

# COLLOÏDES ET LES MACROMOLÉCULAIRES

(Mme Allouache.H)

- 1- Les bio polymères en solution –Notion de conformation et nature des forces appliquées dans la conformation
  
- 2- Propriétés des solutions macromoléculaires :
  - Propriétés cinétiques
  - Propriétés colligatives
  - Propriétés électriques
  - Propriétés optiques

## INTRODUCTION

Toutes les propriétés des systèmes vivants sont dues à l'existence de grosses molécules (en particulier les acides nucléiques et les protéines). Ces molécules sont caractérisées par leur grande taille.

Le rapport de masse et de dimensions entre macro et micro est très grand.

Molécule	Poids Moléculaire	Dimensions
urée	60	4
Hémoglobine	68000	42
ADN	$\sim 10^7$	$\sim 10^7$

## I-NOTION D'ÉTAT COLLOÏDAL

Un état colloïde est un état intermédiaire entre la solution vraie et la suspension est qui possède des propriétés particulières.

En présence d'un catalyseur, par exemple on observe l'augmentation de la viscosité de certaine solution d'où les petites molécules, s'unissent entre elles pour former une chaîne moléculaire ou de grosses molécules. Ceci donne à la solution des nouvelles propriétés physico-chimiques.

Lorsque ce processus continue son évolution ces grosses molécules s'unissent fortement entre elles et tissent un réseau emprisonnant le solvant dans ses mailles  $\Rightarrow$  la solution s'est transformée en un gel.

### DÉFINITION:

La notion colloïde c'est la dispersion totale d'un solide dans un liquide comme elle peut être liée à la dispersion des corps dans les trois états: gazeux, liquide et solide.

Tous ces états colloïdes sont caractérisés par le fait que les phases dispersantes et la phase dispersée entrent en contact par une énorme surface.

Les colloïdes sont des solutions de macromolécule dont la masse molaire est supérieur à 5000 g/mol ou d'agrégat atomique dont le comportement physico-chimique est très différent des solutions micromoléculaires.

Les colloïdes biologique sont appelées bio polymères.

<b>Suspension</b>	<b>Colloïdes et solutions macromoléculaires</b>	<b>Solutions micromoléculaires</b>
Ne traverse pas un filtre simple	traverse un filtre ordinaire	Traversent les filtres et les ultrafiltres
Non dialysables	Retenu par les ultrafiltres et les membranes dialysantes.	dialysent
Sédimente rapidement depuis la précipitation spontanée jusqu'à 100000g en 1heure	Sédimentent lentement (plusieurs heures au-dessus de 100000g)	Ne sédimentent pas d'une manière perceptible.
Visible au microscope	Visibles seulement à l'ultramicroscope	Invisible à l'ultramicroscope
Dimensions $> 1000 \text{ \AA}$	$10 \text{ \AA}$ à $1000 \text{ \AA}$	$< 10 \text{ \AA}$
Nombres d'atomes $> 10^9$	Entre $10^3$ et $10^9$ atomes	$< 10^3$ atomes

## PROPRIÉTÉS D'ENSEMBLE DES SOLUTIONS COLLOÏDALES

Les solutions colloïdales sont caractérisées par deux propriétés fondamentales:

- a) La surface développée par les molécules dispersées est considérable, il en découle des phénomènes d'agrégation et des propriétés hydrodynamiques nouvelles;
- b) Les solutions colloïdes sont chargées électriquement

### SOLS ET GELS

**Sol:** Un colloïde à l'état liquide est souvent appelé sol d'où les molécules de la solution ne sont pas totalement indépendantes les unes des autres (ex: la gélatine).

**Le gel:** Le refroidissement de certaines solutions augmente les liaisons reliant les molécules. Il se forme un réseau, qui emprisonne dans ses mailles, le liquide (solvant).

La concentration du colloïde n'a pas varié, mais le réseau qui s'est formé est doué d'une certaine rigidité.

Le sol s'est transformé en gel.

La quantité de molécules de solvant dans le gel est considérable pouvant atteindre le 99 % du poids total.

### STABILITÉ DES GEL

La stabilité des gels et leur rigidité dépendent du nombre et de la force des liaisons qui unissent les chaînes qui les constituent.

- **Liaisons de type Van Der Waals:** on a affaire à des gels très peu stables, une faible augmentation de la température, ou d'un effort mécanique par pression ou agitation peut les faire repasser à l'état sol.
- **Liaisons de type covalent :** On a affaire à des molécules tridimensionnelles (résine, gel de silice) donc l'élévation de la température ne pas détruire ses liaisons. Ces gels ne se dissolvent pas.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Malgré la grande diversité de systèmes colloïdaux, il possède quelques propriétés bien caractérisées.

- La diffusion est lente en phase aqueuse.
- Les phénomènes osmotiques sont faibles mais mesurables.
- Leurs propriétés optiques sont particulières.
- Leurs solubilités sont très variables, ils dépendent de nombreux facteurs.
- Ils développent en solution une énorme surface de contact.
- La solution colloïdale se sépare en deux phases, l'une contenant solvant l'autre le colloïdal.

## II- LES MACROMOLÉCULES

### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MACROMOLÉCULES

- A très faible concentration la solution dévient de l'idéalité
- La surface exposée au solvant est très grande et hétérogène
- De nombreux réactifs (polaires, hydrophobes, chargés positivement ou négativement) vont conférer à ces molécules un grand nombre de nouvelles propriétés.
- Ces propriétés sont soit:
  - D'ordre structural (plasticité, élasticité, rigidité, formation de fibres)
  - D'ordre fonctionnel (rôle de soutien, de transport, activité enzymatique, stockage et distribution de l'information).

- Toutes ces propriétés dépendent de la nature des groupements chimiques, dont sont constituées ces macromolécules, et de la configuration qu'elles adoptent

## LES POLYMÈRES

Toutes les macromolécules sont des polymères caractérisés par la répartition d'un motif structural de base.

Les polymères formés de motifs chimiquement identiques sont des Homopolymères Les polymères formés de plusieurs types d'unités de base unies entre elles; sont les Copolymère.

Les chaînes ainsi obtenues peuvent être linéaires, branchées, reliées entre elles par des liaisons covalentes.

La variété des structures moléculaires ainsi formée est considérable.

## CLASSIFICATION DES POLYMÈRES

### A. Polymères artificiels

1. Homopolymères

2. Copolymères

**B. Bio polymères:** Ils sont d'une extrême variété, et leur propriétés sont fondamentales on peut citer :

1. Les acides nucléiques

2. Les protéines

3. Les polysaccharides

4. Les polymères isopréniques

5. Les copolymères biologiques

### LES HOMOPOLYMÈRES:

**Simples:** formés d'unités monomériques identiques (même taille et même poids), la chaîne polymérique est uniforme (oligomère). Cas de l'amidon, du glycogène

**Complexes:** formés de plusieurs chaînes identiques, cas des macromolécules à conformation quaternaire, telles que l'hémoglobine, le collagène.

### LES HÉTÉRO POLYMÈRES:

- Appelés aussi copolymères, ils sont formés d'unités monomériques différentes; une autre sous-catégorie regroupe ceux qui sont formés par l'association de polymères ou chaînes de nature chimique distincte. Ce sont les glycoprotéines, les virus, les systèmes membranaires, les nucléoprotéines, etc...

- Les homopolymères conduisent aux solutions colloïdales monodisperses, alors que les hétéro-polymères donnent lieu aux solutions colloïdales hétéro-disperses.

## LA CONFORMATION DE BIO POLYMÈRES EN SOLUTION

D'une façon générale chaque macromolécule en solution a une structure tridimensionnelle caractérisée appelée conformation, le comportement physique chimique dépend largement de cette conformation Il existe deux types de conformation:

**A. La forme globuline:** d'où les molécules sont repliées sur elles-mêmes sous forme sphérique.

**B. La forme lunaire :** Elles se ressemblent à des fibres une macromolécule réelle se rapproche plus au moins de ces deux forme. En pratique la macromolécule sont rigides les rotations sont possible à certains endroits.

## PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES DES MACROMOLÉCULES

En raison de la taille des particules la concentration molaires des macromoléculaires est faible (pour une de solution de  $C_p = 70\text{g/l}$  d'albumine de  $M = 70000\text{g/mol}$ ,  $C_m = 1\text{mM}$ ).

Il en résulte que certaines techniques, telles que la tonométrie ou la cryoscopie, sont inutilisables.

Au contraire dans de nombreux cas la mesure de la pression osmotique s'avère d'une très grande utilité car les dénivellations sont de l'ordre de quelques centimètres ou décimètre d'eau.

De plus il est facile de trouver des membranes sélectives adéquates, qui laissent passer les micromolécules et retiennent les macromolécules.

## PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES DES MACROMOLÉCULES

• **Pression osmotique:** La pression osmotique d'une solution micromoléculaire

$$\Pi = \omega RT = \nu C_m RT = \nu \frac{RT}{M} C_p$$

$$\Rightarrow \Pi C_p = \frac{RT\nu}{M}$$

Expérimentalement, ce rapport est en fonction de  $C_p$  pour les macromolécules :

$$\frac{\Pi}{C_p} = \frac{RT}{M} + \beta C_p$$

D'où  $\beta$  est le coefficient de Viriel qui dépend du couple soluté-solvant

## PROPRIÉTÉS CINÉTIQUES DES MACROMOLÉCULES

### A. La diffusion:

La diffusion est étudiée par la 1<sup>er</sup> loi de Fick  $J_d = -D \times S \times (dC) / dx$  D'après la relation d'Einstein

$$D = \frac{kT}{6 \times \pi \times \mu \times r} = K T f = R T b$$

Le coefficient de diffusion est plus faible.

La diffusion des macromolécules est lente.

La masse molaire vraie comme l'inverse du coefficient de diffusion  $D M^{1/3} = \text{cte}$

À condition de considérer les macromolécules comme molécules sphériques. Ceci est rarement.

## L'ULTRACENTRIFUGATION

### A-Principe:

Soit une particule de volume  $V$  et de masse volumique  $\rho$ , en suspension dans un liquide de masse volumique  $\rho_0$ .

La masse apparente (en tenant compte de la poussée d'Archimède) est  $V \cdot (\rho - \rho_0)$ . Elle subit l'action de la pesanteur, et elle est donc soumise à une force motrice:

$$F_M = V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot G$$

4

Elle atteint rapidement une vitesse limite  $v$  en raison du frottement qu'elle subit de la part des molécules du solvant qui exercent une force de friction  $f \cdot v$  (f coefficient de friction)

$$v_s = \frac{2}{9} g(\rho - \rho_0) \frac{r^2}{\mu}$$

La formule ne s'applique qu'à de grosses particules.

En réalité, l'agitation thermique s'oppose à cette sédimentation spontanée des macromolécules.

### **B-VITESSE DE SÉDIMENTATION**

Pour vaincre la tendance à la répartition homogène des particules sous l'effet de la diffusion, il faut augmenter le champ de force gravitationnelle.

Cela est réalisé grâce à une ultracentrifugeuse.

La vitesse de sédimentation  $v_s = \frac{2}{9} g(\rho - \rho_0) \frac{r^2}{\mu}$  est très faible due à :

- la faible valeur de rayon de macromolécule (micromètre),
- la différence de masse volumique est très faible.

### **CENTRIFUGATION ET ULTRACENTRIFUGATION**

Pour augmenter la vitesse sédimentation, il faut augmenter la valeur de  $g$  cela est réalisé grâce avec une centrifugation.

On met la macromolécule a une distance  $x$  de l'axe de rotation (rotor), alors la macromolécule soumit a un mouvement circulaire uniforme.

La rotation sur lui-même d'un rotor de rayon  $R$  à la vitesse de  $n$  tours par seconde entraine une accélération centrifuge:

$$\gamma = \omega^2 \times R$$

$$\text{avec } \omega = 2\pi n$$

$$\text{donc } \gamma = (2\pi n)^2 \times R$$

On atteint ainsi des accélérations de l'ordre de 400000 fois celles de la pesanteur, avec des rotors d'une dizaine de cm de rayon tournant à 60000 tours/min

- ✓ Si la vitesse est inférieure à 104 rd/min, on a une centrifugation.
- ✓ Si la vitesse est supérieure c'est l'ultracentrifugation.

### **L'ÉLECTROPHORÈSE:**

**Définition:** du grec phoësis, action de porter.

Déplacement, sous l'effet d'un champ électrique de macromolécules, de particules, de grains chargés en solution ou en émulsion (on appel anaphorèse la migration vers l'anode et la cataphorèse la migration vers la cathode).

Ce phénomène est de plus en plus utilisé comme technique d'analyse et surtout comme technique de séparation. Dans le premier cas, on utilise l'électrophorèse libre (Tiselius) Dans la seconde, on utilise une variété de techniques d'électrophorèse sur support.

### **ASPECTS THÉORIQUES**

Une particule chargée, placée dans champ électrique  $E$  est soumise à la force de déplacement de Coulomb :

$$F = Z \times e \times E$$

Avec une vitesse  $v$ , dans une solution (force de frottement)  $f \propto v$

$$\text{A l'équilibre : } v = \frac{ZeE}{f} = \frac{ZeE}{6\pi\mu r}$$

( $\mu$  viscosité du solvant,  $r$  rayon sphérique)

On définit la mobilité électrophorétique par le rapport:

$$U = \frac{v}{E} = \frac{Ze}{6\pi\mu r} \quad (\text{pour une sphère})$$

### **REMARQUES**

- La mobilité ne dépend que de la charge et le coefficient de friction de la particule.
- L'électrophorèse permet d'évaluer la conformation des macromolécules comme la sédimentation ou la diffusion, puisque le coefficient de friction  $f$  est lui-même une fonction de la forme (sphères ellipsoïdes, bâtonnets, pelotes, statistiques).
- En réalité, les particules se trouvent entourées d'une 'atmosphère ionique' d'épaisseur  $e$ , qui varie avec la force ionique et la vitesse de la particule; donc leur charge réelle est diminuée

$$U = \frac{\epsilon e}{6\pi\mu r}$$

$\epsilon$  : la constante diélectrique du milieu

$e$  : est toujours rapprochée (difficile à calculé)  $\Rightarrow$  il est difficile de tirer des information sur la forme et la charge des particules.

### **ELECTROPHORÈSE LIBRE:**

- Le principe de cette technique est basée sur le déplacement des macromolécules chargés sous l'effet d'un champ électrique, le gradient du champ de pesanteur  $g$  de la sédimentation est remplacé par un gradient électrique les résultats de séparation vont dépendre de la charge.
- Elle est utilisée comme technique d'analyse et de séparation ce qui permet une mesure de la mobilité électrophorétique.
- Cette technique de séparation permet :
  - L'identification des certaines substances qui se trouvent dans un mélange.
  - Utilisée comme technique de séparation pour obtenir des substances.
- On peut distinguer deux types de techniques : sur phase liquide et sur support papier filtre.

### **LES AVANTAGES DE L'ÉLECTROPHORÈSE :**

- L'analyse quantitative d'une solution macromoléculaire permet de mesuré les mobilités des différents constituants, identification et détermination des concentrations des substances.
- La séparation des substances (plus lentes, plus rapides).

### **LES INCONVÉNIENTS DE CET ÉLECTROPHORÈSE.**

- Une technique assez difficile pour maintenir les frontières pour l'observation.
- Le phénomène de diffusion reste important de telles sortes que l'électrophorèse ne peut être applicable que pour les grosses molécules

### **L'ÉLECTROPHORÈSE SUR SUPPORT**

- Pour surmonter les difficultés de la technique précédente on utilise l'électrophorèse sur support soit sur papier, sur lame, ou sur gel.

- La différence entre les deux techniques:
  - Le phénomène de diffusion est éliminé, ce qui permet une bonne observation des substances séparées.
  - La mobilité électrophorétique ne dépend pas de la nature de particule mais de la nature du solvant.
  - Cela produit un autre phénomène appelé électroendosmose.
  - Les supports (les extrémités) trompées dans une solution tampon les protéines négatives migrant vers le pôle positive et l'inverse il va y avoir plusieurs couches, ces couches sont appelés couches de HELMOLTEZ.

## PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MACROMOLÉCULAIRES

### ▪ La spectroscopie d'absorption (ultraviolette et visible):

Méthode utilisée pour calculer la concentration en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \ell C = \epsilon x C$$

### ▪ La spectroscopie d'émission:

L'étude des propriétés d'émission de molécules excitées fournit des informations très intéressantes sur leur structure, et elle a permis de vérifier et de perfectionner les théories quantiques des liaisons interatomiques

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE:

Malgré que son énergie de rayonnement E-M est insuffisante pour faire passer un électron de l'état fondamental à l'état excité; il entre en interaction avec les différents niveaux quantiques de vibration ou de rotation des atomes dans les molécules.

Le spectre infrarouge donne des informations très précises sur la nature des liaisons atomiques, donc des fonctions chimiques présentes dans les molécules.

C'est une technique spectroscopique très utilisée pour identifier les composés et pour en vérifier la pureté.

## LA SPECTROSCOPIE HERTZIENNES:

Utilisant un rayonnement E-M de très faible énergie on plaçant les molécules dans un champ magnétique intense; ce type de spectroscopie a de nombreuses applications dans l'étude de la conformation et des propriétés des macromolécules biologiques et même les membranes.

## RÔLES DES MACROMOLÉCULES BIOLOGIQUES

### 1. Acides nucléiques :

#### ADN :

- Stocker et transmettre l'information génétique.
- Permet l'évolution des espèces.

#### ARN :

- Sert d'intermédiaire de la transmission de l'information génétique.
- Peuvent catalyser des réactions chimiques -servent de cofacteurs pour des enzymes.
- Régulent l'expression génétique.

### 2. Protéines

- Créent et maintiennent une structure (cytosquelette).
- Reconnaissent spécifiquement un ligand pour défendre la cellule (immuno).
- Transportent (hémoglobine, PMb).



- Transforment (enzymes).
- Participent aux mouvements des cellules (myosine).
- Informent et signalent («interrupteurs moléculaires»).