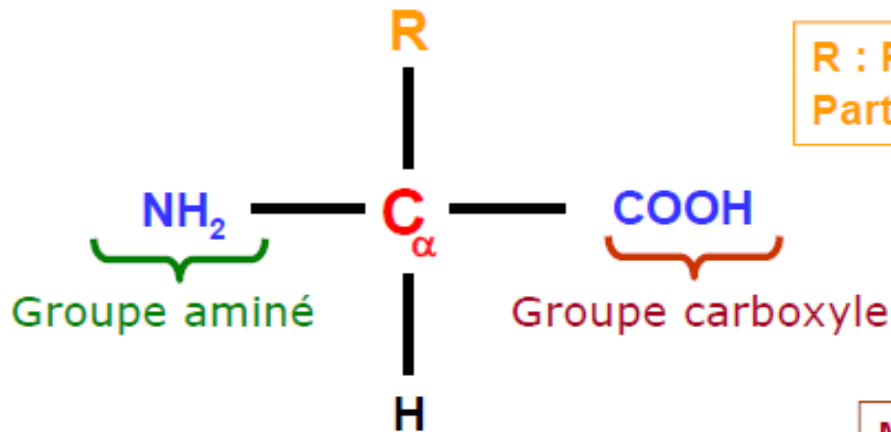
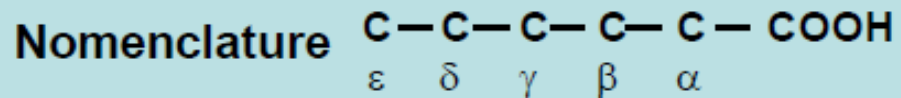
- Acides organiques contenant un groupement amine.
- Les plus communs des acides aminés sont les acides α -aminés
- Les plus communs des acides α -aminés sont ceux de la série L.
- Seulement 21 acides α -aminés L sont utilisés pour produire les protéines (il existe un 22^{ème}, la pyrrolysine, chez les bactéries méthanogènes).

Il existe quelques rares exceptions:

- Dans les protéines de la membrane bactérienne qui contiennent quelques acides aminés de la série D (D-Alanine et D-glutamine)
- Des acides aminés modifiés comme l'hydroxylysine ou l'hydroxyproline dans le collagène.

STRUCTURE DES ACIDES AMINÉS

Les acides α -aminés (AA) ont un **motif structural commun** :



R : Radical ou chaîne latérale.
Partie variable des AA.

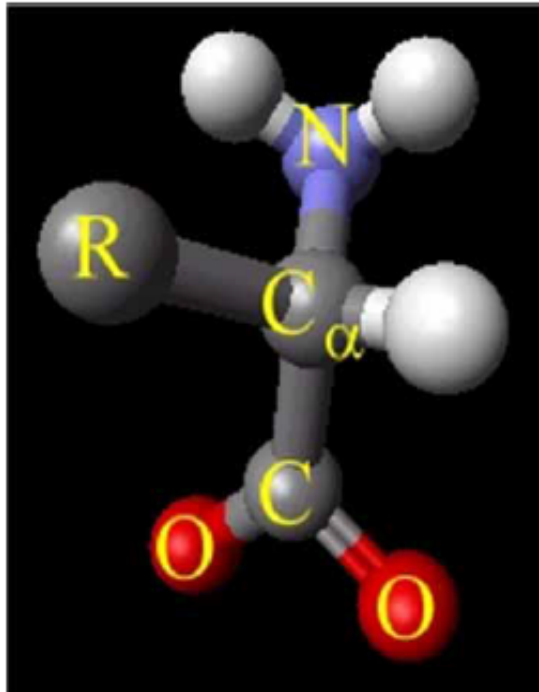
$\text{AA}_\alpha \rightarrow \text{NH}_2$ et COOH portés
par le même C.

Molécule amphotère.

Dans les protéines : **21 groupes R** \rightarrow **21 AA**.

STRUCTURE DES ACIDES AMINÉS

Stéréochimie des acides α -aminés



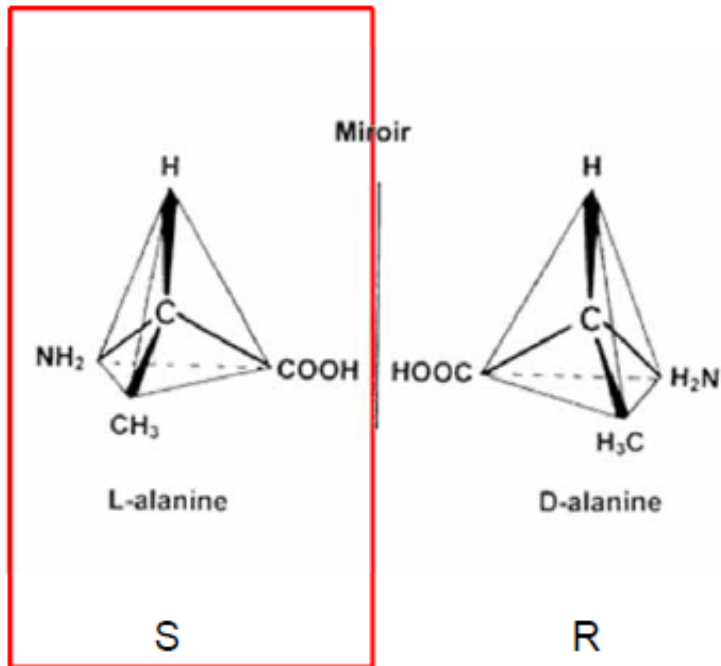
La plupart des acides aminés sont des molécules chirales car ils contiennent un carbone asymétrique.

Ce carbone, centre de la chiralité est lié à quatre substituants différents.

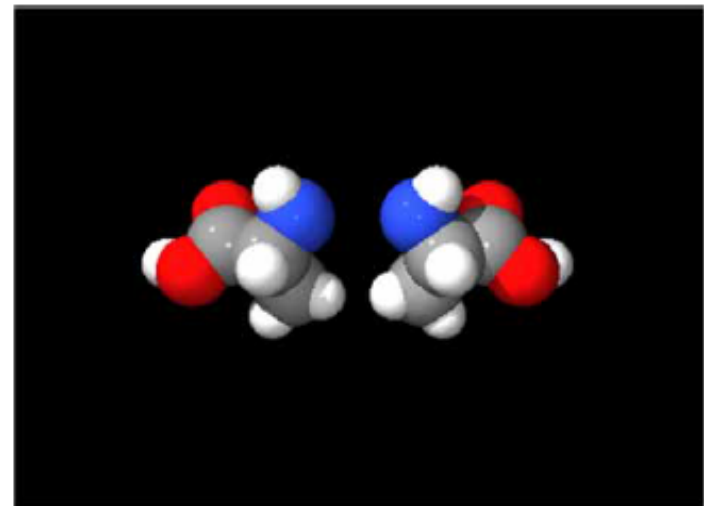
Seule la glycine ne comporte pas de carbone asymétrique et n'est donc pas une molécule chirale.

STRUCTURE DES ACIDES AMINÉS

Les acides aminés des protéines chez l'homme sont de la série L



Cahn Ingold Prelog



D- et L- Alanine

CODAGE DES ACIDES AMINÉS

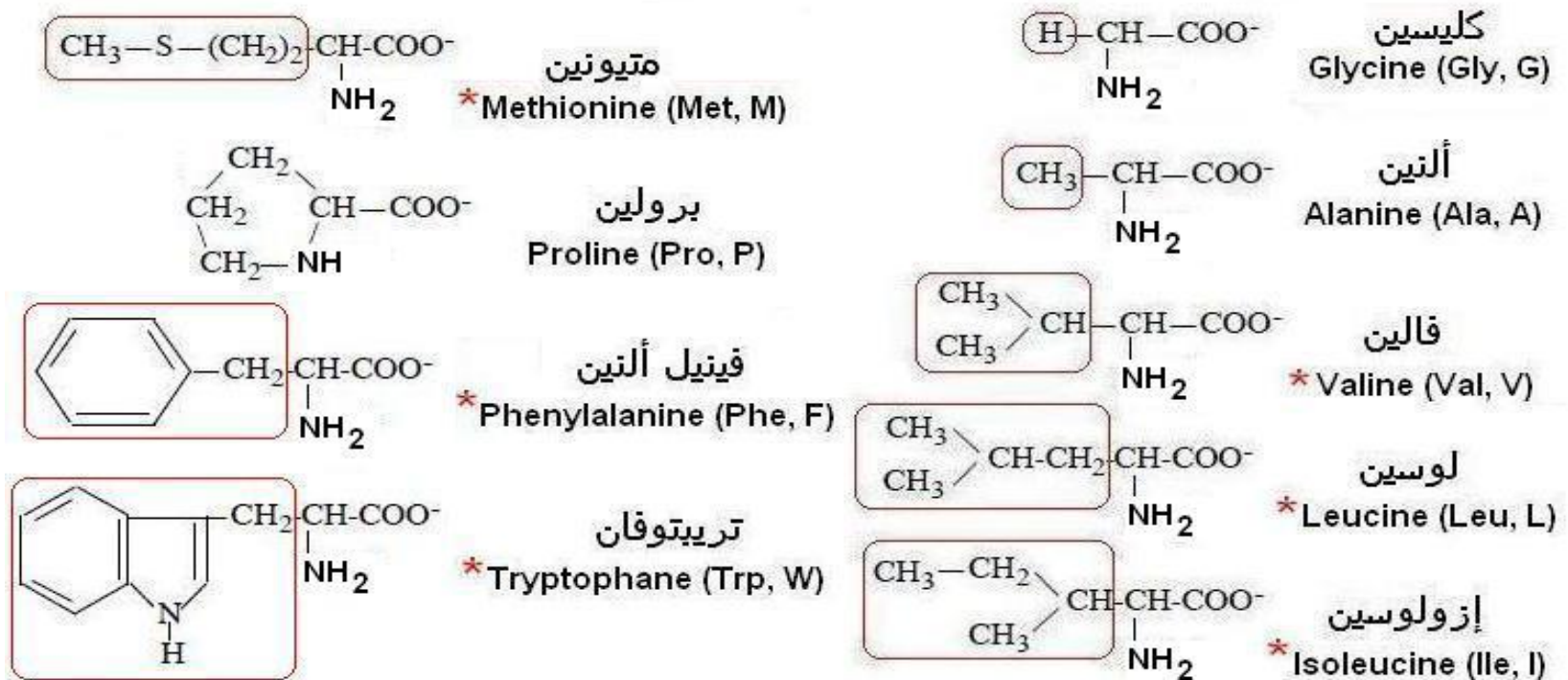
Le critère le plus utilisé pour classer les acides aminés est le degré d'ionisation du radical R. On peut classer les 20 acides aminés protéinogéniques en deux groupes selon la nature (ionisable ou non) de leur groupement latéral R :

Nom	Code à 1 lettre	Code à 3 lettres
Alanine	A	Ala
Arginine	R	Arg
Acide Aspartique	D	Asp
Asparagine	N	Asn
Cystéine	C	Cys
Glutamine	Q	Gln
Acide Glutamique	E	Glu
Glycine	G	Gly
Histidine	H	His
Isoleucine	I	Ile
Leucine	L	Leu
Lysine	K	Lys
Méthionine	M	Met
Phénylalanine	F	Phe
Proline	P	Pro
Sélocystéine	U	Sec
Sérine	S	Ser
Thréonine	T	Thr
Tryptophane	W	Trp
Tyrosine	Y	Tyr
Valine	V	Val

CALCIFICATION DES ACIDES AMINÉS

Acides aminés apolaires (hydrophobes) :

Le groupement latéral de ces acides aminés est non polaire c'est-à-dire non ionisable. Ces acides aminés sont dits aussi hydrophobes car du fait de la nature non chargée de leur R « fuient l'eau » et préfèrent les molécules neutres et solvants non polaires



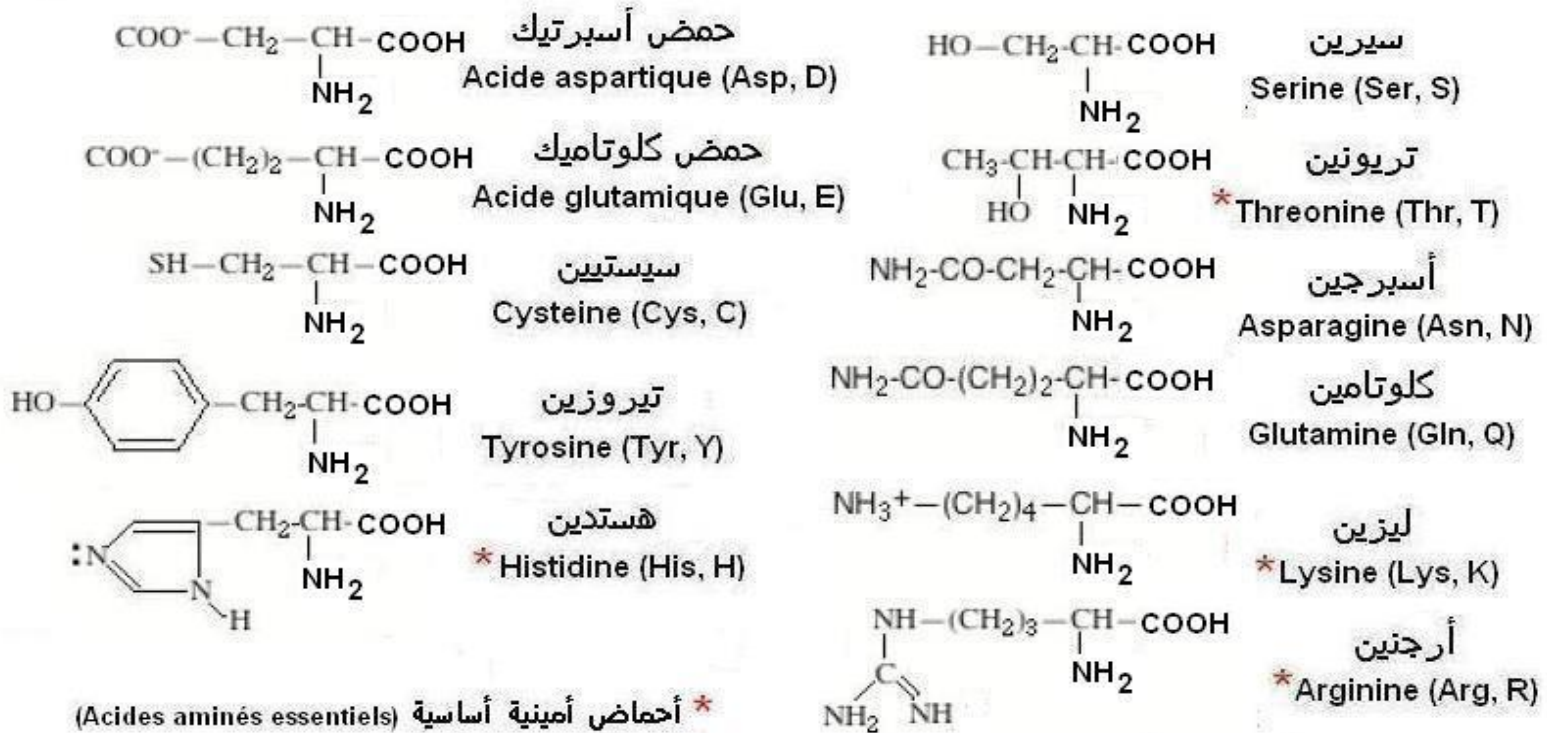
أحماض أمينية لا قطبية Acides aminés apolaires

* أحماض أمينية أساسية (Acides aminés essentiels)

CALCIFICATION DES ACIDES AMINÉS

Acides aminés polaires (hydrophiles) :

Le radical de ces acides aminés a un caractère polaire qui peut être un groupement acide, amide, alcool ou amine. Le classement de la polarité de ces acides aminés dépend de la nature de ce groupement. Ainsi, dans l'ordre de polarité croissante on a Ala, Lys, Ser, Glu, Asp, Gln car le COOH est plus polaire que le OH qui est lui plus polaire que le groupement amine.



(Acides aminés essentiels) * أحماض أمينية أساسية

أحماض أمينية قطبية Acides aminés polaires

CALCIFICATION DES ACIDES AMINÉS

.En prenant comme référence le pH7 (pH physiologique) et selon le pK de leur R, les acides aminés polaires peuvent être classés en :

Acides aminés polaires non chargés à pH 7 : Ser, Thr, Cys, Phe, Tyr, Gln, ,ASn

Acides aminés polaires chargés positivement Lys, Arg, His

Acides aminés polaires chargés négativement : Glu, Asp

CALCIFICATION DES ACIDES AMINÉS

Autre classification :

On peut aussi classer les acides aminés selon d'autres propriétés comme la composition atomique de leur radical:

- Les acides aminés apolaires ont leur radical R essentiellement formé de C et H sont dits **aliphatiques**
- **Acides aminés alcool** : Ser, Thr.
- **Acides aminés aromatiques** : Phe, Tyr, Trp
- **Acides aminés soufrés** : Cys

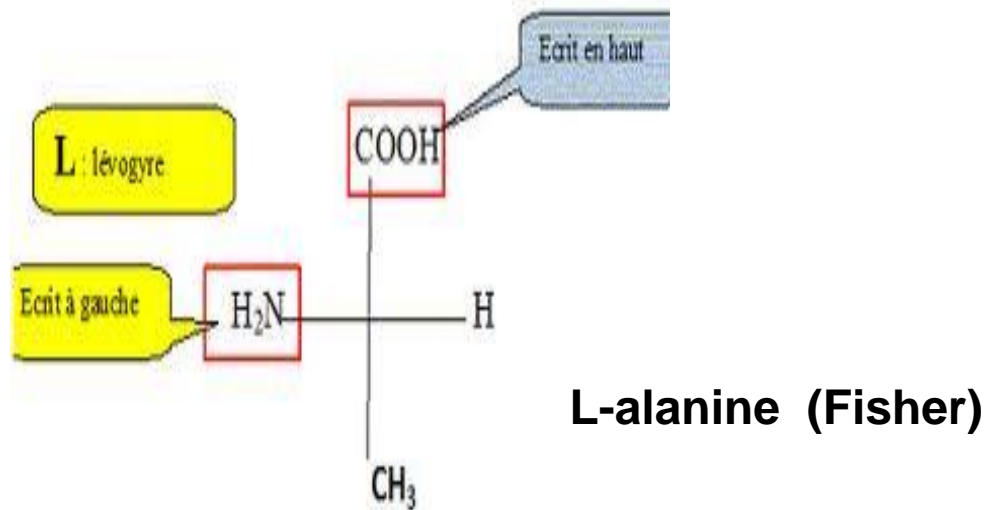
Acides aminés essentiels :

Contrairement aux plantes, les animaux ne peuvent pas synthétiser certains acides aminés nécessaires à leur croissance. Ces acides aminés sont dits essentiels Lys, Try, His (chez les enfants), Val, Leu, Iso, Phe, Thr et Met.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

- Pouvoir rotatoire :

-A l'exception de la glycine tous les acides aminés sont des molécules chirales. Comme déjà indiqué chez les oses, ils possèdent donc des stéréo-isomères. De plus, si un acide aminé contient 1 C*, il existe sous forme d'un couple énantiomères (D, L) image symétrique et non superposable l'un de l'autre. Dans la nature, les acides aminés se trouvent sous leur forme L.



Chaque stéréo-isomère est doué d'activité optique : il possède son pouvoir rotatoire spécifique.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

- Ionisation : Propriétés acide-base des acides aminés

Les groupements α -COOH et α -NH₂ sont capables de s'ioniser. L'équilibre de cette ionisation est respectivement :



Comme écrit ci-dessous, les groupements carboxyle et amine peuvent être considérés comme des groupements acides faibles.

La force acide du groupement α -COOH est définie par la constante d'association :

$$K_a = \frac{[\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]} \quad (1)$$

$$K_a / [\text{H}^+] = [\text{COO}^-] / [\text{R-COOH}]$$

$$\log (K_a / [\text{H}^+]) = \log([\text{COO}^-] / [\text{R-COOH}])$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{COO}^-] / [\text{R-COOH}]) \quad (2)$$

Le rapport carboxyl déprotonné et non déprotonné dépend donc de la constante K_a ($\text{p}K_a$) et du pH du milieu.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

- Ionisation : Propriétés acide-base des acides aminés

Le même raisonnement montre que rapport forme protonnée et non protonnée du groupement amine dépend de la constante K de ce groupement et du pH

$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{R-NH}_3^+]} \quad (1)$$

$$\frac{K_b}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_b + \log\left(\frac{[\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]}\right) \quad (2)$$

le groupement latéral (si ionisable) aura aussi son pK_r. Donc, en résumé la charge nette peut ainsi être calculée comme la somme des trois charges sur les trois groupements de l'acide aminé. Donc, quand le pH du milieu change, la charge nette de l'acide aminé (ou de la protéine) change aussi. C'est ce que l'on observe lors de la titration d'un acide aminé (ou d'une protéine). Quand la charge nette est nulle, le pH sera équivalent au point isoélectrique : pI.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

Notion du pHi

La charge nette d'un acide aminé peut être déduite directement à partir du pHi. En effet, les pk des groupements ionisables d'un acide amine ou d'une protéine peuvent être mis dans une seule valeur qui est la moyenne des pK des groupements ionisables de l'acide aminé (ou de la protéine). Il permet donc de déterminer directement la charge globale par comparaison directe entre le pHi et le pH du milieu.

Calcul du pHi d'un acide aminé :

* Acides aminés apolaires :

$$pH_i = (pK_1 + pK_2) / 2$$

pK1 : pK du groupement α -COOH

pK2 = pK du groupement α -NH₂

*Acides aminés à radical polaire positivement chargé :

$$pH_i = (pK_2 + pK_r) / 2$$

pK2 = pK du groupement α -NH₂

pK_r = pK du groupement latéral

* Acides aminés à radical polaire négativement chargé :

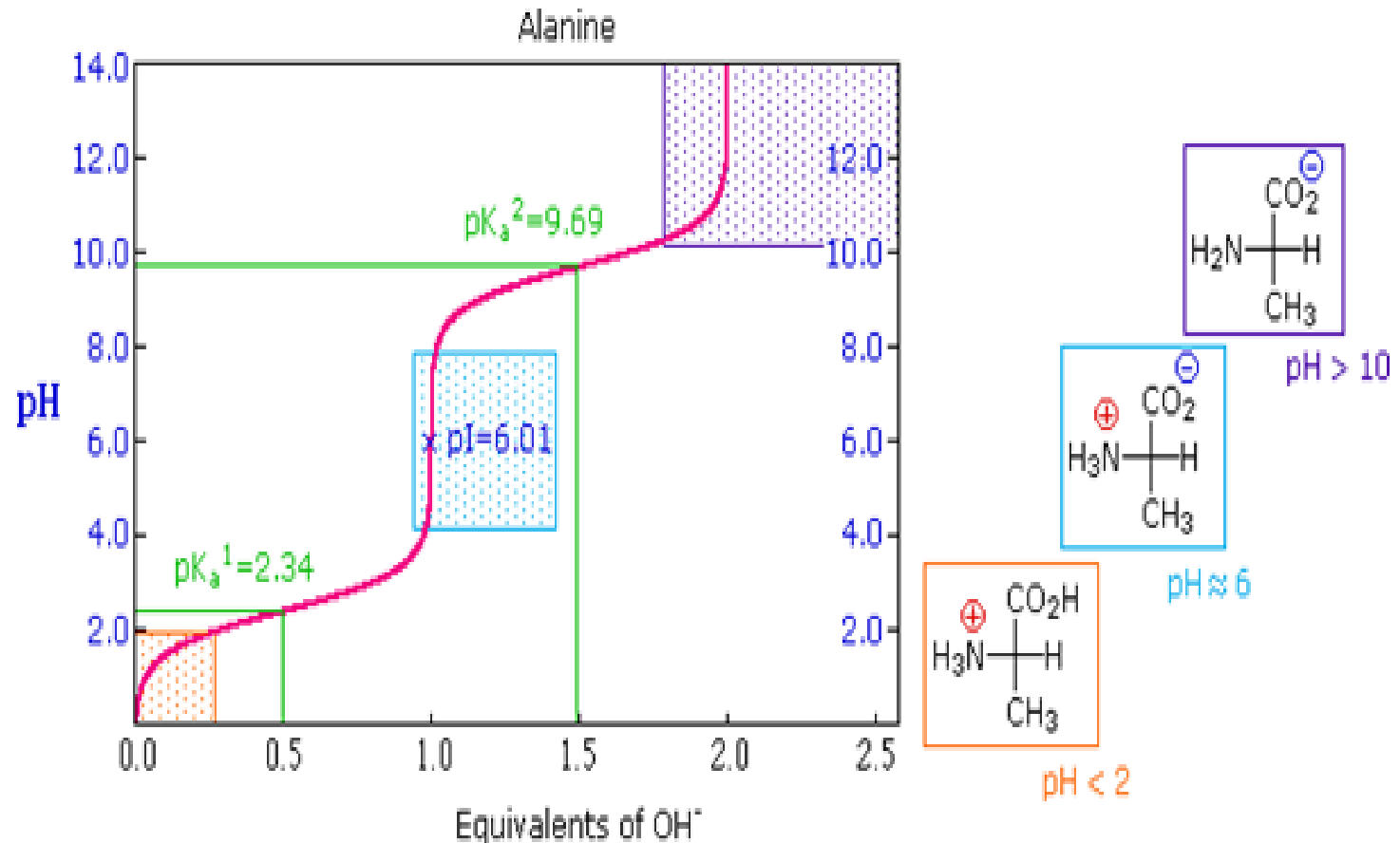
$$pH_i = (pK_1 + pK_r) / 2$$

pK1 : pK du groupement α -COOH

pK_r = pK du groupement latéral

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

Titration d'un acide aminé (alanine) montrant les différentes formes ioniques



QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

Déduction de la charge d'un acide aminé (ou protéine) à partir du pHi :

L'acide aminé (ou la protéine) prend une charge nette :

- négative si son pHi est $<$ au pH du milieu
- positive si son pHi est $>$ au pH du milieu
- neutre si son pHi est $=$ au pH du milieu

Constantes caractéristiques des différents acides aminés

Nom	Code		pKa du COOH	pKa du NH ₃	pKa de la chaîne latérale	Poids Moléculaire	Occurrence moyenne dans les protéines (%)
Alanine	ALA	A	2,3	9,7	-	89,09	9,0
Arginine	ARG	R	2,2	9,0	12,5	174,20	4,7
Asparagine	ASN	N	2,0	8,8	-	132,12	4,4
Acide Aspartique	ASP	D	2,1	9,8	3,9	133,10	5,5
Cystéine	CYS	C	1,8	10,8	8,3	121,15	2,8
Glutamine	GLN	Q	2,2	9,1	-	146,15	3,9
Acide Glutamique	GLU	E	2,2	9,7	4,2	147,13	6,2
Glycine	GLY	G	2,3	9,6	-	75,07	7,5
Histidine	HIS	H	1,8	9,2	6,0	155,16	2,1
Isoleucine	ILE	I	2,4	9,7	-	131,17	4,6
Leucine	LEU	L	2,4	9,6	-	131,17	7,5
Lysine	LYS	K	2,2	9,0	10,0	146,19	7,0
Méthionine	MET	M	2,3	9,2	-	149,21	1,7
Phénylalanine	PHE	F	1,8	9,1	-	165,19	3,5
Proline	PRO	P	2,0	10,6	-	115,13	4,6
Sérine	SER	S	2,2	9,2	-	105,09	7,1
Thréonine	THR	T	2,6	10,4	-	119,12	6,0
Tryptophane	TRP	W	2,4	9,4	-	204,23	1,1
Tyrosine	TYR	Y	2,2	9,1	10,1	181,19	3,5
Valine	VAL	V	2,3	9,6	-	117,15	6,9

Non identifié

X

Masse molaire moyenne d'un acide aminé: 110 g/mol

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

- Propriétés spectrales des acides aminés : Absorption de la lumière UV

Les protéines comme beaucoup d'autres molécules absorbent la lumière à des longueurs d'onde données. En particulier, du fait de la présence du Trp, Tyr, et Phe qui contiennent des anneaux aromatiques conjugués. Les protéines absorbent la lumière dans la gamme ultraviolette (UV).

La quantité de lumière absorbée par une solution protéique de concentration [C] est mesurée par la loi de Bière-Lambert :

$$\text{D.O.} = A = \log (I_0/I) \quad (1)$$

I_0 : intensité de la lumière incidente

I : intensité de la lumière transmise

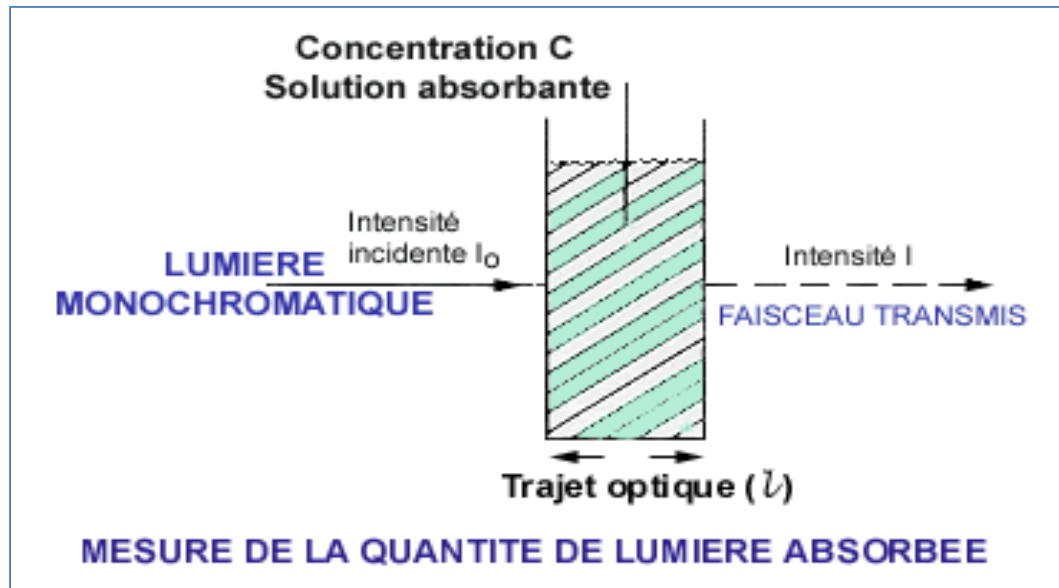
$$\text{D.O.} = A = E.C L \quad (2)$$

- (D.O) = densité optique
- A = absorbance
- E est le coefficient unitaire d'absorption (molaire ou en %)
- L est le trajet optique (largeur de la cuve d'absorption) en cm
- C est la concentration la protéine en mol/L ou g/l selon l'unité de E

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

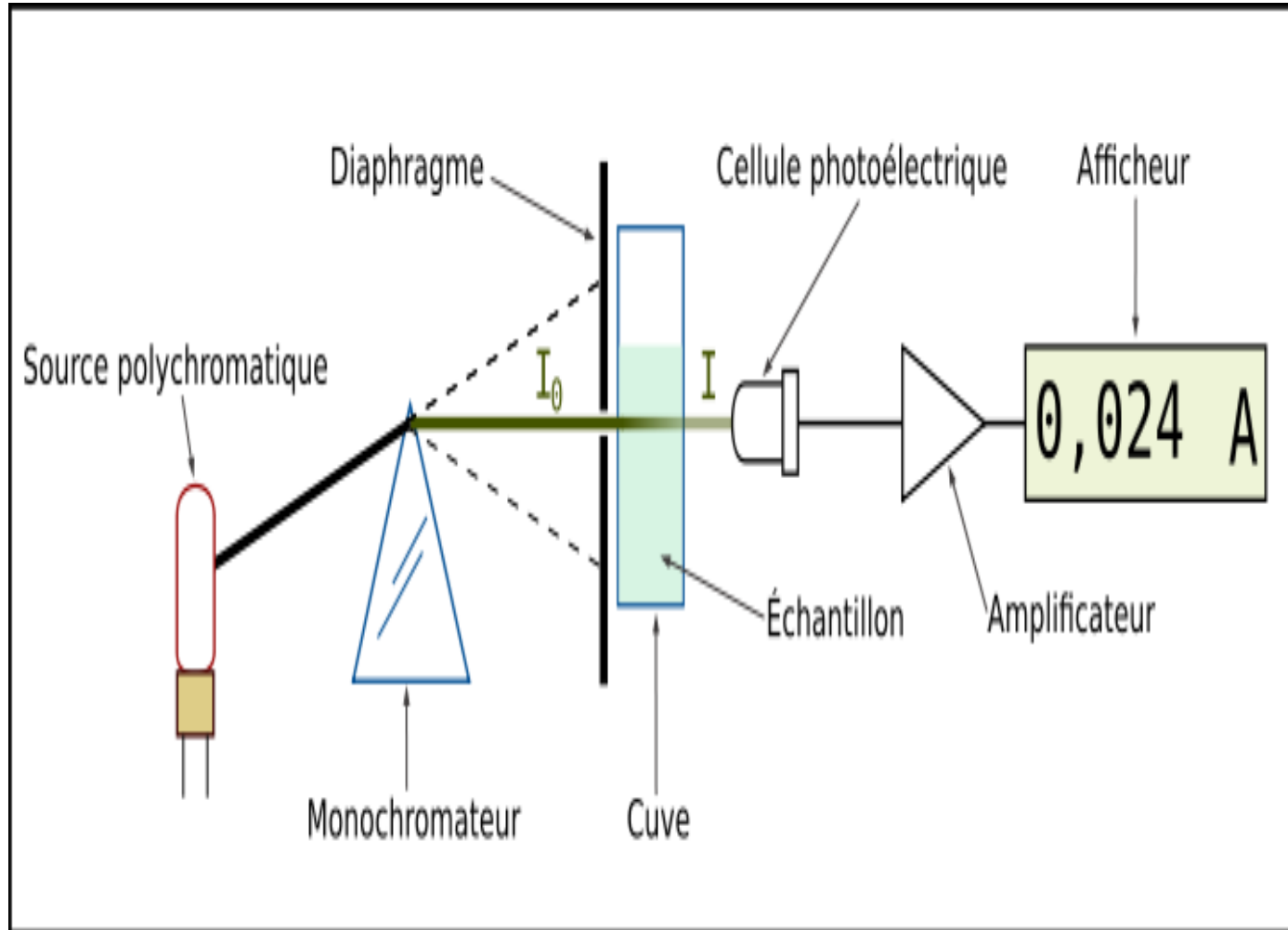
- Propriétés spectrales des acides aminés : Absorption de la lumière UV

- Les coefficients d'extinction (ou les coefficients d'absorption molaires) de ces trois acides aminés sont : Coefficient d'extinction d'acide aminé e (lmax) Trp $5.050 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (280 nanomètre) Tyr $1.440 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (274 nanomètre) Phe $220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (257 nanomètre).
- En général, le dosage des protéines se fait en UV à 280 nm. Il peut se faire dans le visible (longueur d'onde $>340 \text{ nm}$) en utilisant des techniques colorimétriques spécifiques (Biuret, Bradford).
- Dans les deux cas l'appareil de mesure est un spectrophotomètre qui fait la mesure de I_0 et I et fait la synthèse des deux valeurs en affichant l'absorbance A .



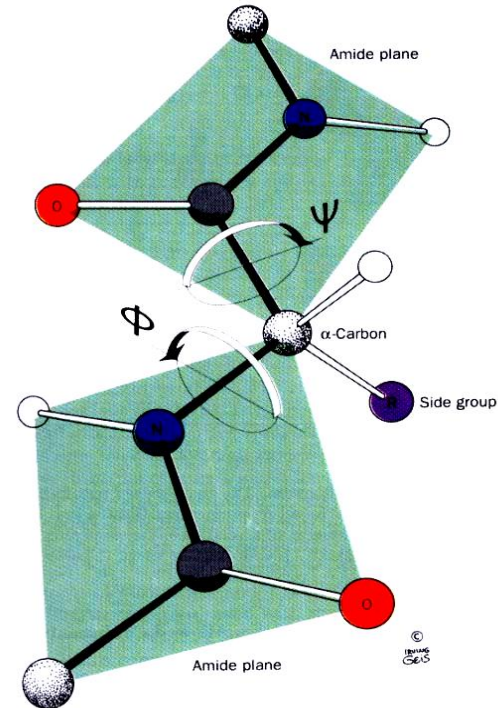
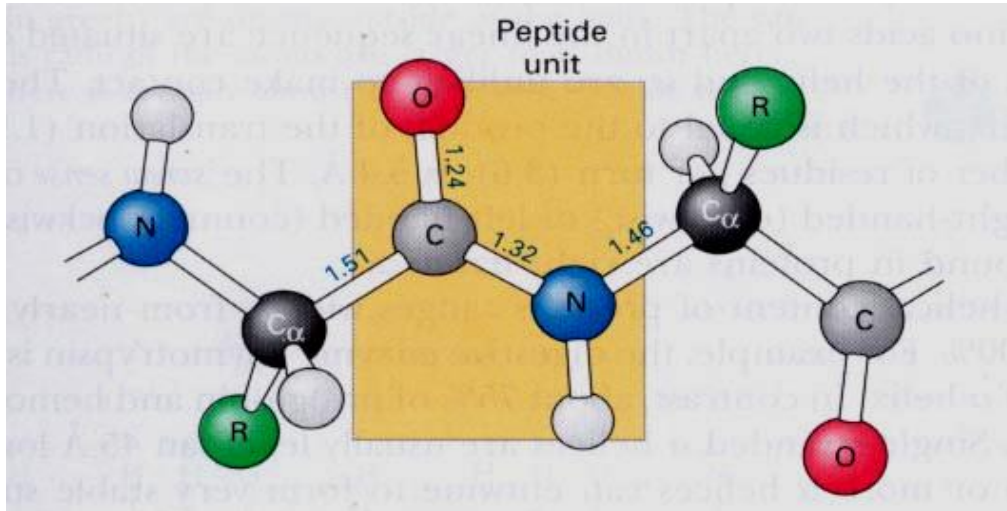
QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS

- Propriétés spectrales des acides aminés : Absorption de la lumière UV



LES PEPTIDES ET PROTÉINES

La liaison peptidique



Rotations possibles : degré de liberté autour des Carbones α

Les protéines sont des chaînes d'acides aminés liés par des **liaisons peptidiques** qui sont chimiquement des liaisons de type amide. : Liaison entre un groupement carboxyl COOH d'un acide aminé et le groupement amine NH₂ de l'acide aminé qui le suit dans la chaîne. Le premier acide aminé de la chaîne est dit acide aminé **N-terminal** car son groupement aminé est libre : non engagé dans une liaison peptidique alors que le dernier acide aminé est dit **C-terminal** son groupement carboxyle est libre.

LES PEPTIDES ET PROTÉINES

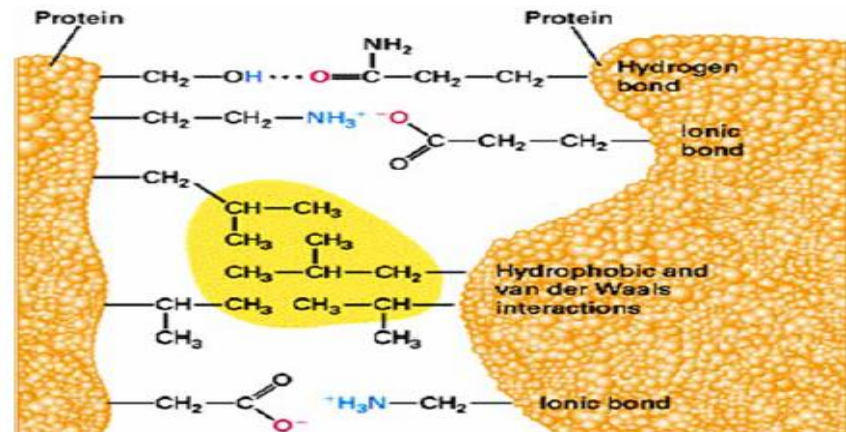
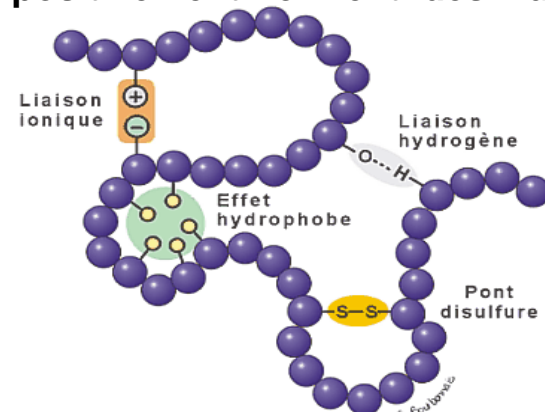
Les grands types d'interactions régissant le repliement de la chaîne polypeptidique

- **L'effet hydrophobe** : Les acides aminés dont les radicaux sont hydrophobes ont plus d'affinité entre eux qu'avec les molécules d'eau entourant la protéine. La chaîne a donc tendance à se replier de façon à les regrouper entre eux au centre de la molécule, sans contact direct avec l'eau. Inversement, les acides aminés hydrophiles ont tendance à se disposer à la périphérie de façon à être en contact avec l'eau.

- **Les liaisons ioniques** : Les radicaux qui s'ionisent positivement forment des liaisons ioniques avec ceux qui s'ionisent négativement.

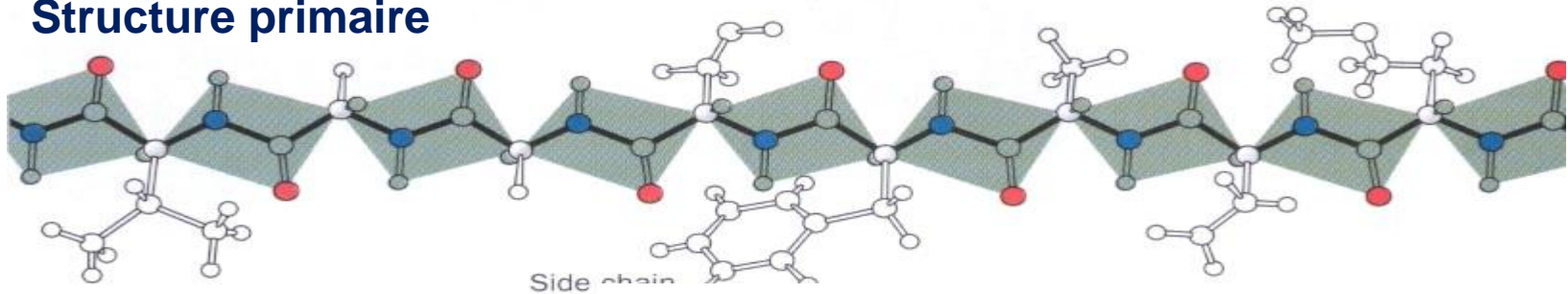
- **Les liaisons hydrogène** : c'est une liaison non covalente impliquant l'atome d'hydrogène H. elle nécessite la présence d'un donneur de liaison hydrogène (à caractère acide) (azote, oxygène, fluor) et d'un accepteur (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres :
 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$; $-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$

- **Les ponts disulfure** : Deux cystéines peuvent former une liaison covalente entre elles par l'intermédiaire de leur radical thiol SH. Cette liaison covalente peut relier deux cystéines éloignées l'une de l'autre sur la chaîne.

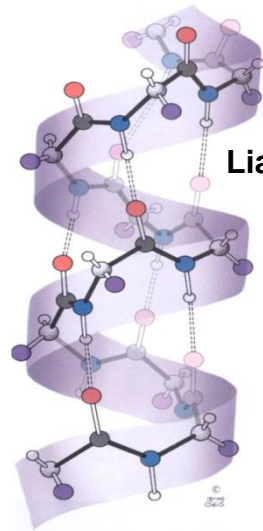


Les structures Primaire et Secondaire

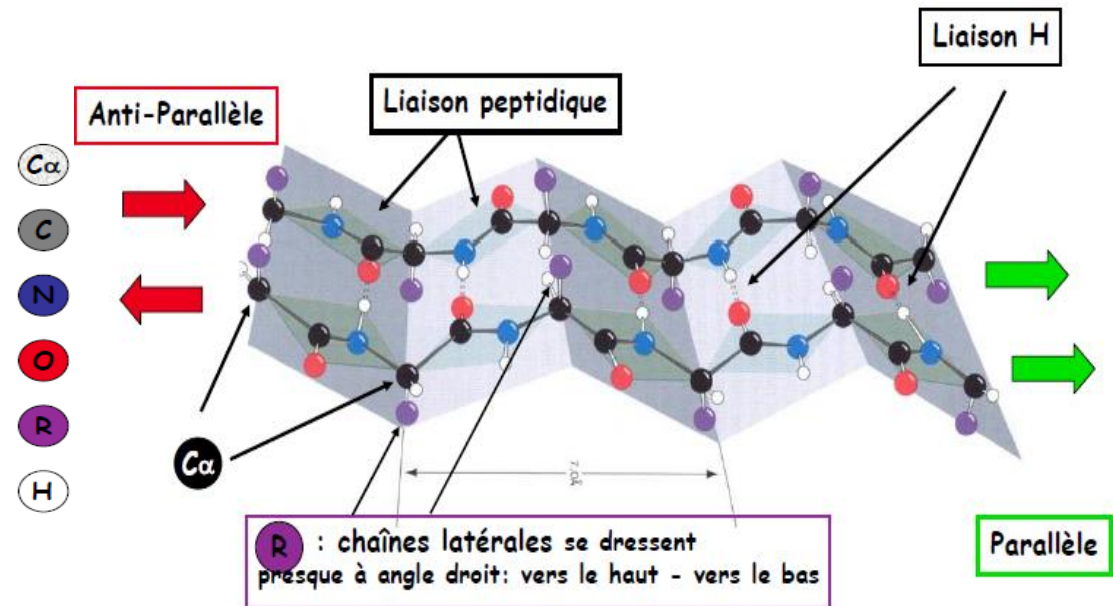
Structure primaire



Structure secondaire



Hélice Alpha



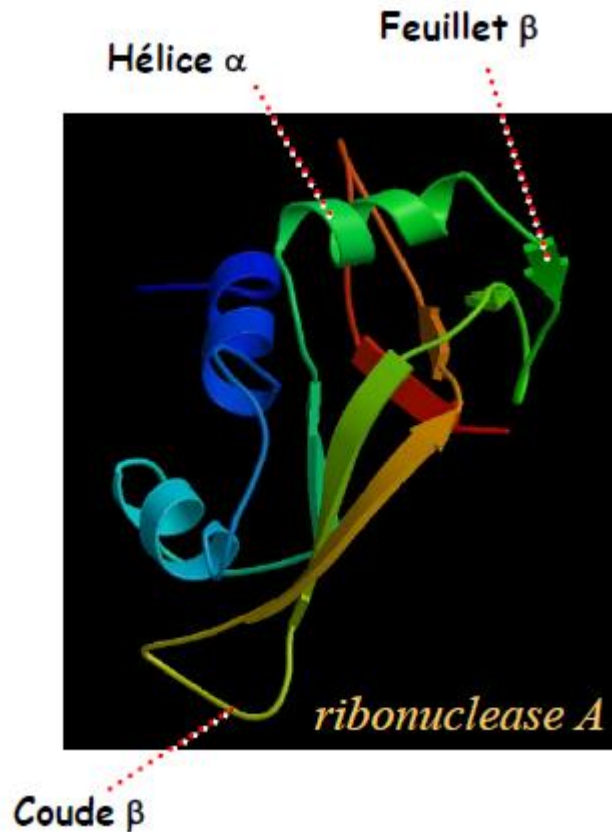
Le feuillet β

Les hélices α : L'hélice α est caractérisée par une translation le long de l'axe central parallèle au grand axe de l'hélice de 5,4 Å par tour d'hélice. Il y a environ 3,6 résidus par tour d'hélice

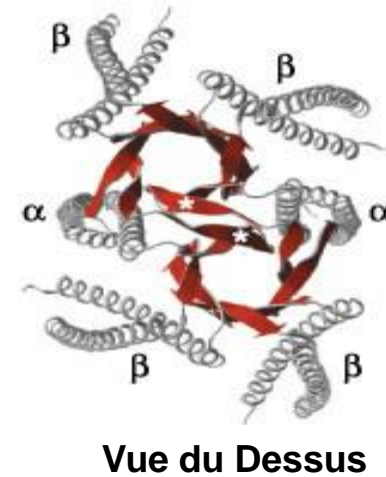
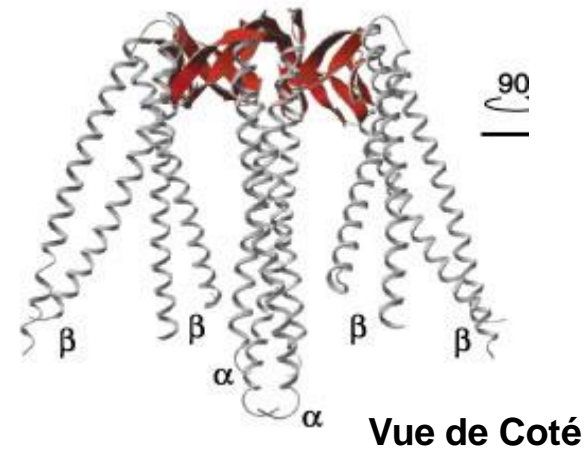
Les feuillets β : Les résidus acides aminés sont placés face à face dans 2 chaînes qui peuvent se déployer, soit en sens contraire (chaînes antiparallèles), soit dans le même sens (chaînes parallèles)

Les structures Tertiaire et Quaternaire

La structure tertiaire



La structure quaternaire



EX: 2 sous-unités α et β \Rightarrow Hexamère $2\alpha + 4\beta$

LES PEPTIDES ET PROTÉINES

Résumé

La structure Primaire : c'est l'enchaînement des acides aminés et les ponts dissulfures.

La structure Secondaire : c'est le repliement de la structure primaire : elle est basée sur des interactions entre les acides aminés proches dans la structure primaire et forme des assemblages comme les hélices α ou les feuillets β .

La structure Tertiaire : c'est un repliement encore plus important qui donne la forme générale de la molécule. Il résulte d'interactions entre des acides aminés éloignés.

La structure Quaternaire : Pour certaines protéines avec plusieurs sous-unités réunies par des liaisons non covalentes. La forme d'une molécule est responsable de son activité. Il peut y avoir des modifications de conformations des protéines aboutissant à des modifications de forme qui contrôlent l'activité.

LES PEPTIDES ET PROTÉINES

Hydrolyse des peptides et protéines

La méthode chimique utilise du HCl 6M à 105°C pendant quelques minutes et hydrolyse toutes les liaisons peptidiques : elle permet de connaître la composition en acides aminés. Les traitements enzymatiques par des peptidases (hydrolysent les liaisons peptidiques) est plus doux. L'acide aminé **Trp va disparaître après l'hydrolyse acide et chauffage.**

Il existe des exopeptidases et des endopeptidases.

Les exopeptidases sont réparties en deux groupes : les **aminopeptidases hydrolysent l'acide aminé N terminal**, les **carboxypeptidases hydrolysent l'acide aminé C terminal**.

Les endopeptidases ou protéinases peuvent avoir des spécificités différentes. Certaines sont spécifiques de certaines liaisons peptidiques :

La trypsine hydrolyse les liaisons **Lys – X** ou **Arg – X** soit entre acide aminé basique et un autre acide aminé (coupe au côté C-ter).

La chymiotrypsine hydrolyse les liaisons entre acides aminés aromatiques et un autre soit les liaisons (coupe au côté C-ter) **Phe – X**, **Tyr – X**, **Trp – X**.

Pepsine coupe au côté N-ter des acides aminés aromatique **X–Phe**, **X–Tyr** , **X–Trp**.

L'intérêt de ces enzymes est d'être utilisées pour obtenir des fragments plus petits pour le séquençage.

V8 coupe au côté C-ter des acides aminés **Asp** et **Glu**

Méthode chimique : CNBr *Le bromure de cyanogène (BrCN) coupe le côté COOH d'une méthionine (**Met**). Si la méthionine est en dernière position, elle sera transformée en acide aminé modifié qui s'appelle Homosérine (**Hse**)*

LES PEPTIDES ET PROTÉINES

Hydrolyse des peptides et protéines

La dégradation d'Edman : On laisse réagir d'abord à pH 9, le résidu N-terminal d'une chaîne polypeptidique avec l'isothiocyanate de phényle, et on obtient le dérivé phénylthiocarbamyle (PTC). Traité avec l'acide trifluoroacétique (TFA), ce dérivé libère la thiazolinone de l'acide aminé N-terminal, en respectant les autres liaisons peptidiques de la chaîne. La thiazolinone séparée par extraction subit alors, en solution aqueuse acide, un réarrangement en une phénylthiohydantoïne (PTH) de l'acide aminé. En remettant la chaîne polypeptidique restante en milieu alcalin, le deuxième résidu d'acide aminé est prêt pour le deuxième cycle de dégradation d'Edman.

EDMAN DEGRADATION

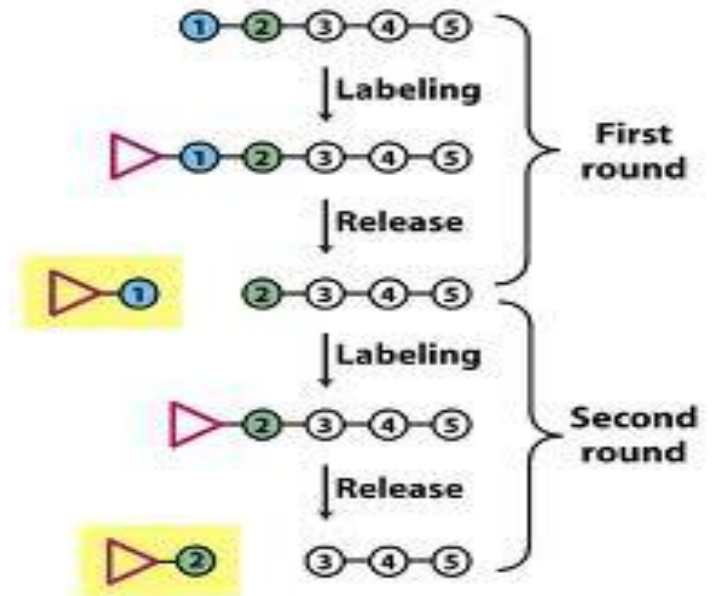


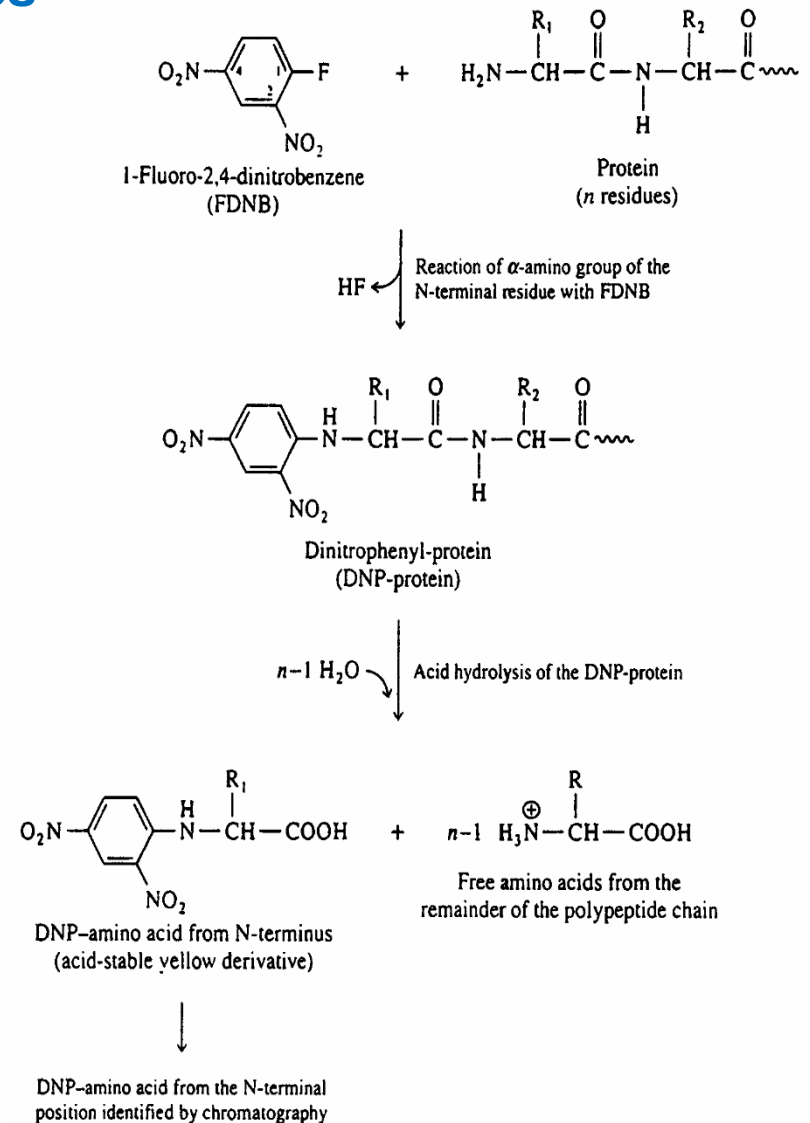
Figure 3-18 part 1
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

LES PEPTIDES ET PROTÉINES

Hydrolyse des peptides et protéines

Méthode de Sanger pour identifier le résidu N-terminal. La protéine est traitée avec du 1-fluoro-2,4-dinitrobenzène (FDNB) dans des conditions alcalines pour produire une protéine dont le résidu N-terminal est modifié. L'hydrolyse en milieu acide produit les acides aminés libres et l'acide DNP. Cet acide aminé marqué est identifié par chromatographie.

Une procédure basée sur la même stratégie de marquage du résidu N-terminal utilise le chlorure de dansyl (1-diméthyl-amino-naphtalène-5-sulfonyl chlorure).



LES LIPIDES

Définitions :

- Ce sont des molécules organiques (**C, H, O**) insolubles dans l'eau (du grec : *lipos*) et solubles dans les solvants organiques apolaires comme: le benzène, chloroforme, éther,...
- Ils sont caractérisés par la présence dans la molécule d'au moins un acide gras ou chaîne grasse.
- D'autres molécules sont rattachés aux lipides, en raison de leur insolubilité dans l'eau : le cholestérol, les stéroïdes, la vitamine D, qui sont des dérivés polyisopréniques.

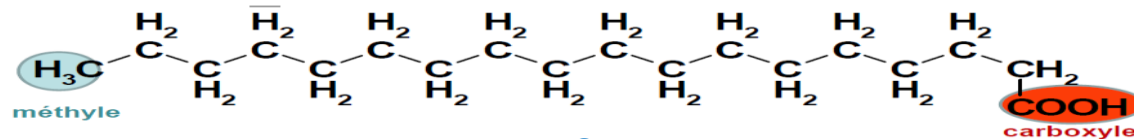
Rôles Biologiques :

- Les lipides représentent environ **20 % du poids du corps**.
- Ils sont une réserve énergétique mobilisable : **1g lipides → 9 Kcal**
- Ils ont un rôle de précurseurs : stéroïdes, vitamines, 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. Ce sont des **acides gras indispensables** : acide linoléique et acide linoléique.
- **Les membranes ont une structure lipidique.**
- Les plaques d'athérome constituées de dépôt lipidique entraînent le durcissement des artères (athérosclérose).

LES LIPIDES

Les Acides Gras

➤ Chaines hydrocarbonées de longueur et de degrés d'insaturation variables comptant un groupe carboxylique (-COOH) à une extrémité, ils sont non hydrolysables.



Structures

saturés (sans double liaison)		
H_3C		$COOH$ acide palmitique
mono-insaturés (possédant une seule double liaison)		
H_3C		$COOH$ acide oléique
poly-insaturés (possédant au moins deux doubles liaisons)		
H_3C		$COOH$ acide linoléique
H_3C		$COOH$ acide eicosapentaénoïque

Les Acides Gras

Nomenclature :

acide myristique = C14 = acide n tétradécanoïque

acide palmitique = C16 = acide n hexadécanoïque

acide stéarique = C18 = acide n octadécanoïque

Exemple	18 Carbones	Désignation « abrégée » : « Cn:e »
Nom de l'hydrocarbure	octadécane	
Nom de l'acide gras saturé	octadécanoïque	C18:0
1 une double liaison	octadécénoïque	C18:1
2 doubles liaisons	octadécadiénoïque	C18:2
3 doubles liaisons	octadécatriénoïque	C18:3

n = nombre du carbones

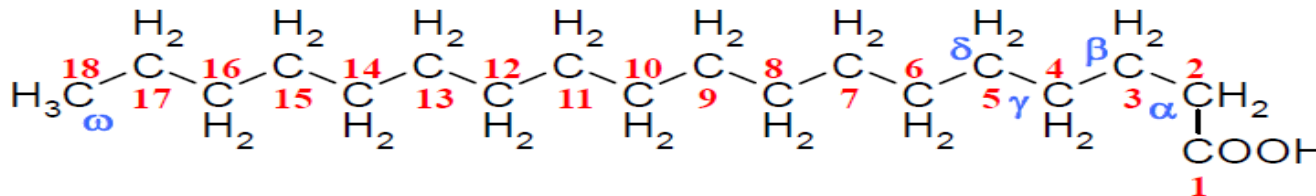
E : nombre de doubles liaisons ou degré d'insaturation

Les Acides Gras

Nomenclature :

Numérotation des carbones d'acides gras

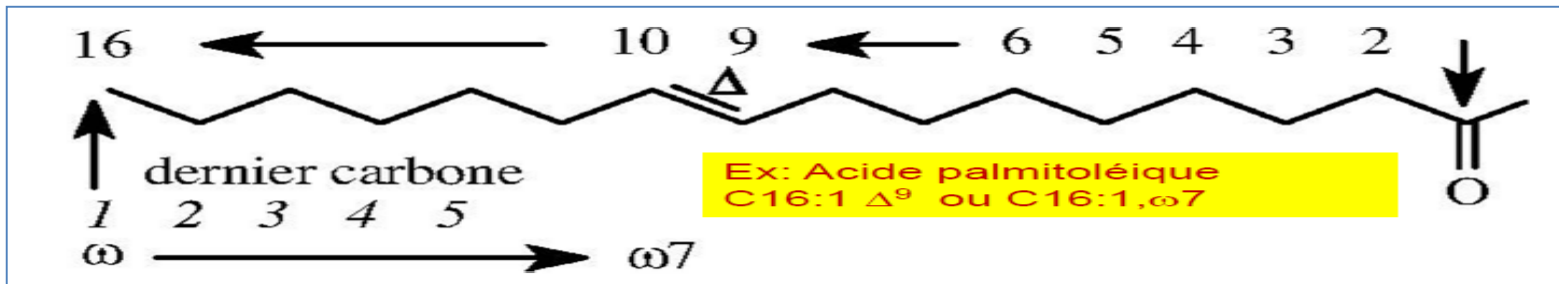
Le premier carbone est le carboxyle



Exemple : acide octadécanoïque (ou stéarique). Formule : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$

Deux dénomination possibles pour les acides gras insaturés:

- soit en partant du carboxyle (1 carbone) le symbole : Δ^n
- soit en partant du méthyl (dernier carbone) le symbole est ω

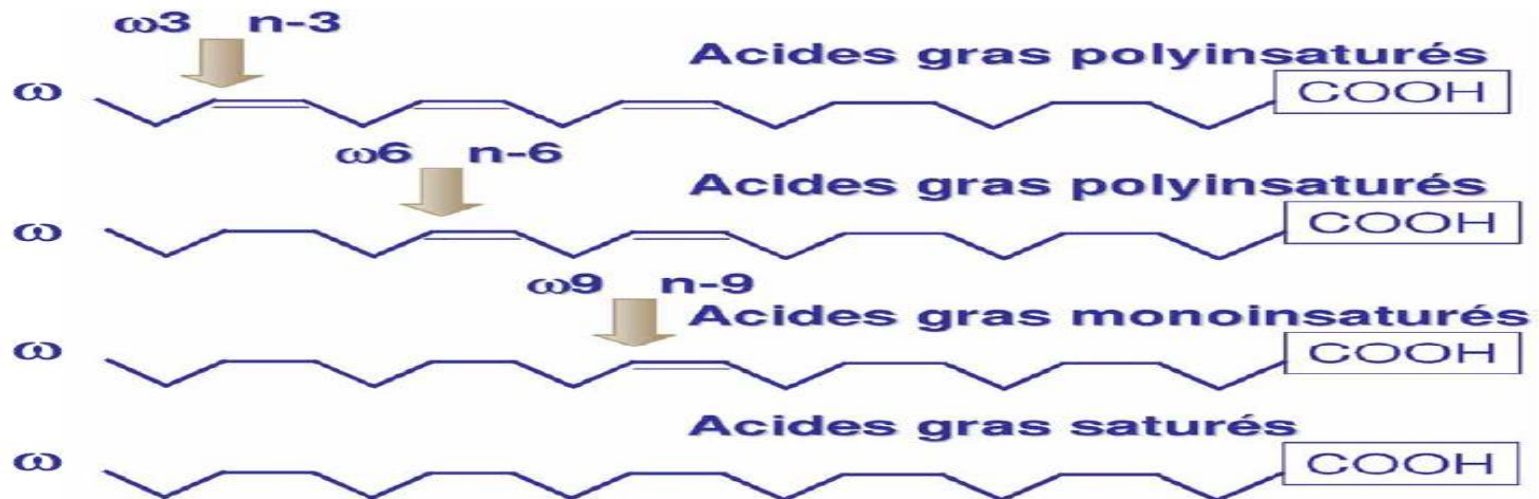
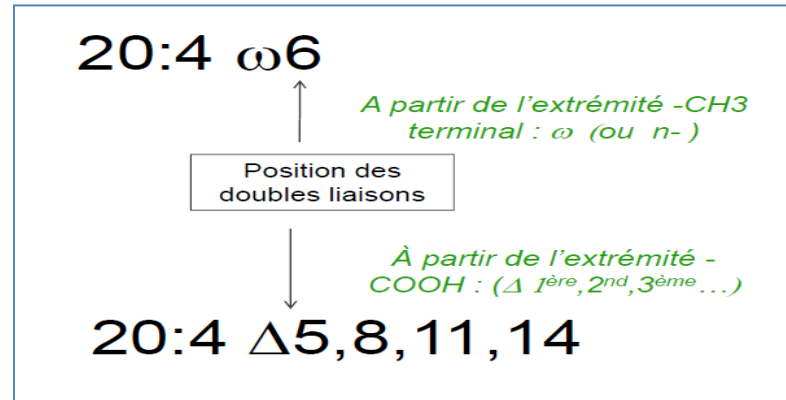


Les Acides Gras

Nomenclature :

Exp. Acide arachidonique:

Notion des familles d'acides gras



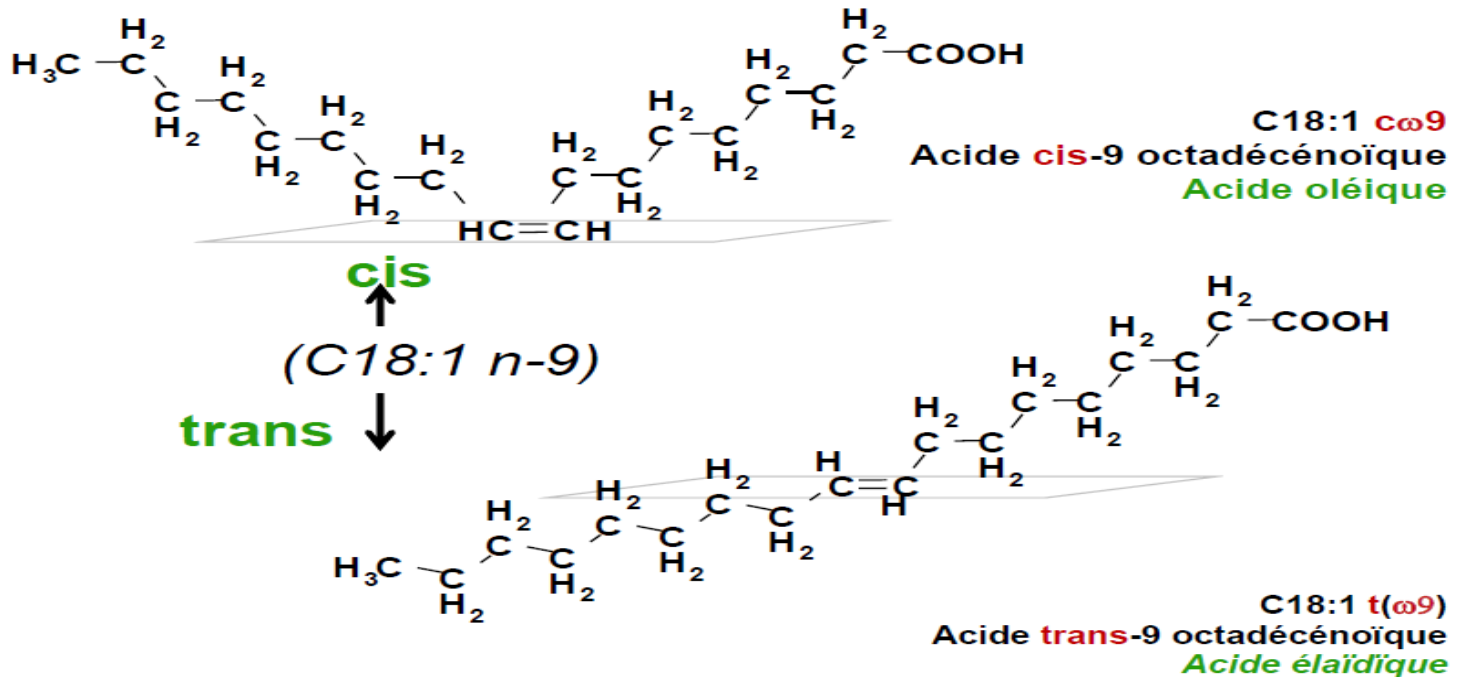
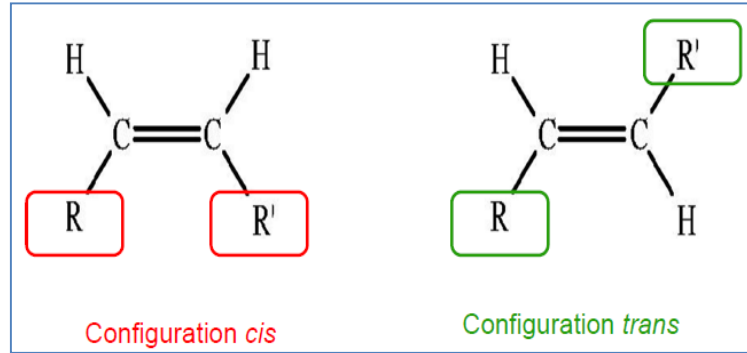
Les Acides Gras

Exemples : quelques acides gras

Nbe de C	Nbe de dl°	Dénomination	Nom commun	Formule abrégé
4	0	Butanoïque	Butyrique	C4:0 (beurre, rumen)
6	0	héxanoïque	Ac caproïque	C6:0
8	0	Octanoïque	caprylique	C8:0
10	0	Décanoïque	Ac caprique	C10:0
12	0	dodécanoïque	Ac laurique	C12:0 (huile de coco)
14	0	tétradécanoïque	Ac myristique	C14:0
16	0	Héxadécanoïque	Ac palmitique	C16:0 (huile de palme)
16	1	<i>cis</i> -9 héxadécénoïque	Ac palmitoléique	C16:1
18	0	Octadécanoïque	Ac stéarique	C18:0
18	1	<i>cis</i> -9 octadécénoïque	Ac oléique	C18:1 ^{Δ9} ou C18:1 ω9 (huile d'olive)
18	2			
18	3	<i>cis,cis</i> 9,12 octadécadénoïque <i>cis,cis,cis</i> 9,12,15 Octadétriénoïque	Ac linoléique ac α-linolénique	C18:2 ^{Δ9,12} ou C18:2, ω6 C18:3 ^{Δ9,12,15} ou C18:3, ω3
20	0	eicosanoïque	Ac arachidique	C20:0 (arachide)
20	4	ttes <i>cis</i> -		
20	5	5,8,11,14eicosatétraénoïque ttes <i>cis</i> -5,8,11,14,17 eicosapentaénoïque	Ac arachidonique Ac EPA	C20:4 ^{Δ5,8,11,14} ou C20:4, ω6 C20:5 ^{Δ5,8,11,14,17} ou C20:5, ω3
22	1	<i>cis</i> 13- docosénoïque	Érucique	C22:1 ^{Δ13} (colza, moutarde)
22	6	Ttes <i>cis</i> 4,7,10,13,16,19 docosahexaénoïque (DHA)	ac cervonique ou DHA	C20:6 ^{Δ4,7,10,13,16,19} ou C20:6, ω3 (huile de poissons)
24	0	tétracosanoïque	lignocérique	C24:0 (cerveau)
	1	<i>Cis</i> 15-tétracosénoïque	nervonique	C24:1 ^{D15} (cerveau)

Les Acides Gras

Configuration cis et trans des acides gras



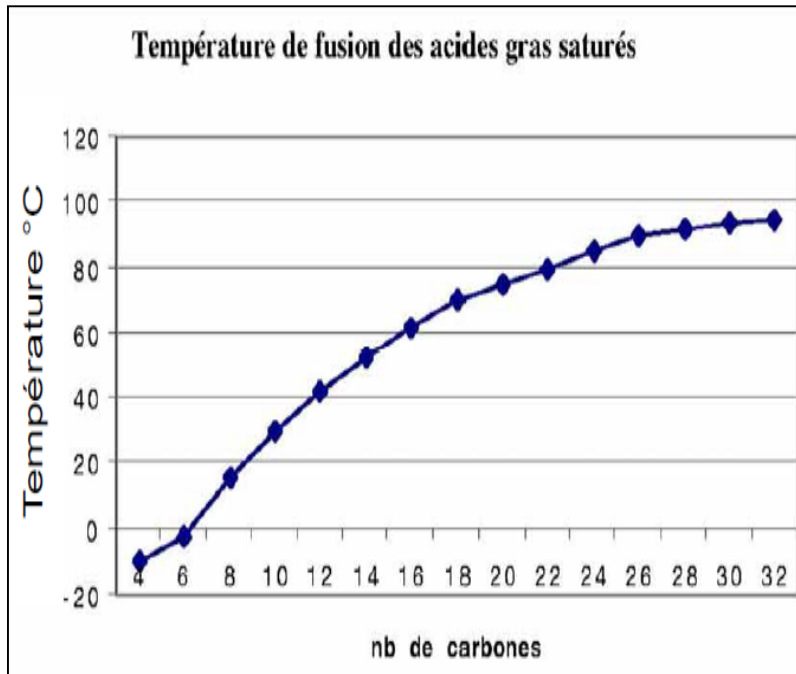
Les Acides Gras

Caractéristiques physico-chimiques des acides gras saturés

Point de fusion

- augmente avec la longueur de la chaîne d'acides gras saturés: les acides gras sont liquides à 20°C si $n < 10$ carbones.
- il varie avec le degré d'insaturation de la chaîne carbonée

Température de fusion



Effet de l'insaturation sur la température de fusion

Nom commun	Formule simplifiée	Point de fusion
Ac myristique	C14 : 0	+ 54°C
Ac. palmitique	C16 : 0	+ 63°C
Ac. stéarique	C18 : 0	+ 70°C
Ac. oléique	C18 : 1 c(n-9)	+ 13,7°C
Ac. élaïdique	C18 : 1 t(n-9)	+ 46°C
Ac. linoléique	C18 : 2 c(n-6)	- 9°C
Ac. α -linoléinique	C18 : 3 c(n-3)	- 17°C
Ac. arachidonique	C20 : 4 c(n-6)	- 50°C

RAPPEL : NOTIONS, UTILISATION ET CONVERSION DES CONCENTRATIONS

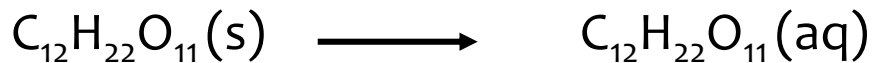
Grandeurs et conversion

Préfixe	Symbole	Expression numérique	Puissance
exa	E	1 000 000 000 000 000 000	10^{18}
péta	P	1 000 000 000 000 000	10^{15}
téra	T	1 000 000 000 000	10^{12}
giga	G	1 000 000 000	10^9
méga	M	1 000 000	10^6
kilo	k	1 000	10
hecto	h	100	10^2
déca	da	10	10^1
		1	10^0
déci	d	0,1	10^{-1}
centi	c	0,01	10^{-2}
milli	m	0,001	10^{-3}
micro	μ	0,000,001	10^{-6}
nano	n	0,000 000 001	10^{-9}
pico	p	0,000 000 000 001	10^{-12}
femto	f	0,000 000 000 000 001	10^{-15}
atto	a	0,000 000 000 000 000 001	10^{-18}

Utilisons le bon vocabulaire.

Une solution est un **mélange homogène** résultant de la **dissolution** d'une ou plusieurs espèce chimique (le ou les **soluté(s)**) dans une autre espèce chimique, (**le solvant**). Si le solvant est de l'eau, on obtient une **solution aqueuse**.

Une solution **moléculaire** contient le soluté sous forme de molécules et **ne conduit** pratiquement pas le courant.



Une solution **ionique** contient le soluté sous la forme d'ions dispersés et **conduit** le courant électrique.



RAPPEL : NOTIONS, UTILISATION ET CONVERSION DES CONCENTRATIONS

La **concentration massique** (en g/L) en soluté d'une solution indique la masse de soluté contenue dans un litre de solution. Elle est égale au quotient de la **masse** (en g) de soluté A dissous dans la solution par le **volume** (en L) de la solution.

$$C_m = \frac{m}{V}$$

La concentration massique en % : $x\% = x\text{g}/100\text{ml} = (10x)\text{g/litre}$

Exemple: Glu 5% = 5 g/100ml = 50 g/litre

Le dilemme, concentration massique ou molaire ?

Glycémie à jeun	1,2 g/L
Cholestérol total	1,86 g/L

Un litre de sang prélevé contient-il plus de molécules de cholestérol que de molécules de glucose ?

Question 1: La concentration massique est-elle un bon indicateur du nombre de molécules dans une solution ???

RAPPEL : NOTIONS, UTILISATION ET CONVERSION DES CONCENTRATIONS

Formules	glucose	$C_6H_{12}O_6$
	cholestérol	$C_{27}H_{46}O$
Masses atomiques	carbone	$1,99 \times 10^{-23} \text{ g}$
	hydrogène	$1,66 \times 10^{-24} \text{ g}$
	oxygène	$2,65 \times 10^{-23} \text{ g}$

Quel est le nombre de molécules de chaque espèce contenues dans un litre de sang prélevé ?

On détermine la masse d'une molécule (à l'aide des formules brutes) et l'on divise la masse du glucose (ou cholestérol) présent dans l'échantillon par la masse d'une molécule de glucose (ou cholestérol).

	Glucose	Cholestérol
Masse d'une molécule (en g)	$2,98 \times 10^{-22}$	$6,40 \times 10^{-22}$
Nombre de molécules contenues dans 1 L de sang	$4,0 \times 10^{21}$	$2,91 \times 10^{21}$

Réponse 1:

On constate donc l'espèce chimique qui possède la concentration massique la plus élevée n'est pas forcément celle qui est majoritairement présente en nombre. La concentration massique ne constitue donc pas un bon indicateur du nombre d'entités présentes dans un échantillon donné.

Question 2: La concentration molaire constitue-t-elle un bon indicateur du nombre de molécules dans une solution ?

En utilisant les résultats de la première partie, nous pouvons déduire le nombre de molécules dans une mole de glucose puis le nombre de molécules dans une mole de cholestérol.

Masse d'une molécule de glucose : $2,98 \times 10^{-22}$ g

Masse d'une mole de glucose : 180g

Nombre de molécules de glucose dans une mole de glucose :

$$180 / 2,98 \times 10^{-22} = 6,0 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

Masse d'une molécule de cholestérol : $6,40 \times 10^{-22}$ g

Masse d'une mole de cholestérol : 387g

Nbre de molécules de cholestérol dans une mole de cholestérol :

$$387 / 6,40 \times 10^{-22} = 6,0 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

Remarque: Aux incertitudes expérimentales près et compte tenu du nombre de chiffres significatifs des données, une mole de glucose contient autant de molécules de glucose qu'une mole de cholestérol contient de molécules de cholestérol.

Réponse 2:

Le nombre de moles est directement lié au nombre d'entités, indépendamment de la masse de ces dernières : la concentration molaire est donc un bon indicateur du nombre d'entités présentes dans un échantillon donné.

La constante d'Avogadro

Le nombre d'atomes contenus dans une mole de carbone (12g) est appelé nombre d'Avogadro et sera noté N_A .

Une **mole** d'entité est un paquet contenant $6,02 \cdot 10^{23}$ entités.

La constante d'**Avogadro** est :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



RAPPEL : NOTIONS, UTILISATION ET CONVERSION DES CONCENTRATIONS

La **quantité de matière** d'une espèce chimique représente le nombre de moles contenues dans un échantillon de cette espèce. Par convention, elle est notée avec la lettre **n** et s'exprime en **mole**, de symbole (**mol**).



Une mole de soufre, fer, eau et saccharose.

La **concentration molaire** C (en mol/L) d'un soluté se calcule en divisant la **quantité de matière** n (en mol) de soluté dissous dans la solution par le **volume** V (en L) de la solution:

$$C = \frac{n}{V}$$

RAPPEL : NOTIONS, UTILISATION ET CONVERSION DES CONCENTRATIONS

Comment passer de la réalisation pratique, (peser l'échantillon en g), à sa quantité de matière, (en mol) ?

La **masse molaire atomique** d'un atome est la masse d'une mole de cet atome pris à l'état naturel. Elle est notée **M** et s'exprime en gramme par mole (g/mol).

Masse molaire atomique (g/mol)

H Hydrogène 1							He Hélium 4
Li Lithium 6,9	Be Béryllium 9	B Bore 10,8	C Carbone 12	N Azote 14	O Oxygène 16	F Fluor 19	Ne Néon 20,2
Na Sodium 23	Mg Magnésium 24,3	Al Aluminium 27	Si Silicium 28,1	P Phosphore 31	S Soufre 32,1	Cl Chlore 35,5	Ar Argon 39,9
K Potassium 39,1	Ca Calcium 40,1						

Et quand il s'agit d'une molécule ?

La **masse molaire moléculaire** ou **Poids moléculaire (PM)** d'une espèce chimique est la masse d'une mole de molécules de cette espèce chimique. Elle se calcule en effectuant la **somme des masses molaires atomiques** de tous les atomes constituant la molécule et s'exprime en gramme par mole (g/mol).

Exemple. Comment calculer la masse molaire moléculaire de l'urée.

Il faut connaître la formule $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Et les masses molaires atomiques.

$$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g. mol}^{-1} \quad M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g. mol}^{-1} \quad M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$M_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}} = 12,0 + 4 \times 1,0 + 2 \times 14,0 + 16,0$$

$$M_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}} = 60,0 \text{ g. mol}^{-1}$$

D'où le calcul des quantités de matière

Pour calculer la **quantité de matière** n (en mol) présente dans un échantillon contenant une seule espèce chimique, il faut diviser la **masse** m (en g) de cet échantillon par la **masse molaire ou poids moléculaire** PM (en g/mol).

$$n = \frac{m}{PM}$$

La notion de dilution

C'est l'opération qui consiste à ajouter

a/ soit une certaine quantité de solvant (souvent de l'eau) à une solution concentrée.

b/ soit à ajouter une certaine quantité de solution (contenant des ions communs ou non) à une solution initiale

1. Variation du nombre de moles de soluté et de la concentration en soluté

a/ Lors de l'ajout de solvant

Le nombre de moles de soluté dissous ne varie pas.

Donc, **n soluté (avant dilution ou initial) = n soluté (après dilution ou final)**

Comme le nombre de moles de soluté peut se calculer à partir de la concentration et du volume de la solution, on peut écrire la relation suivante:

$$C_{\text{initiale}} \times V_{\text{initial}} = C_{\text{finale}} \times V_{\text{final}}$$

N.B: Le volume après dilution se calcule par: $V_{\text{final}} = V_{\text{initial}} + V_{\text{eau}}$

b/ Lors de l'ajout d'une solution à ions communs

Le nombre de moles de soluté dissous varie de la manière suivante:

n soluté (solution diluée ou finale) = n soluté (solution initiale) + n soluté (solution ajoutée)

Comme le nombre de moles de soluté peut se calculer à partir de la concentration et du volume de la solution, on peut écrire la relation suivante:

$$C_{\text{finale}} \times V_{\text{final}} = C_{\text{initiale}} \times V_{\text{initial}} + C_{\text{solution ajoutée}} \times V_{\text{solution ajoutée}}$$

Fraction molaire (X_i) : Rapport entre le nombre de moles de soluté et le nombre total de moles en solution.

$$X_i = \frac{n}{\sum n}$$

2. Facteur de dilution

On appelle facteur de dilution:

-soit le rapport de la concentration avant dilution par la concentration après dilution c-à-d

$$C_{\text{initiale}} / C_{\text{finale}}$$

-soit le rapport du volume de solution après dilution par le volume de solution avant dilution c-à-d

$$V_{\text{final}} / V_{\text{initial}}$$

RAPPEL : NOTIONS, UTILISATION ET CONVERSION DES CONCENTRATIONS

Comment calculer une concentration molaire à partir d'une concentration massique ?

La concentration massique est égale à la concentration molaire (molarité) divisée par la masse molaire (MM) ou poids moléculaire (PM).

$$C_{\text{molaire}} = C_{\text{massique}} / \text{PM}$$

Comment calculer une concentration massique à partir d'une concentration molaire ?

La concentration molaire (molarité) est égale à la concentration massique multipliée par la masse molaire.

$$C_{\text{massique}} = C_{\text{molaire}} \times \text{PM}$$

Comment calculer un volume de dilution ?

Connaissant la masse de produit et la concentration finale voulue, on veut déterminer le volume dans lequel diluer le produit pour obtenir la concentration voulue.

$$C_{\text{soluté}} = \text{Quantité}_{\text{soluté}} / V_{\text{solvant}}$$

$$\text{D'où : } V_{\text{solvant}} \text{ ou } V_{\text{final}} = \text{Quantité}_{\text{soluté}} / C_{\text{soluté}}$$