

Mésoméries, on parle de :

- **Kékulé** molécule avec un mésomère de type cycle avec un enchaînement π –
- **Zwitterion** molécule neutre avec des charges formelles induites par une différence d'électronégativité $N - \pi - \sigma - N$.

Deux types de charges :

- Partielles notés δ . Elle sera toujours inférieure à celle d'un électron.
- Formelle qui correspond à la répartition des électrons.

Rmq : une charge partielle Charge Formelle

Réaction d'oxydo-réduction

Réducteur (par opposition à l'oxydant) atome qui gagne un ou plusieurs électrons.

Degré d'oxydation différence d'électrons autour de l'atome.

Rmq : pour les ions, le degré d'oxydation nombre d'électrons (exemple : Fe^{3+} a un degré d'oxydation d'ordre 3).

La différence d'électronégativité doit être $>0,5$ ($\Delta\chi > 0,5$) pour que l'atome récupère l'électron de l'atome voisin.

Prototrophie réaction acido-basique intra moléculaire.

La dissolution

La dissolution dépend de deux phénomènes :

- La solvatation de l'espèce chimique
- La stabilisation des espèces formées. Le nombre de molécules autour des ions dépend de leur taille et de leur charge.

Les types de catalyseurs

Les catalyseurs sont classés en fonction de la solubilité de ce dernier :

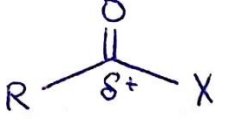
Homogène (soluble)	Hétérogène (non soluble)
--------------------	--------------------------

Composé de coordination molécule qui possèdent comme atome central un cation ou un métal.

Tableau périodique des atomes les plus présent en biologie :


¹ H Hydrogène				
...		... ⁶ C Carbone	⁷ N Azote	⁸ O Oxygène
¹¹ Na Sodium	¹² Mg Magnésium	...	¹⁵ P Phosphore	¹⁶ S Soufre
¹⁹ K Potassium	²⁰ Ca Calcium	...		¹⁷ Cl Chlore

Réactivité des dérivés acides

	<p>Avec X :</p> <p>OH acide carboxylique</p> <p>O-R</p> <p>O-CO-R anhydride d'acyle</p> <p>Cl/... hétéroatome</p> <p>Où R est un arlkyle</p>
---	--

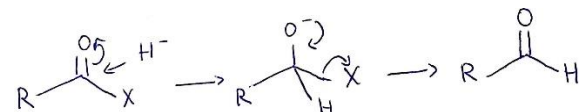
Substitution

La substitution se fait en deux états :

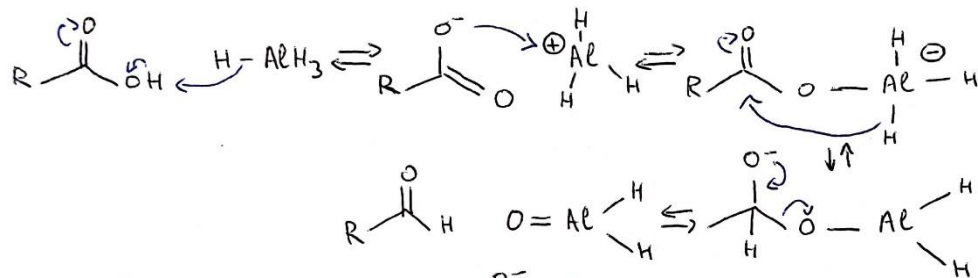
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Addition 2. élimination
---	---

Oxydo-réduction

En présence d'hydrure $NaBH_4$ ou $LiAlH_4$.

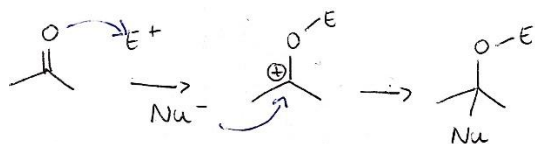


Pour les acides carboxyliques, on a besoin d'utiliser nécessairement du LiAlH_4 pour que le groupement O-R puisse être partant.



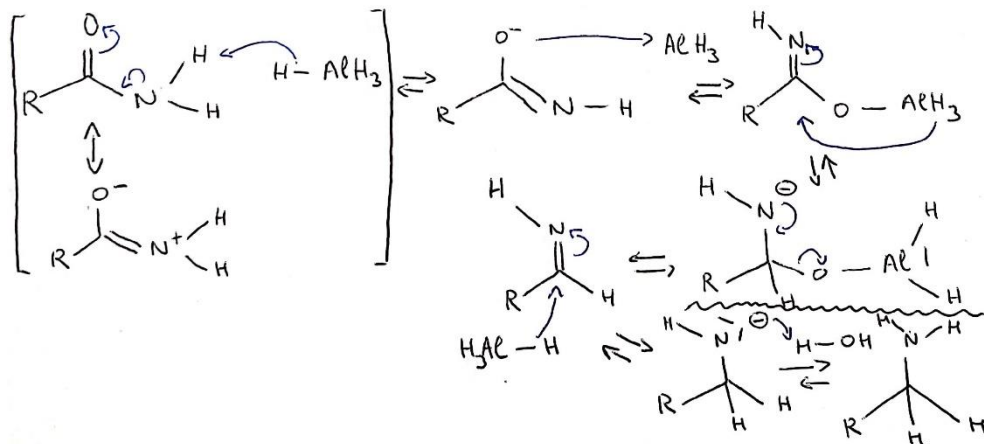
Addition

On a besoin d'une molécule électrophile et d'un nucléophile :

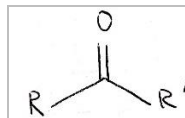


Amide et nitrites

En milieu d'hydrure (AlH_4), on a réduction de l'oxygène.



Réactivité des carbonyles



Aldéhyde et cétones

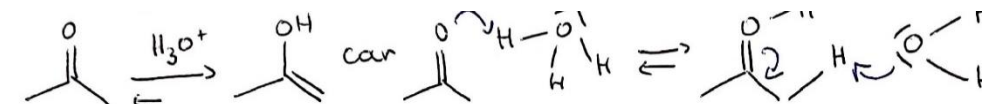
C'est la polarisation de la double liaison par l'oxygène qui rend le carbone nucléophile et ainsi la molécule réactive.

Tautomérie céto-énolique

Les cétones et les aldéhydes sont soumis à des formes de tautomérie.



La configuration peut être renforcée en milieu acide :



Addition

Réduction

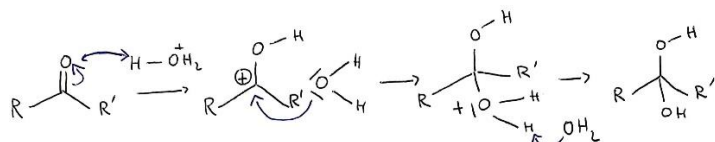
Rappel : La réduction est une addition d'hydrogène.

La réduction se fait en présence d'hydrure (H^-) qui peut être produit par :

Base forte (NaH)	Hydruure métallique (LiAlH_4 , NaBH_4)

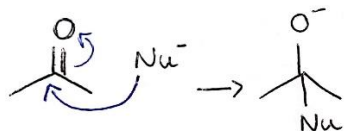
Addition d'alcool (oxydation)

En présence d' H_2O avec une catalyse acide, on a une sur oxydation :



Addition nucléophile

On peut réaliser une addition nucléophile en utilisant un nucléophile fort



Pour les nucléophiles faibles, on a besoin d'utiliser un catalyseur acide. Faudrait utiliser un activateur pour augmenter la polarisation de la double liaison en venant sur l'oxygène.

Catalyse acide ou un métal (Zn^{2+} , Mg^{2+})	En milieu basique

Rmq : si le nucléophile n'est pas suffisamment fort, il faut utiliser une molécule électrophile pour augmenter la polarité de la liaison OC. On évitera l'utilisation de solvant protique qui conduiront à la formation d'un alcool.

Chimie en biologie

pKa des groupements (à connaître par cœur)

Fonction	pKa
Amide	35
Ester	16-17
Alcool II	16-17
Alcool I	15-16
Anhydride d'acyle	16-17
Amine	9-10

Résumé

« Un riche attaque un pauvre » un atome riche en électrons attaque un atome pauvre.

« Un mou c'est-à-dire avec un plus de couches électroniques partira plus difficilement, il sera moins nucléofuge, qu'un atome dur ».

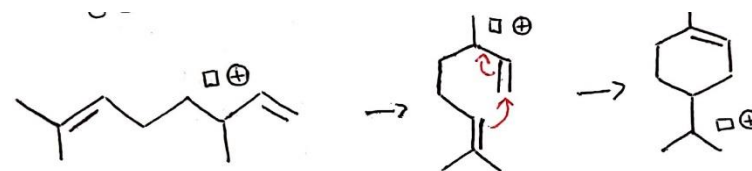
Les mous sont également plus facilement polarisables.

Exemple : le thiol (S) est un bon électrophile mais un mauvais nucléofuge (groupe partant). On le retrouve à pH physiologique à la fois sous la forme S et SH.

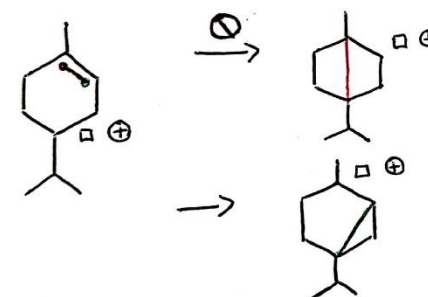
Les terpènes

On part toujours de la forme limite de résonance la plus stable :

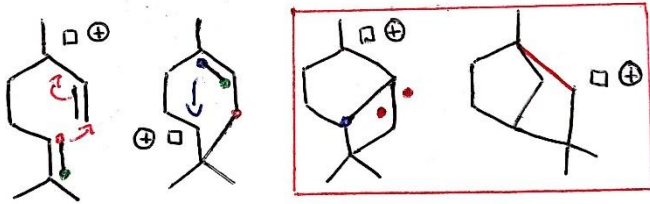
1 - Addition nucléophile intramoléculaire avec un mouvement conjugué des électrons



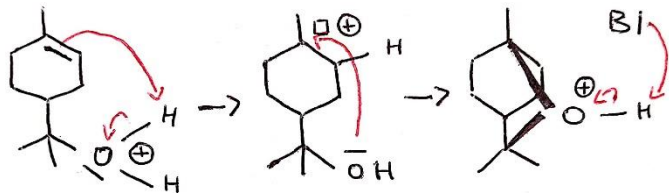
2 - Un grand et un petit cycle (3 et 5) sont préférables à deux cycles à 4 :



4 - Des liaisons C-C peuvent être briser dans le cadre de cycle à 4 atomes :



Exemple de réaction compliquée :

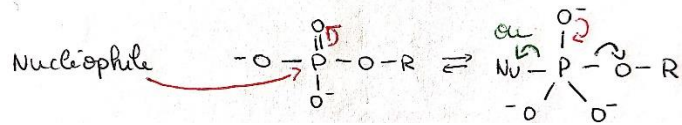


Type de réaction (catalytique ou anabolique)

Si une réaction régénère les produits de départ alors elle est de type catalytique (dégradation).

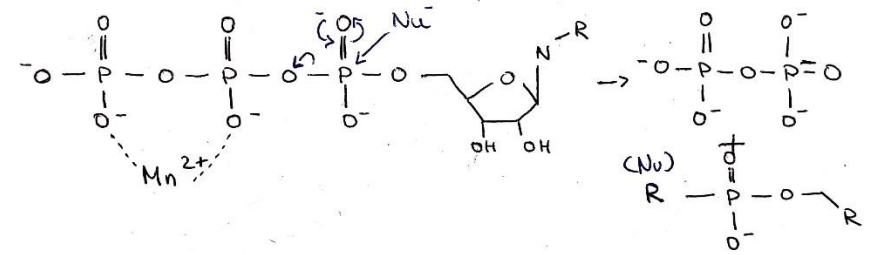
Rendre un groupe nucléofuge

Addition nucléophile sur un groupement phosphate comme ceux de l'ATP.

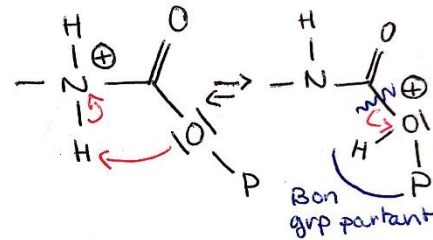


Rendre un groupement mauvais groupe partant en bon groupe partant.

- AMP (Mg^{2+}) permet d'éliminer deux groupements phosphate d'une molécule d'ATP

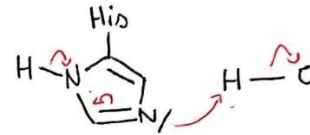


- Autoprotolyse (réaction acido-basique intramoléculaire)



L'histidine molécule acide-base

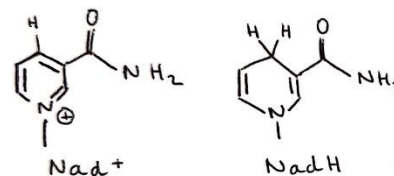
Histidine un acide aminé à la fois base et acide



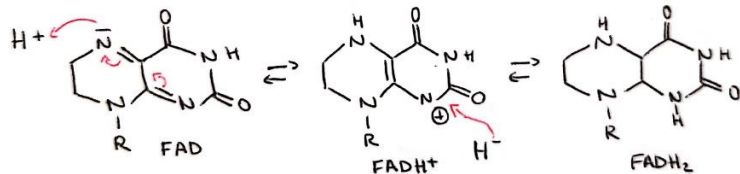
Réaction d'oxydo-réduction

Pour les réactions d'oxydo-réduction en milieu physiologique généralement par l'intermédiaire de :

- NAD⁺



- FAD⁺/FADH₂ par l'ajout de H⁺ et H⁻



Cinétique

Lors d'une réaction avec un intermédiaire réactionnel, c'est l'aspect cinétique qui est dominant.

Notion d'énergie d'activation énergie minimum

On peut accélérer une réaction en augmentant la température ce qui a pour effet de faciliter :

La rencontre entre les molécules	La vitesse de collision et ainsi leur permettre de passer la barrière de l'énergie d'activation
----------------------------------	---

Vitesse de disparition $2A \rightarrow B$

Vitesse	Loi de vitesse
$v = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{2 \times dt}$	$v = k[A]^2$

La vitesse de disparition de A est deux fois plus que celle de B.

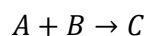
Réaction élémentaire réaction en une seule étape.

Molarité nombre d'entités chimiques (molécules, ions, radicaux) qui participent à une réaction élémentaire.

Ordre partielle nombre de molécule de chaque espèce.

Ordre de réaction évolution de la concentration de l'espèce.

Calcule de la vitesse en fonction de l'



Loi de vitesse	Vitesse	
----------------	---------	--

$v = k[A]$	$v = -\frac{d[A]}{dt}$	$\frac{[A]}{d[A]} = -kdt$
------------	------------------------	---------------------------

Solution de l'équation différentielle : $A = A_0 e^{-kt}$

Rmq : pour tracer le graphique, on peut linéariser en utilisant $\ln(A)$

Demi-temps de vie, c'est $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

Électronégativité entre deux atomes : $||u|| = \delta \times d$

La dissolution

La dissolution est une réaction chimique qui fait intervenir deux phénomènes :

- Dissociation polarité des molécules du solvant.
- Solvation stabilisation des espèces formées nombre de molécules autour des ions. Dispersion taille et de la charge.

La catalyse

Il existe deux types de catalyse en fonction de la solubilité de celui-ci :

Homogène (soluble)	Hétérogène (non soluble)
--------------------	--------------------------

Cinétique passage par des intermédiaires non stable $K(= Q_r)$ faible.

Composé de coordination molécule composé d'un cation central ou d'un métal.