

1- BIOCHIMIE STRUCTURALE

1.1- CONSTITUANTS DE LA MATIÈRE

1.1.3. LES MOLÉCULES ORGANIQUES DE LA MATIÈRE VIVANTE

Définition d'une molécule organique : molécule contenant un squelette carboné (liaison C-C, C-H, ...) autres que le CO₂ et ses dérivés (HCO₃⁻,...).

1. Les interactions chimiques

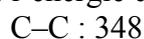
1.1. Énergie de liaison

Pour un corps diatomique AB, l'énergie de la liaison AB est l'énergie qu'il est nécessaire de fournir à une mole de molécules, prises à l'état gazeux, pour les dissocier en leur atome constitutif à l'état gazeux, à une température donnée.



Ex1 : l'énergie de liaison d'une liaison O-H est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une mole de liaisons O-H. Elle vaut 463 kJ.mol⁻¹.

Ex2 : l'énergie de liaison à fournir est d'autant plus forte que le nombre de liaisons est grand :



1.2. Interactions fortes – interactions faibles

| | Interactions fortes | | Interactions faibles | |
|---|---------------------|---|----------------------|------------------------------|
| | Liaison covalente | Liaison ionique | Liaison hydrogène | Interaction de Van der Waals |
| Ordre de grandeur de l'énergie de liaison (kJ·mol ⁻¹) | Quelques centaines | | Quelques dizaines | Moins d'une dizaine |
| Exemple : Énergie de liaison (kJ·mol ⁻¹) | C-C ~ 350 | Na ⁺ Cl ⁻ ~440 | O-H ... O ~ 25 | |

1.3. Notion de polarité

1.3.1. Électronégativité

L'électronégativité est la tendance qu'ont certains atomes à attirer vers eux les électrons mis en jeu dans une liaison covalente.

1.3.2. Molécule polaire

Une molécule dissymétrique est polaire si les atomes qui la constituent possèdent des électronégativités différentes.

Le plus électronégatif attire plus les électrons qui se rapprochent de lui.

La molécule est toujours globalement neutre, mais elle possède deux pôles, l'un positif, l'autre négatif.

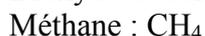
Elle est assimilable à un dipôle électrique.



Les molécules se disposent de manière à éloigner les charges de même signe et à rapprocher les charges de signes opposées.

1.3.3. Molécule apolaire

Une molécule apolaire ou non polaire est une molécule symétrique dont la polarité des liaisons se compensent.



1.4. Nature des liaisons chimiques non covalentes

1.4.1. Liaison ionique

a. Définition

Soit une liaison covalente polarisée. Si la différence d'électronégativités entre les deux atomes est très grande l'élément le moins électronégatif cède un électron à l'élément le plus électronégatif. La liaison est alors appelée liaison ionique.

La liaison ionique est une situation extrême d'une liaison covalente fortement polarisée.

Une liaison ionique est la liaison qui existe deux ions de signes contraires.

Elle dépend du pH et de la force ionique.

b. Caractéristiques

L'énergie de liaison est proche de l'énergie de liaison d'une liaison covalente : de l'ordre d'une centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ainsi que sa longueur.

c. Conséquences

* Liaison ionique intermoléculaire

ADN : polyanion dû aux phosphates

Histones : protéines chargées positivement (lys, arg, his)

Protéines : liaison entre un NH_3^+ et un COO^- de deux chaînes peptidiques.

* Liaison ionique intramoléculaire

Protéines : liaison entre un NH_3^+ et un COO^- d'une même chaîne.

1.4.2. Liaison hydrogène

a. Définition

Une liaison hydrogène résulte de l'association stable entre des molécules de type :

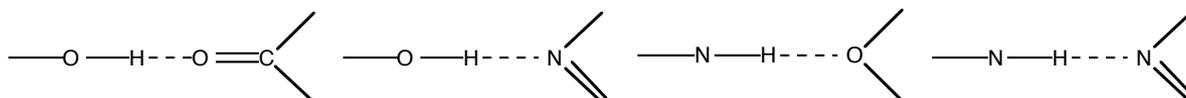


A est un atome électronégatif tel O, N, F, ...

|B est une molécule possédant un atome avec doublets libres (O, N, S, F,...) ou un anion B^-

Les trois atomes mis en jeu dans la liaison H sont alignés.

Donneurs de protons H / accepteurs de protons H



b. Caractéristiques

Énergie de liaison de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Longueur de $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ de l'ordre de 0,25 à 0,3 nm (contre 0,1 nm pour une liaison covalente).

c. Conséquences

* Liaison H intermoléculaire

• Changements d'état :

Le passage de l'état solide à liquide et de liquide à gazeux nécessite la rupture de liaisons H.

• Bonne solubilité :

Les composés susceptibles de se dissoudre doivent pouvoir former des liaisons H avec le solvant. Les alcools, les acides carboxyliques sont hydrophiles.

* Liaison H intramoléculaire

• Diminution de la solubilité :

Les molécules qui se replient sur elles-mêmes ont moins tendance à interagir avec le solvant.

• Conformation spatiale

Les liaisons H intramoléculaires rapprochent des groupements et modifient la structure tridimensionnelle de la molécule (ex : protéines).

1.4.3. Interactions de Van der Waals

a. Définition

Les interactions de Van der Waals, au sens large, regroupent les interactions entre dipôles (permanent ou induit dans le cas des molécules symétriques).

Ce sont des liaisons très faibles qui peuvent être facilement dissociées par la chaleur.

b. Cas particulier : interactions hydrophobes

Ces forces deviennent des forces hydrophobes lorsqu'elles interviennent dans les parties des molécules qui ne sont pas en contact avec l'eau alors que, dans le cas contraire, ce sont les liaisons ioniques, hydrogène ou dues aux dipôles permanents, qui dominent.

Les interactions hydrophobes résultent de l'interaction entre deux molécules \pm insolubles dans l'eau. Ainsi les deux molécules tendent à s'associer en chassant les molécules d'eau.

Les molécules apolaires sont des molécules riches en chaînes hydrocarbonées. Elles sont hydrophobes.

1.5. Importance des liaisons non covalentes dans la matière vivante

1.5.1. Conformation spatiale

a. Exemple des protéines

Liaison hydrogène : stabilisation de la structure secondaire : hélice α et feuillet β

Liaison ionique : entre COO^- et NH_3^+ , liaison des sous-unités entre elles (hémoglobine)

Interaction hydrophobe : au cœur des protéines ou protéines membranaires intrinsèques.

b. Exemple des acides nucléiques

Liaison hydrogène : formation d'un double brin d'ADN par complémentarité des bases (A=T et G \equiv C).

Liaison Van der Waals : dans l'hélice d'ADN les noyaux aromatiques hydrophobes sont empilés l'un sur l'autre et sont stabilisés par des interactions hydrophobes (phénomène de stacking).

Liaison ionique : l'ADN est un polyanion (phosphate) qui est neutralisée par des protéines basiques ou des cations (Mg^{2+}).

1.5.2. Stabilisation d'agrégats moléculaires

Ex1 : cas des phospholipides avec tête polaire et queue hydrophobe.

Monocouche : micelle

Bicouche : vésicule

Ex2 : Cas des protéines globulaires : surface hydrophile, cœur hydrophobe.

1.5.3. Activité biologique

Les liaisons non covalentes permettent la réalisation de réactions réversibles.

a. Catalyse enzymatique

Enzyme : catalyseur biologique qui augmente la vitesse de réaction et qui n'est pas consommée au cours de la réaction. Le site catalytique est constitué par une cavité de géométrie particulière comme celle d'un *moule* qui va permettre la fixation de substrats de géométrie spécifique.

Liaisons H

Liaison ioniques

Liaisons de Van der Waals

b. Reconnaissance antigène-anticorps

Liaisons H

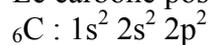
Liaison ioniques

Liaisons de Van der Waals

2. Structure chimique des molécules organiques

2.1. Carbone substitué

Le carbone possède 6 électrons.



Il possède 4 électrons sur la couche de valence donc il est tétravalent : CH_4

Un ou plusieurs hydrogènes peuvent être remplacés par un autre atome.

2.2. Groupement hydroxyle (-OH) et fonction alcool (R-OH)

R-OH (R : radical)

Trois classes d'alcool

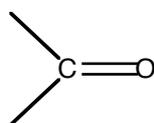
Alcool primaire : $-\text{CH}_2\text{OH}$

Alcool secondaire : $-\text{CHOH}-$

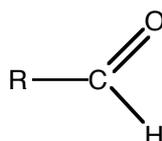
Alcool tertiaire : $-\text{C}(\text{OH})=$

2.3. Groupement carbonyle et fonctions aldéhyde, cétone et acide carboxylique

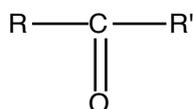
2.3.1. Groupement carbonyle



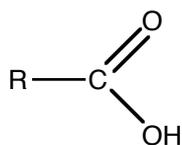
2.3.2. Fonction aldéhyde



2.3.3. Fonction cétone



2.3.4. Fonction acide carboxylique et ses dérivés



Fonction ester : radical à la place de l'hydroxyle

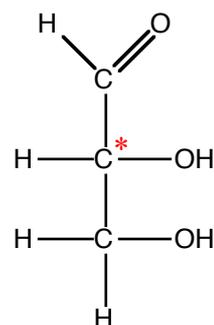
Fonction amide : fonction amine à la place de l'hydroxyle.

3. Stéréo-isomérisation des molécules organiques

3.1. Carbone asymétrique

Carbone dont chaque substituant est de nature différente.

Ex : glycéraldéhyde

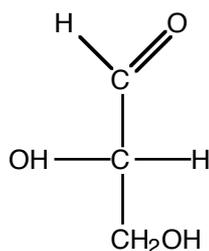


3.2. Énantiomères

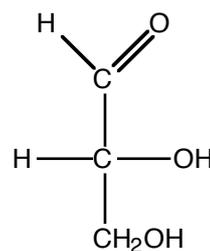
= stéréo-isomère

= isomère optique

Les énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables.



L-glycéraldéhyde



D-glycéraldéhyde

Quand un mélange contient autant de chaque énantiomère, on parle de mélange racémique.

4. Classification et rôle des molécules organiques

4.1. Les glucides

4.1.1. Composition élémentaire

C, H, O

4.1.2. Fonctions chimiques

Groupe carbonyle : fonctions aldéhyde ou cétone

Groupe hydroxyle : fonction alcool

4.1.3. Isomères de configuration

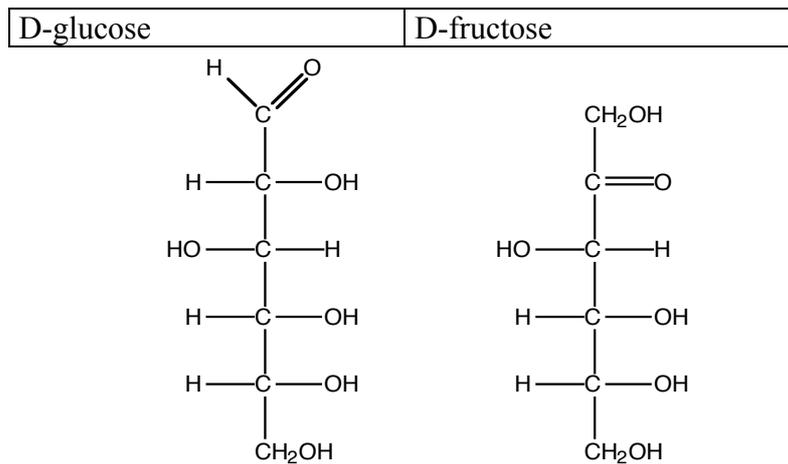
Même formule brute mais formule développée différente.

Aldose : glucide avec fonction aldéhydrique en bout de chaîne (C1)

Cétose : glucide avec fonction cétone à l'intérieur de la chaîne (C2).

| | |
|-------------|--------|
| | |
| $C_2H_3O_2$ | |
| Cétose | Aldose |

4.1.4. Énantiomères de la série D



4.2. Les protéines

4.2.1. Composition élémentaire

Les protéines sont un enchaînement d'acides aminés.

C, H, O, N

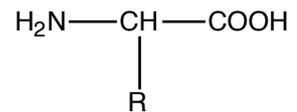
S : aa soufrés

4.2.2. Fonctions chimiques des acides aminés

Fonction acide carboxylique

Fonction amine

Radical de nature différente pour chaque type aa (20)

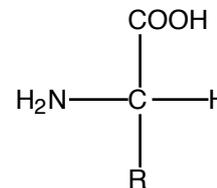


4.2.3. Fonctions chimiques des protéines

Fonction amine à une extrémité

Fonction carboxylique à l'autre extrémité

Fonction amide : liaison peptidique



4.2.4. Énantiomères de la série L

4.3. Les lipides

4.3.1. Composition élémentaire

C, H, O

4.3.2. Fonction chimiques

Chaîne hydrocarbonée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$

Fonction acide carboxylique

4.3.3. Acides gras

a. Saturés

Acide palmitique en C_{16}

Acide stéarique en C_{18}

b. Insaturés

Acide oléique en C_{18} avec double liaison au milieu de la molécule (9)

4.3.4. Glycérolipides

a. Mono, di et tri-glycérides

Molécule de glycérol sur laquelle est estérifiée 1, 2 ou 3 acides gras.

Ex : acide dipalmitiquéstéarique.

b. Phospholipides

Molécule de glycérol sur laquelle est estérifiée 2 acides gras et un phosphate + aminoalcool

Lécithine : phosphatidylcholine.

4.4. Les acides nucléiques

4.4.1. Composition élémentaire des nucléotides

Les acides nucléiques sont un enchaînement de nucléotides
C, H, O, N, P

4.4.2. Acide phosphorique

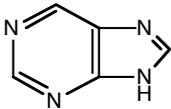
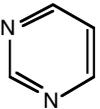


4.4.3. Pentose

Glucide en C5

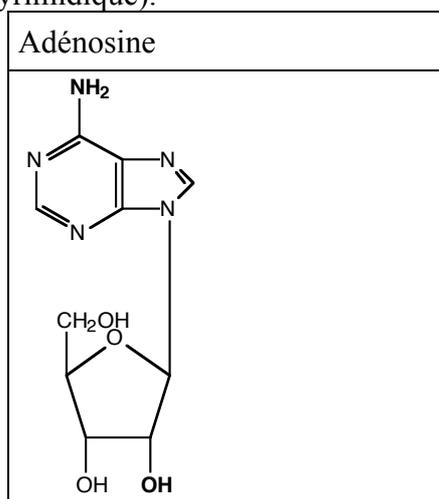
4.4.4. Base azotée

GA (purine) et TUC (pyrimidine)

| Purine | Pyrimidine |
|---|---|
|  |  |

4.4.5. Nucléoside

Ribose + base azotée (purique ou pyrimidique).



4.4.6. Nucléotide

Esters (alcool + acide) phosphoriques de nucléosides
Dessiner l'ATP.

EXERCICES SUR LES MOLÉCULES ORGANIQUES

Q1. Remplir le tableau récapitulant les principales fonctions chimiques rencontrées dans les biomolécules organiques.

| Groupe fonctionnel | Formule générale | Exemple | Remarques | |
|-----------------------|------------------|---------------------|--|--|
| Un alcool | Primaire | Glycérol | Trois classes : primaire, secondaire, tertiaire | |
| | Secondaire | | | |
| | Tertiaire | | | |
| Un carbonyle | Un aldéhyde | Éthanal | Forme un précipité avec la 2,4-DNPH | <ol style="list-style-type: none"> 1. Réactif de Tollens 2. Liqueur de Fehling |
| | Une cétone | Propanone (acétone) | | |
| Un acide carboxylique | | Acide éthanoïque | Donne une solution acide (pH < 7) dans l'eau. Base conjuguée : ion carboxylate : R—COO ⁻ | |
| Une amine | | Éthylamine | Donne une solution basique (pH > 7) dans l'eau. Acide conjugué : ion alkylammonium : R—NH ₃ ⁺ | |
| Un ester | | Ester de glycérol | Ester obtenu par condensation d'un acide carboxylique et d'un alcool Réaction inverse : hydrolyse de l'ester | |
| Un acide aminé | | Glycine | Ce sont les unités structurales des protéines. Il en existe vingt. | |

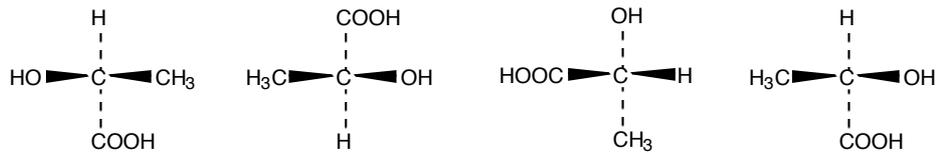
R ou R' représente une chaîne carbonée quelconque (saturée ou non, ramifiée ou non, cyclique ou non)

1. L'acide lactique

Soit l'acide lactique de formule $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$.

Q4. Indiquer si la molécule est chirale ou achirale.

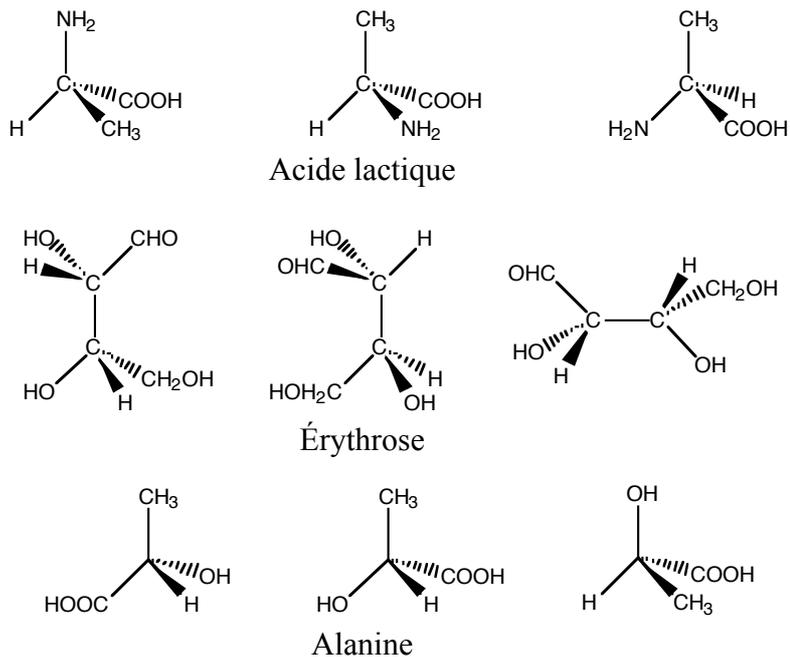
Voici 4 représentations de Fischer de l'acide lactique.



Q5. Indiquer s'il s'agit de l'acide D-lactique ou L-lactique.

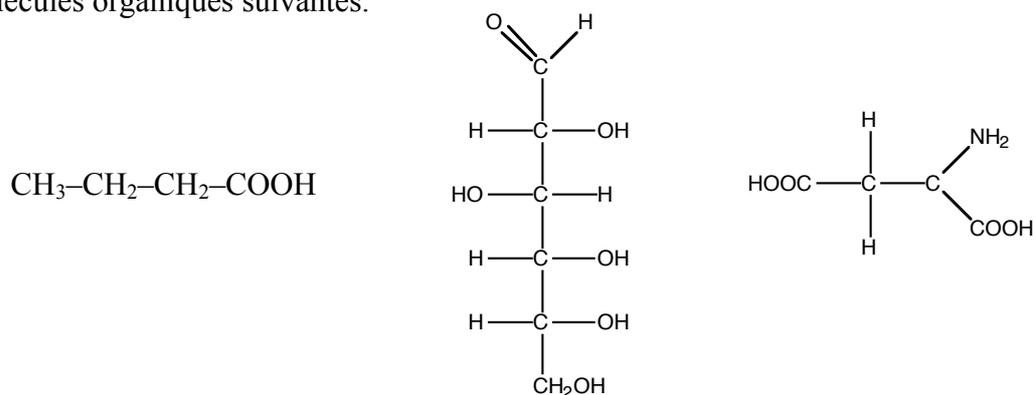
2. Représentation de Fischer

Q6. Représenter les molécules suivantes en projection de Fischer et indiquer la série à laquelle appartient la molécule.



3. Fonctions et classe des molécules organiques

Q7. Entourer et nommer les fonctions que vous reconnaissez et préciser la classe à laquelle appartiennent les molécules organiques suivantes.



4. Formule d'un triglycéride

Q8. Écrire la formule d'un triglycéride issu de l'estérification des trois fonctions alcools d'une molécule de glycérol par :

- une molécule d'acide arachidonique (acide gras saturé en C16)
- une molécule d'acide stéarique (acide gras saturé en C18)
- une molécule d'acide laurique (acide gras saturé en C12).